



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Gisele Javornik

**INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS:
AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ESCALA (MILI/MICROCANAIS)
E DO ARRANJO DO FILME FOTOCATALÍTICO E DA FONTE
DE LUZ**

Florianópolis
2018

Gisele Javornik

**INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS:
AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ESCALA (MILI/MICROCANAIS)
E DO ARRANJO DO FILME FOTOCATALÍTICO E DA FONTE
DE LUZ**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coorientador: Prof. Dr. Natan Padoin

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Javornik, Gisele

Intensificação de Processos Fotocatalíticos: Avaliação do Efeito de Escala (Mili/Microcanais) e do Arranjo do Filme Fotocatalítico e da Fonte de Luz / Gisele Javornik ; Orientadora, Cintia Soares ; coorientador, Natan Padoin

108 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

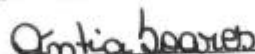
1. Engenharia Química. 2. Dispositivos microfluídicos. 3. escala. 4. fotocatalise. 5. diâmetro interno do reator. I. Soares, Cintia. II. Padoin, Natan. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Intensificação de Processos Fotocatalíticos: avaliação do efeito de escala (mili/microcanais) e do arranjo do filme fotocatalítico e da fonte de luz

por

Gisele Javornik

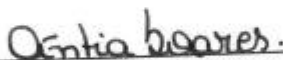
Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, na área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
orientadora

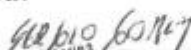


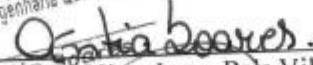
Prof. Dr. Natan Padoin
coorientador

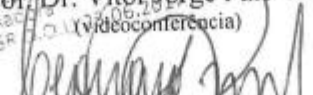


Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
coordenadora

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González


Prof.^a Dr.^a Vitor Jorge Pais Vilar
Coordenador (Videoconferencia)


Dr. Leonardo Paes Rangel

Florianópolis, 02 de julho de 2018.

Dedico esta tese ao meu querido marido Marco, meu filho Guilherme e
minha mãe Sirlei.

AGRADECIMENTOS

Ao longo desses quase 5 anos muitas pessoas passaram pela minha vida e, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para que esta tese fosse concluída. Estas merecem meu carinho e agradecimento. Então, agradeço:

Ao meu anjo da guarda por estar ao meu lado em todos os momentos me protegendo e dando forças para continuar.

À Universidade Federal de Santa Catarina bem como o curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos desta universidade.

À minha orientadora Cíntia Soares e ao meu coorientador Natan Padoin pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo conhecimento a mim repassado e, também, pelo apoio e tempo dedicados. Ambos foram fundamentais para a realização desta tese e para o meu crescimento pessoal.

À professora Regina Moreira por ceder o Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) para que eu pudesse realizar os experimentos e, assim, chegar aos resultados para o desenvolvimento desta tese.

Ao Américo Cruz por realizar as análises de microscopia eletrônica de varredura no LCME.

Aos membros da banca por aceitarem o convite para avaliar este trabalho.

Ao meu marido Marco Di Luccio pela paciência, carinho e amor. Sem ele esta caminhada teria sido bem mais difícil ou, até não teria chegado até aqui.

À minha mãe Sirlei pelas orações.

Ao meu filho Guilherme que, apesar dos seus 8 anos de idade, soube exatamente que palavras usar no momento em que eu mais precisava de consolo.

Aos meus colegas do LEMA Adriéli, Gidiane, Ana Paula, Suélen, Alessandra, Leticya, Daniela, Gabriela e Ricardo pela amizade e companheirismo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

*Nós, seres humanos, estamos na natureza para
auxiliar o progresso dos animais, na mesma
proporção que os anjos estão para nos
auxiliar. Por isso, quem maltrata um animal é
alguém que ainda não aprendeu a amar.
(Chico Xavier)*

RESUMO

Dispositivos microfluídicos são uma tecnologia com aplicações em diversas áreas do conhecimento como química, engenharia e biotecnologia. Estes são utilizados em diversas reações nas quais é necessário um controle preciso de temperatura e tempo e maior taxa de produção. Esses dispositivos têm o potencial de serem altamente eficazes para o uso como reatores fotocatalíticos devido à sua grande razão área/volume e facilidade de interface com luz UV. A principal vantagem dos microrreatores quando comparados a reatores convencionais é a homogeneidade na distribuição da intensidade luminosa no filme do fotocatalisador sólido depositado nas paredes internas. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho de microrreatores irradiados com luz UVA convencional (fluorescente) e UVA-LED. Para tanto, um reator microfluídico com diâmetro equivalente de 133,5 μm foi utilizado. Além disso, avaliou-se o efeito da variação da escala sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos utilizando reatores com três diâmetros internos (600, 1200 e 2300 μm), dois tempos de residência (30 e 60 s) e duas fontes de radiação UVA (A com irradiância de 115 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ e B com irradiância de 44 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$), ambas com 365 nm. Também, uma investigação foi conduzida para se verificar a relação entre a configuração do filme de fotocatalisador e o efeito da escala sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos, tanto experimentalmente quanto teoricamente. Para ambos os casos, o corante azul de metileno foi utilizado como poluente modelo e dióxido de titânio (TiO_2 P25) como fotocatalisador depositado nas paredes internas dos reatores fotocatalíticos. Em relação ao uso de lâmpadas UVA-LED, os resultados demonstraram a viabilidade técnica da utilização destas neste processo. Os resultados mostraram que houve influência do diâmetro do reator na degradação do corante. Para o tempo de residência de 30 s, quanto menor o diâmetro do reator, maior foi a degradação (22, 18 e 6 %, respectivamente, para a lâmpada A). Para a lâmpada B, não houve diferença significativa entre os reatores de 600 e 1200 μm , somente de ambos em relação ao reator de 2300 μm (17, 16 e 8 %). Quando se levou em consideração o tempo de residência de 60 s, os reatores de 600 e 1200 mm de diâmetro interno não apresentaram eficiência de descoloração significativa entre si (32 e 34% respectivamente), somente em relação ao reator com diâmetro interno de 2300 mm (15%), quando a lâmpada A foi considerada. Considerando a lâmpada B, houve diferença significativa entre os três reatores (33, 28 e 14 %, respectivamente). Resultados de simulação computacional mostraram que há uma tendência de aumento da conversão do azul de

metileno na saída do reator à medida que a dimensão do canal é reduzida. Um comportamento idêntico foi observado para a conversão em função da dimensão do reator fotoquímico quando as espessuras de fotocatalisador de 10 μm e 5 μm depositado na parede interna do dispositivo foram consideradas, mesmo quando a velocidade de alimentação foi variada em três níveis distintos. Quando a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada de 0,5 μm para 5 μm houve um aumento da conversão para todos os tempos de residência avaliados (12,5, 25, 50 e 100 s). Entretanto, quando a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada de 5 μm para 10 μm houve uma redução na conversão para todos os tempos de residência, indicando que há uma espessura ótima de filme de fotocatalisador para maximização do desempenho de dispositivos nos quais reações fotocatalíticas são conduzidas. Em relação aos ciclos de deposição (10 e 16 ciclos) de TiO_2 nos reatores observa-se claramente, que para o maior tempo de residência (60 s) a diferença de conversão obtida para os dois procedimentos de deposição do filme de fotocatalisador (10 e 16 ciclos) foi mais pronunciada em relação ao menor tempo de residência (30 s) para os reatores com 600 e 1200 μm . Este comportamento vai ao encontro das observações teóricas obtidas a partir de modelagem computacional. Além disso, é conveniente destacar que os níveis de conversão obtidos experimentalmente estão de acordo com os resultados teóricos.

Palavras-chave: Dispositivos microfluídicos, escala, fotocatalise, diâmetro interno do reator, azul de metileno, UVA, UVA/LED, espessura do filme de fotocatalisador, dióxido de titânio, intensificação de processos, simulação computacional.

ABSTRACT

Microfluidic devices are a technology with applications in several areas of knowledge such as chemistry, engineering and biotechnology. These devices are used in various reactions that require accurate control of temperature and reaction time and higher throughput. They have the potential to be highly effective for use as photocatalytic reactors due to their large area to volume ratio and ease of interfacing with UV light. The main advantage of these devices when compared to conventional reactors is the homogeneity in the light intensity distribution in the film of the solid photocatalyst deposited on the inner walls. In this work, the performance of microreactors irradiated with conventional (fluorescent) and UVA-LED UVA was evaluated. For this purpose, a microfluidic reactor with an equivalent diameter of 133.5 μm was used. In addition, the effect of scale variation on the performance of photochemical reactors was assessed using reactors with 3 internal diameters (600, 1200 and 2300 μm), 2 residence times (30 and 60 s) and two sources of UVA radiation (A with irradiance of 115 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ e B with irradiance of 44 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) both with 365 nm. Also, the relationship between the configuration of the photocatalyst film and the effect of the scale on the performance of photochemical reactors was experimentally and theoretically investigated. For both cases, the methylene blue dye was used as model pollutant and titanium dioxide (TiO_2) as a photocatalyst deposited on the inner walls of photocatalytic reactors. Regarding the use of UVA-LED, the results showed the technical feasibility of using this process. The reactor diameter influenced the degradation of the dye. For the residence time of 30 s, the smaller the reactor diameter, the greater was the degradation (22, 18 and 6%, respectively, for lamp A). Considering the results for lamp B, no significant difference between the reactors with 600 and 1200 μm was evidenced. However, the results of both was different of those obtained with the 2300 μm reactor (17, 16 and 8 %, respectively). When the residence time of 60 s is considered, the reactors with 600 and 1200 μm internal diameter presented no significant difference for decoloring of methylene blue (32% and 34%, respectively). However, the color removal for the 2300 μm reactor (15%) was significantly different from the smaller diameter reactors, when the lamp A was used. Nevertheless, when the lamp B was used for irradiation of the reactors, the color removals of the three reactors were significantly different (33, 28 and 14%, respectively). Computational simulation results showed that there is a tendency to increase the methylene blue conversion at the exit of the reactor as the channel size is reduced. A similar behavior was

observed for the conversion as a function of the size of the photochemical reactor, when the photocatalyst thicknesses of 10 μm and 5 μm deposited on the inner wall of the device were considered, even when the feed rate was varied at three different levels. When the thickness of the photocatalyst film was increased from 0.5 μm to 5 μm , there was an increase in conversion for all residence times evaluated (12.5, 25, 50 and 100 s). However, when the thickness of the photocatalyst film was further increased from 5 μm to 10 μm , a reduction in conversion to all residence times was observed. This behavior suggests there is an optimum thickness of photocatalyst film to maximize the performance of devices in which photocatalytic reactions are carried out. The conversion difference obtained for the two deposition procedures of the photocatalyst film (10 and 16 cycles) was more pronounced for the longer residence time (60 s) when compared to the shorter residence time (30 s). This behavior is in agreement with the theoretical observations obtained from the computational modeling. In addition, it should be noted that the conversion levels obtained experimentally are in accordance with the theoretical results.

Keywords: Microfluidic devices, photocatalysis, scale, internal diameter of reactor, methylene blue, UVA, UVA/LED, photocatalyst film thickness, titanium dioxide, intensification of processes, computational simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações do TiO ₂ na fotocatalise.....	37
Figura 2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.....	39
Figura 3 - Ilustração do aparato experimental.....	46
Figura 4 - Domínio de cálculo bidimensional utilizado nas simulações computacionais.....	52
Figura 5 - Ilustração do chip microfluídico utilizado nos ensaios experimentais para avaliação da fonte de irradiação.....	54
Figura 6 - Lâmpadas UV (a) LED e (b) convencional (fluorescente). ..	55
Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtida em uma seção transversal do reator micro-fotoquímico com diâmetro interno de 600 µm (0,6 mm).....	60
Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 1500 vezes obtidas na superfície interna de seção transversal dos reatores capilares com diâmetro interno de (a) 600 µm, (b) 1200 µm e (c) 2300 µm com 16 ciclos de deposição de TiO ₂	61
Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 1500 vezes obtidas na superfície interna de seção transversal dos reatores capilares com diâmetro interno de (a) 600 µm, (b) 1200 µm e (c) 2300 µm com 10 ciclos de deposição de TiO ₂	61
Figura 10 - Valores de taxa de absorção de fótons obtidos pela análise de actinometria nos sistemas sob estudo (reatores com diâmetros internos de 600 µm, 1200 µm e 2300 µm), considerando duas fontes de irradiação utilizadas (lâmpadas A e B).	64
Figura 11 - Conversão em função do diâmetro do reator e do tempo de residência, medida experimentalmente e obtida numericamente.	65
Figura 12 – Constante de velocidade de reação em função do diâmetro do reator, medida experimentalmente e obtida numericamente.	66

Figura 13 - Conversão em função da dimensão do canal transversal ao escoamento e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de 10 μm depositado na parede interna do reator fotoquímico..... 67

Figura 14 - Conversão em função da dimensão do canal transversal ao escoamento e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de 5 μm depositado na parede interna do reator fotoquímico..... 68

Figura 15 - Variação da conversão em função das dimensões do reator fotoquímico e da velocidade de alimentação (tempo de residência) para duas espessuras de filme de fotocatalisador depositadas na parede interna do canal: 5 μm e 10 μm 69

Figura 16 - Velocidade de reação no filme de fotocatalisador (com espessura de 10 μm) depositado na parede interna do reator fotoquímico em função das dimensões do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência). 70

Figura 17 - Velocidade média de reação no filme de fotocatalisador (com espessura de 5 μm) depositado na parede interna do reator fotoquímico em função das dimensões do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência). 71

Figura 18 - Variação da velocidade média de reação no filme de fotocatalisador (com espessura de 5 μm e 10 μm) depositado na parede interna do reator fotoquímico em função das dimensões do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência). 72

Figura 19 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 100 s. 73

Figura 20 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 50 s. 73

Figura 21 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 25 s. 74

Figura 22 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 12,5 s. 74

- Figura 23 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 50 s..... 76
- Figura 24 - Conversão em função do diâmetro do canal e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de 10 μm depositado na parede interna do reator fotoquímico. 77
- Figura 25 - Conversão em função do diâmetro do canal e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de 5 μm depositado na parede interna do reator fotoquímico. 77
- Figura 26 - Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 100 s..... 78
- Figura 27 - Conversão em função do tempo e do número de ciclos de deposição de fotocatalisador (TiO_2) em reator tubular com diâmetro interno de 600 μm . Tempo de residência de (a) 60 s e (b) 30 s..... 79
- Figura 28 - Conversão em função do tempo e do número de ciclos de deposição de fotocatalisador (TiO_2) em reator tubular com diâmetro interno de 1200 μm . Tempo de residência de (a) 60 s e (b) 30 s..... 79
- Figura 29 - Conversão em função do tempo e do número de ciclos de deposição de fotocatalisador (TiO_2) em reator tubular com diâmetro interno de 2300 μm . Tempo de residência de (a) 60 s e (b) 30 s..... 79
- Figura 30 - Cinética de descoloração (C/C_0) de azul de metileno no chip microfluídico iluminado com lâmpadas UV-LED e convencional. 82

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores das medidas de espessura média do filme de fotocatalisador (TiO_2) depositado na superfície interna dos reatores capilares..... 62
- Tabela 2 - Conversão (%) para os diferentes reatores com as lâmpadas A e B nos tempos de residência de 30 e 60 s após 120 min de experimento (em estado estacionário)..... 63
- Tabela 3 - Relação área/volume dos reatores capilares..... 64

LISTA DE ABREVIACÕES

BC – Banda de condução

BV – Banda de valncia

FDG – fluorodesoxiglicose

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LED – *Light emitting diodes*

LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

POA – Processos Oxidativos Avançados

UV – Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Espessura do filme (m)
ϕ	Módulo de Thiele (adimensional)
φ	Eficiência da degradação fotocatalítica
θ	Rendimento quântico
κ_λ	Coefficiente de absorção em comprimento de onda λ (m^{-1})
λ	Comprimento de onda (nm)
ε	Porosidade do filme (adimensional)
η	Fator de efetividade (adimensional)
ρ	Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
τ	Tempo de residência (s)
$\tilde{\tau}$	Tortuosidade do catalisador (adimensional)
A	Área interna do reator (m^2)
c	Concentração de azul de metileno ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
c_i	Concentração da espécie i ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
c_0	Concentração inicial de azul de metileno ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
D_e	Difusividade efetiva ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
D_i	Coefficiente de difusão molecular da espécie i ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
F	Forças de corpo ($\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$)
h	Altura do reator (m)
I	Matriz identidade (adimensional)
I	Irradiância luminosa ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
I_0	Intensidade de luz incidente ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
I_λ	Irradiância luminosa no comprimento de onda λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)
i	Espécie (adimensional)
$k_{r,AP}$	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem aparente
κ_λ	Absortividade ótica do dióxido de titânio
N_i	Fluxo difusivo da espécie i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
R	Taxa de reação volumétrica ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
s	Coordenadas espaciais (m)
p	Pressão (Pa)
T	Operador transposição (adimensional)
u	Vetor velocidade ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
u_0	Velocidade na entrada do canal de fluxo ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
V	Volume do reator (m^3)
y, x	Coordenadas cartesianas (m)
w	Largura do canal do reator (m)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	29
1.1 OBJETIVOS	32
1.1.1. Objetivo geral	32
1.1.2. Objetivos específicos	32
2. REVISÃO DA LITERATURA	35
2.1 – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)	35
2.2 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	35
2.3 – MICRORREACTORES	40
2.4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
3. MATERIAL E MÉTODOS	45
3.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ESCALA SOBRE O DESEMPENHO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS.....	45
3.2. MODELAGEM COMPUTACIONAL	48
3.2.1. Distribuição de intensidade luminosa.....	48
3.2.2. Transporte de massa no filme de fotocatalisador	49
3.2.3. Escoamento e transporte de massa na fase fluida	51
3.2.4. Procedimento computacional	52
3.3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FONTES DE ILUMINAÇÃO COMPACTAS NA DESCOLORAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM REATOR MICROFLUÍDICO.....	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ESCALA SOBRE O DESEMPENHO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS.....	58
4.1.1. Deposição do filme fotocatalítico	58
4.1.2. Influência do diâmetro interno do reator capilar na eficiência fotocatalítica.....	62
4.1.3. Modelagem computacional.....	65
4.2. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FONTES DE ILUMINAÇÃO COMPACTAS NA DESCOLORIZAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM REATOR MICROFLUÍDICO.....	80
5. CONCLUSÕES	85

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
7. REFERÊNCIAS.....	90

1. INTRODUÇÃO

O aumento da eficiência em processos é um dos objetivos centrais na Engenharia Química. Em outras palavras, busca-se a intensificação de processos produtivos, bem como de processos para controle ambiental, incluindo a redução de impacto pelo uso racional de insumos.

Tal intensificação pode ser conseguida por diversos métodos. Pode-se objetivar, por exemplo, a eficiência energética dos sistemas, com vistas à integração das correntes de energia em uma planta química, de modo a reduzir o consumo energético. Por outro lado, pode-se procurar maximizar taxas de transferência de calor e massa e de reação química, em reatores químicos e equipamentos de separação e mistura, com o intuito de promover o uso racional de materiais (como catalisadores, por exemplo) e aumentar a eficiência de processamento por unidade de volume (densidade de funcionalidade) do equipamento, o que, conseqüentemente, resulta em menor custo de instalação e, geralmente, de operação, e confere flexibilidade ao processo.

Especificamente na área de reatores químicos, tem-se vislumbrado a possibilidade de promover a intensificação do processamento (escoamento reativo associado à transferência de calor e massa) em dispositivos baseados na microtecnologia. Para tanto, tem-se utilizado canais com diâmetro interno na ordem de poucas centenas de micrômetros, denominados microcanais, nos quais tem-se uma maximização da área superficial por unidade de volume, promovendo maior contato entre as espécies químicas e o catalisador, geralmente depositado nas paredes internas. Tem-se, com isso, um aumento da funcionalidade por unidade de volume em tais dispositivos, o que, por conseguinte, tende a resultar em maior eficiência no que tange à velocidade de reação e, portanto, à conversão de reagentes em produtos.

Tal configuração é vantajosa, por exemplo, quando reações com elevada exotermicidade ou endotermicidade são conduzidas, tendo em vista a facilidade para remover ou adicionar calor. De fato, esse cenário permite, inclusive, a extinção, ou ao menos a minimização, de gradientes radiais de temperatura. Além disso, os gradientes radiais de concentração são semelhantemente minimizados. O escoamento reativo em microcanais apresenta, então, características que permitem aproximá-lo razoavelmente ao modelo ideal de *plug flow*, conforme relatos reportados na literatura. Tal cenário é favorável sob diversos aspectos, como, por exemplo, controle de reação, uma vez que a possibilidade de ocorrência de *runaway* térmico é minimizada, e o aumento da seletividade da reação.

Consequentemente, o custo e a complexidade associados à purificação da corrente de produtos são reduzidos.

Diante disso, estudos envolvendo reações catalisadas por sólidos ativados termicamente têm sido reportados na literatura, a exemplo da síntese de Fischer-Tropsch (FT) para a produção de combustíveis a partir de gás de síntese (mistura de CO e H₂), e os resultados promissores evidenciam o grande potencial da tecnologia. Aliás, há que se ressaltar que os estudos envolvendo a reação de síntese de Fischer-Tropsch em reatores de microcanais já saíram da escala laboratorial. Empresas sediadas nos Estados Unidos e no Reino Unido, Velocis e Compact GTL, respectivamente, já disponibilizam reatores modulares baseados na tecnologia de microcanais para a condução da reação de FT em escala industrial. Além disso, diversos estudos teóricos já foram desenvolvidos acerca de reações catalisadas por sólidos ativados termicamente conduzidas em reatores de microcanais, buscando a otimização do processo e o entendimento da fenomenologia envolvida. Entretanto, uma potencial aplicação da tecnologia de microcanais em escoamentos reativos ainda é incipiente e tem despertado o interesse da comunidade científica. Trata-se da condução de reações catalisadas por sólidos semicondutores ativados por fótons (fotocatálise) em dispositivos microfluídicos.

Diferentemente dos processos termoquímicos, os processos fotocatalíticos são conduzidos à temperatura ambiente. Desta forma, a não ser que a fonte de luz dissipe calor no meio reacional, situação tipicamente encontrada em reatores fotocatalíticos convencionais, nos quais a fonte luminosa é imersa no meio reacional, mas não em reatores de microcanais onde a fonte de luz é usualmente posicionada externamente ao dispositivo, não há qualquer gradiente de temperatura no reator. Portanto, microrreatores fotocatalíticos não se valem da vantagem de elevada taxa de transferência de calor encontrada nos equipamentos equivalentes, nos quais reações termoquímicas são conduzidas.

Entretanto, assim como nos reatores baseados na tecnologia de microcanais em que reações catalisadas por sólidos ativados termicamente são conduzidas, microrreatores fotocatalíticos apresentam elevada taxa de transferência de massa, de modo que os gradientes radiais de concentração são minimizados. Além disso, tem-se escoamento próximo à idealidade, com gradientes axiais de concentração minimizados.

Contudo, a principal vantagem dos reatores microfluídicos fotocatalíticos, quando comparados a reatores convencionais, é a homogeneidade na distribuição de intensidade luminosa no filme de

fotocatalisador sólido depositado nas paredes internas. Em tais dispositivos a irradiação do fotocatalisador com fótons originados na fonte de luz externa é uniforme. Além disso, a resistência ao transporte de fótons nesse cenário é minimizada, ou seja, há maior densidade de irradiação por volume do reator.

Microrreatores fotocatalíticos têm potencial para aplicação em diversas áreas, desde a degradação de poluentes à síntese de compostos com alto valor agregado, passando pela utilização como sensores integrados com rápida resposta. Não se vislumbra, *a priori*, a construção de equipamentos capazes de tratar vazões típicas de indústrias de grande porte, mas sim dispositivos modulares e compactos, capazes de atender demandas localizadas diversas.

Independentemente da aplicação, no entanto, há reconhecidamente uma série de aspectos a serem investigados, com rigor científico, de modo a viabilizar a aplicação da tecnologia de reatores de microcanais para a condução de reações fotocatalíticas. Há que se compreender, por exemplo:

1. qual o efeito do diâmetro sobre a intensificação de processos fotocatalíticos em microcanais?
2. qual a relação entre o diâmetro do canal e a velocidade de reação (e, conseqüentemente, a conversão) em microrreatores fotocatalíticos?
3. há diferença significativa quanto à conversão de reagentes em produtos em reatores fotocatalíticos com diâmetro interno micrométrico em relação a dispositivos com diâmetro interno milimétrico (milicanais)?

Além disso, é importante conhecer a importância da espessura do filme de semicondutor (fotocatalisador) depositado nas paredes internas dos microcanais quando diferentes escalas são consideradas. A espessura de fotocatalisador imobilizado no dispositivo é relevante quaisquer sejam as dimensões do canal?

Por fim, há que se avaliar a possibilidade de utilizar fontes de luz alternativas às lâmpadas UV convencionais (vapor de mercúrio e fluorescentes), com vistas à compactação dos equipamentos de modo a efetivamente utilizar a vantagem de redução de espaço com o aumento da funcionalidade por unidade de volume obtida em reatores modulares baseados na tecnologia de microcanais.

Nesta tese procurou-se responder a cada uma dessas questões, valendo-se, para tanto, de métodos experimentais e teóricos. Convém salientar que este estudo está fundamentado em trabalhos prévios

desenvolvidos pelo grupo de pesquisa nos quais se demonstrou experimentalmente a viabilidade da utilização de chips microfluídicos para a intensificação de processos fotocatalíticos, implementou-se um modelo computacional baseado na física fundamental de semicondutores para a avaliação do desempenho de reatores microfluídicos, e avaliou-se computacionalmente configurações de depósitos de fotocatalisador nas paredes de microcanais que maximizam a velocidade de reação, bem como o efeito da molhabilidade das paredes no escoamento que se desenvolve em tais dispositivos. Valendo-se de métodos já implementados e de novos métodos introduzidos aqui, visa-se, assim, oferecer novas contribuições à literatura na área de intensificação de processos fotocatalíticos em reatores microfluídicos que permitam um avanço incremental da tecnologia.

Convém destacar, por fim, que os estudos fundamentais se basearam no corante azul de metileno como espécie química modelo. Tal corante tem sido utilizado extensivamente para a avaliação do desempenho de sistemas fotocatalíticos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Esta tese tem como objetivo geral a investigação experimental e teórica do efeito de escala, associado à configuração do filme de fotocatalisador e da fonte luminosa (UVA e UVA/LED), sobre o desempenho de reatores aplicados à intensificação de processos fotocatalíticos.

1.1.2. Objetivos específicos

Para atender ao que foi explicitado no item 1.1.1, esta tese fundamenta-se nos seguintes objetivos específicos:

- estudar o desempenho de reatores microfotocatalíticos irradiados com luz UV convencional (lâmpada fluorescente) e fonte alternativa (lâmpada UV/LED);
- avaliar o efeito da variação de escala sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos, investigando domínios equivalentes a microcanais e milicanais, tanto experimentalmente quanto teoricamente;

- investigar a relação entre a configuração do filme de fotocatalisador e o efeito de escala sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos, tanto experimentalmente quanto teoricamente;
- realizar análise de actinometria química pelo método de ferrioxalato de potássio a fim de se obter uma comparação efetiva entre os reatores utilizados neste trabalho;
- analisar características do escoamento reativo em microcanais e milicanais, sob o ponto de vista teórico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados aspectos pertinentes referentes ao estado da arte sobre fotocatalise e intensificação de processos fotocatalíticos.

2.1 – Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm obtido grande atenção devido ao aumento das exigências, complexidade e dificuldade no tratamento de efluentes, o que tem sido motivo para a busca de novos métodos visando a remediação desses rejeitos (BRITO e SILVA, 2012). Estes processos se baseiam em um grupo de tecnologias projetadas para remover contaminantes orgânicos de águas e efluentes por oxidação por meio de reações envolvendo o radical hidroxila (ou outros altamente reativos) gerados a partir de diferentes oxidantes como o oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio (ROCHA *et al.*, 2015). Estes processos degradam poluentes orgânicos pela formação de radicais hidroxila (BALCIOGLU *et al.*, 2001; BHATKHANDI *et al.*, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003; GONZE *et al.*, 2003; SARRIA *et al.*, 2004; GARCÍA *et al.*, 2006a), que são altamente reativos e não-seletivos (GOGATE e PANDIT, 2004 a, b; PERA *et al.*, 2004; DEVIPRIYAS e YESODHARAN, 2005; PIGNATELLO *et al.*, 2006; COMNINELLIS *et al.*, 2008; SHANNON *et al.*, 2008) (OLLER, MALATO e PEREZ, 2011). Devido à sua alta reatividade ($E^\circ=2,8$ eV), os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização para compostos como CO₂, água e ácidos minerais (ALBERICI, 1996; JARDIM e NOGUEIRA, 1998).

2.2 – Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é um dos processos oxidativos avançados mais estudados. Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, algumas estão sendo desenvolvidas por companhias japonesas e já começaram a ser industrializadas como: (a) desodorização de ambientes pela utilização de filtros impregnados com TiO₂, sob iluminação; (b) tintas fotocatalíticas para revestimentos antibacterianos e autolimpantes de paredes de centros cirúrgicos; (c) vidros e espelhos antiembaçantes, onde a característica super-hidrofílica do TiO₂ quando iluminado com luz UV é aproveitada. Neste caso a água espalha-se rapidamente formando um filme uniforme sobre a superfície evitando o embaçamento; (d) vidros

autolimpantes para iluminação de túneis, onde a formação de filme de poeira oleosa na superfície dos holofotes pode ser destruída por fotocatalise (FUJISHIMA *et al.*, 2000).

Além dessas aplicações, a fotocatalise tem sido bastante estudada para aplicações na área de saneamento ambiental e energia (Figura 1) (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000 (a); FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000 (b); FUJISHIMA, ZHANG e TRYK, 2008; HASHIMOTO, IRIE e FUJISHIMA, 2005; NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

Observa-se que existe um grande número e variedade de trabalhos que estudam diferentes substratos. A maior dificuldade na comparação dos trabalhos se deve à grande diversidade de configuração dos reatores bem como a intensidade e natureza da fonte de luz utilizada. Dentro deste contexto, não é de surpreender o fato de resultados conflitantes serem frequentemente obtidos.

O processo fotocatalítico heterogêneo pode ser decomposto em cinco etapas independentes:

- 1 – Transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do catalisador;
- 2 – Adsorção de pelo menos um dos reagentes no fotocatalisador;
- 3 – Reação na fase adsorvida;
- 4 – Dessorção dos produtos;
- 5 – Remoção dos produtos da região da interface (HERMANN, 1999).

A reação de fotocatalise ocorre na etapa 3. A única diferença com a catalise convencional é o modo de ativação do catalisador em que a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica. Óxidos metálicos como nanopartículas de TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS e Fe_2O_3 são alguns dos semicondutores mais utilizados neste campo (POULIOS *et al.*, 2003; LIZAMA *et al.*, 2002; SAKTHIVEL *et al.*, 2002; BEHNAJADY, MODIRSHAHLA e FATHI, 2006; DANESHVAR *et al.*, 2004; PANT *et al.*, 2012).

A fotocatalise heterogênea com TiO_2 já tem sido aplicada com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos por apresentar algumas vantagens potenciais sobre os métodos tradicionais. Estas incluem: (1) ampla faixa de compostos orgânicos que podem ser mineralizados; (2) elimina a adição de oxidantes químicos; (3) possibilidade de reuso do catalisador ou uso do catalisador imobilizado; (4) emprego de radiação solar para ativação do catalisador e (5) processo de baixo custo (JARDIM e NOGUEIRA, 1998; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; MARSCHALL e WANG, 2014; HE *et al.*, 2014; SPASIANO *et*

al., 2015; BORGES *et al.*, 2016). Esta técnica vem sendo investigada como uma alternativa ou método complementar para controle de contaminantes do ar (HOFFMANN *et al.*, 1995; MO *et al.*, 2009; HODGSON *et al.*, 2005; ZHAO e YANG, 2003; TOMPKINS *et al.*, 2005) bem como para tratamento de água e águas residuais (SAUER, 2002; LEVINE *et al.*, 2011). A Figura 1 mostra um resumo da aplicação do TiO_2 na fotocatalíse.

Figura 1 - Aplicações do TiO_2 na fotocatalíse.



Fonte: adaptado de NAKATA e FUJISHIMA (2012).

Em geral, o fotocatalisador é um semicondutor que necessita de uma alta fotoatividade para que ocorra uma rápida transferência de elétrons na superfície do catalisador. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador, como tamanho de partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, propriedades e

concentração do catalisador, concentração do contaminante orgânico, pH da solução, temperatura, geometria, presença de ânions, entre outros (SHOURONG *et al.*, 1997; TEIXEIRA e JARDIM 2004).

Processos fotocatalíticos são baseados na geração pares de elétrons/lacuna por irradiação UV. Os elétrons atingem a superfície do catalisador, onde podem gerar intermediários altamente reativos a partir de materiais adsorvidos na superfície (SEERY *et al.*, 2007; LINSEBIGLER, LU e YATES, 1995; RYU *et al.*, 2004). A vantagem dos POAs fotocatalíticos é a operação em condições ambientais. Além disso, o TiO_2 é um material barato, facilmente disponível e as lacunas fotogeradas são altamente reativas (KOLOUCH *et al.*, 2007; HORAKOVA *et al.*, 2009; HORÁKOVÁ *et al.*, 2014).

Um semicondutor, como o TiO_2 , apresenta níveis de energia não contínuos em seu estado normal. Entretanto, quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia do *bandgap*, sofre uma excitação eletrônica resultando na promoção de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o que leva à formação de pares elétrons/lacuna (e^-/h^+). Estas espécies podem se recombinar ou migrar para a superfície do catalisador, onde podem reagir com espécies adsorvidas, dando sequência às reações redox. As lacunas localizadas na banda de valência têm potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semicondutor e do pH. Isto significa que do ponto de vista termodinâmico, praticamente qualquer composto orgânico pode ser oxidado quando exposto a este potencial. Elétrons deslocalizados são responsáveis pela distribuição das cargas negativas que podem migrar para a superfície da partícula, que apresenta potenciais que variam entre 0 e -1,0 V sendo, portanto, bons sítios oxidantes e redutores (ALBERICI, 1996; POULIUS e AETOPOULOU, 1999; TEIXEIRA e JARDIM 2004). Uma representação esquemática da geração do par elétron/lacuna na superfície do semicondutor é apresentada na Figura 2. Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. O processo global pode ser resumido pela Equação 1 (SAUER, 2002):

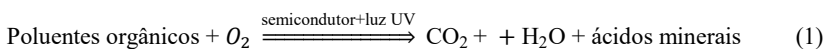
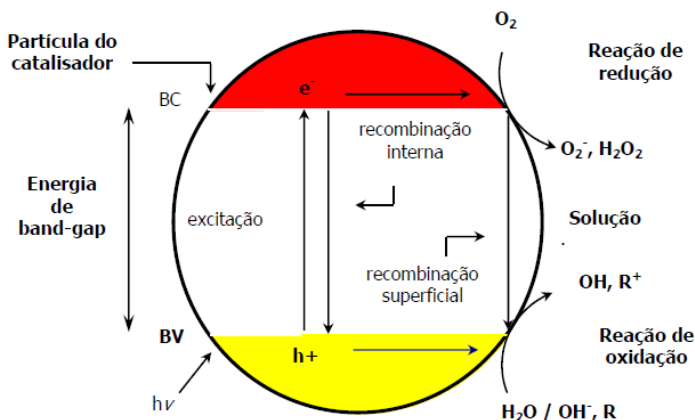


Figura 2 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor.



Fonte: SURI *et al.*, 1993.

Com processos fotocatalíticos utilizando TiO_2 é possível a oxidação de uma vasta gama de compostos orgânicos em compostos como CO_2 e H_2O (CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005; HORÁKOVÁ *et al.*, 2014). O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais comumente utilizado por ser altamente fotoativo, foto estável, biologicamente e quimicamente inerte e relativamente barato. A tecnologia fotocatalítica utilizando o TiO_2 para os processos de tratamento de água é conhecida como método limpo (CHARLES *et al.*, 2011).

O TiO_2 é um sólido cujo ponto de fusão ocorre a $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Possui excelente propriedade de pigmentação, tem boas propriedades dielétricas, alta absorção ultravioleta e alta estabilidade, o que permite que este seja usado em aplicações especiais. Apresenta três fases cristalinas: anatase, rutilo e broquita, sendo que apenas as estruturas anatase e rutilo são produzidas comercialmente (SAUER, 2002).

A energia *bandgap* da fase anatase (3,23 eV, 384 nm) é maior que a forma rutilo (3,02 eV, 411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (LITTER, 1999).

2.3 – Microrreatores

A tecnologia de microrreatores é um campo novo e muito promissor em um curto espaço de tempo nas áreas da química, engenharia de processos e biotecnologia (EHRFELD, HESSEL e LÖWE, 2001). Os microcanais têm sido utilizados como componentes importantes em sistemas microrreatores para operar muitas reações com controle preciso de temperatura e tempo, maior produtividade, etc. (WANG *et al.*, 2002; MIYAZAKI *et al.*, 2001; NAKAMURA *et al.*, 2002). Um microrreator é atrativo para reações catalíticas devido à sua grande relação superfície/volume e controle preciso de temperatura (NAKAMURA *et al.*, 2004).

Atenção crescente tem sido dada à miniaturização da instrumentação analítica, reduzindo assim o consumo de energia, espaço, amostras e reagentes e minimizando a geração de resíduos (GUARDIA e RUZICKA, 1995). A miniaturização de processos químicos utilizando microrreatores baseados em microcanais apresenta vantagens significativas em relação às técnicas convencionais existentes (GEYER, CODÉE e SEEBERGER, 2006). As principais características que se destacam dos microrreatores são a curta distância para difusão molecular, operação mais segura, baixo número de Reynolds, rápida transferência de calor, superfície elevada em relação ao volume, mistura rápida, ocupa pouco espaço, controle preciso das condições de reação e menos desperdício, devido às suas dimensões miniaturizadas o que permite que as reações sejam realizadas de forma mais rápida e controlável (WATTS e WILES, 2007; XU *et al.*, 2005; MELLO e MELLO, 2004; WAGNER e KÖHLER, 2005; EDEL *et al.*, 2002; CHAN, ALIVISATOS e MATHIES, 2005; WANG *et al.*, 2002; TAKAGI *et al.*, 2004). As elevadas áreas interfaciais específicas em microrreatores levam a uma maior transferência de calor e massa nestes dispositivos (ESCANDARLOO *et al.*, 2015; NGE, ROGERS e WOOLLEY, 2013; ARAN, *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013, WIRTH, 2013).

Alguns trabalhos já estudaram o uso de dispositivos microfluídicos como reatores em diferentes aplicações. Kim *et al.* (2008) utilizaram um chip microfluídico de escoamento contínuo modificado por dióxido de titânio para a síntese catalítica de ácido L-pipecolínico a partir de lisina (TAKEI, KITAMORI e KIM, 2005). Shore e Organ (2008) realizaram reações de Diels-Alder em microrreatores tubulares em escoamento contínuo e observaram aumento significativo na velocidade de reação em relação a um reator convencional. Além disso, ao contrário da química de bancada tradicional, para a qual o aumento de escala é um

grande problema, microreatores múltiplos podem ser usados em paralelo para permitir a produção em larga escala (BRIVIO, VERBOOM e REINHOUDT, 2006). A geração de nanoestruturas controladas na parede interna de microcanais (CHEN e LAHANN, 2005) é crucial para o desenvolvimento de microrreatores funcionais, tais como separadores celulares (NAGRATH *et al.*, 2007; KIM, LEE e SUH, 2008), separadores de DNA (KAJI *et al.*, 2004) e microbiossensores (LEE, LIM e KIM, 2006), como a morfologia topográfica específica levará a funcionalidade específica. A utilização de microrreatores para aumento do desempenho de processos fotocatalíticos tem sido observada nas mais diversas áreas de pesquisa, tais como a síntese de compostos químicos, proteção ambiental, estudos biomédicos e farmacêuticos, médicos, etc. (ESKANDARLOO *et al.*, 2015; NGE, ROGERS e WOOLLEY, 2013).

Dispositivos microfluídicos têm o potencial de serem altamente eficazes para uso como reatores fotocatalíticos devido à sua grande área de superfície em relação ao volume e facilidade de interface com luz UV (radiação ultravioleta). Embora a saída de um único dispositivo seja pequena, o rendimento pode ser aumentado por diversos dispositivos ligados em paralelo (LINDSTROM, WOOTTON e ILES, 2007; WOOTTON, FORTT e MELLO, 2002).

Um reator microfluídico fotocatalítico prático deve ter uma grande área de superfície ativa, ser simples e barato de produzir, ainda ser robusto o suficiente para ser usado por longos períodos sem manutenção (LINDSTROM, WOOTTON e ILES, 2007). Há na literatura estudos com o mecanismo das reações fotocatalíticas, como a formação das espécies de oxigênio ativo (OKUDA, TSURUTA e KATAYAMA, 2009), a separação das reações direta e secundária (ODA *et al.*, 2010) e a degradação de vários corantes com diferentes estruturas principais (TSUCHIYA *et al.*, 2012). Além disso, verificou-se que as reações fotocatalíticas prosseguiram rapidamente com alta seletividade combinando fotocatalisador e microrreatores, devido à elevada razão área/volume (KATAYAMA *et al.*, 2014). Abordagens semelhantes em microrreatores fotocatalíticos foram relatadas e mostraram que o tempo de reação se tornou mais curto, e as seletividades para reações específicas foram melhoradas. Durante os últimos anos, esforços consideráveis foram dedicados à integração de nanopartículas de TiO₂ em microssistemas fotocatalíticos, mostrando o aumento da eficiência de fotoreação em comparação com as plataformas convencionais, como reatores de leito fixo (MATSUSHITA *et al.*, 2007; MATSUSHITA *et al.*, 2006; GORGES, MEYER e KREISEL, 2004). Foi também demonstrado que o microrreator é adequado para sínteses fotoquímicas em geral (COYLE e

OELGEMÖLLER, 2008; OELGEMÖLLER, HOFFMANN e SHVYDKIV, 2014; NAKAMURA, YOSHIDA, KUWAHARA e KATAYAMA, 2016, ZHANG *et al.*, 2004; LU, SCHMIDT e JENSEN, 2001; DANIEL e GUTZ, 2007, LEI *et al.*, 2010; WOOTTON, FORTT e MELLO, 2002; LU, SCHMIDT e JENSEN, 2001; TAKEI, KITAMORI e KIM, 2005; GORGES, MEYER e KREISEL, 2004).

Outras nanopartículas também têm sido utilizadas como as de ZnO que possuem uma taxa de transferência de elétrons mais alta e podem ser facilmente preparadas em uma superfície sólida, de modo que são uma alternativa potencial que pode ser integrada em um dispositivo microfluídico. Além disso, nanopartículas de TiO₂ e ZnO podem ser incorporados no mesmo sistema para melhorar ainda mais a eficiência de fotodegradação. Recentemente, He *et al.* (2010) demonstraram que nanopartículas de ZnO poderiam ser produzidas na parede interna dos capilares e, em seguida, revestidas por nanopartículas de TiO₂, apresentando um bom desempenho em fotocatalise (HE *et al.*, 2010).

Outros estudos têm sido realizados utilizando microreatores capilares. O custo dos capilares é muito mais barato do que os chips microfluídicos, portanto eles têm sido amplamente utilizados na fabricação de microreatores. Estes também possuem todas as outras vantagens do microrreator usual (grande área de superfície em relação ao volume e facilidade de interface com luz UV, por exemplo) (WIRTH, 2013).

Quando as reações em reatores de escala capilar são comparadas com as de batelada, pode se observar que oferecem vantagens no rendimento e seletividade em uma diversidade de esquemas de reações, incluindo acoplamento cruzado carbonilativo de aril-halogenetos a aminas secundárias (MILLER *et al.*, 2006), oxidações (MAS *et al.*, 2001), nitrações (ZHANG, STEFANICK e VILLANI, 2004), fluorinações (AMMI, NAGAKI e YOSHIDA, 2013) e hidrogenação (KOBAYASHI *et al.*, 2004).

Basherr e colaboradores (2004) utilizaram um microrreator capilar de vidro (400 µm de diâmetro interno) para a reação de acoplamento Suzuki–Miyaura, que consiste na reação de acoplamento cruzado entre haletos orgânicos ou pseudo-haletos com organoboranas, catalisadas por nanopartículas de paládio. Comer e Organ (2005) estudaram a reação de acoplamento assistida por micro-ondas em um sistema de microfluxo. O projeto de escoamento contínuo consistiu de uma câmara de retenção (aço inoxidável) com três orifícios de entrada conectados a um tubo capilar de vidro simples (1150 µm de diâmetro interno) localizado na câmara de irradiação. A reação contínua em reator

assistido por micro-ondas, de acoplamento de p-*o*-romobenzaldeído com ácido fenilborônico utilizando Pd(PPh₃)₄ como catalisador e KOH como a base, conseguiu rendimentos quantitativos do produto de acoplamento com cerca de 4 min de tempo de residência. Quando a reação foi realizada utilizando Pd(OAc)₂, o catalisador Pd decompôs-se e revestiu a parede capilar com uma película metálica fina, a qual também catalisou a reação de acoplamento. O sistema de microescoamento assistido por micro-ondas também foi aplicado à metátese de fechamento de anel catalisada por rutênio (WIRTH, 2013).

Similarmente, Wester e colaboradores (2009) utilizaram um reator capilar (diâmetro interno 300 µm, comprimento 0,7 m) para a produção de fluorodesoxiglicose ([¹⁸F] FDG) (WESTER *et al.*, 2009). Eles relataram que a reação teve ótimo desempenho a uma temperatura de 105 °C e tempo de residência de 40 s. O grupo subsequentemente conduziu a hidrólise com NaOH para produzir [¹⁸F] FDG com 88% de rendimento radioquímico dentro de um tempo de processamento de 7 min (WIRTH, 2013).

Os microrreatores capilares também têm sido utilizados para imobilização de enzimas para digestão de proteínas usadas no mapeamento de peptídeos e proteômica. Semelhante aos canais microfluídicos em chips, a imobilização enzimática em capilares pode ser classificada em duas categorias com base no local da imobilização. Em primeiro lugar, uma parede ou conjunto de canais de membranas chamados de canais abertos ou capilar tubular aberto e, em segundo lugar, um suporte sólido dentro dos canais tais como monólitos (MA *et al.*, 2007; LOGAN *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2008), sol gel (KATO, KATO e TOYO'OKA, 2003; WU *et al.*, 2004; QU *et al.*, 2004; HUANG *et al.*, 2006; MAI, ZHOU e YAN, 2007), vidro poroso controlado, sílica e esferas de poliestireno (BONNEIL, MERCIER e WALDRON, 2000; SEONG, HEO e CROOKS, 2003). Utilizou-se também capilar de sílica fundida como um suporte para imobilizar proteases em reatores microfluídicos fabricados para uma proteólise eficiente. O custo dos capilares é muito menor do que os chips microfluídicos, portanto eles têm sido amplamente utilizados na fabricação de microrreatores (WIRTH, 2013).

Na área de fotocatalise há relatos da utilização de microrreatores capilares como estudo cinético da reação de oxidação fotocatalítica gás-líquido de tiofenol em dissulfureto de fenilo (SU, HESSEL e NOËL, 2015), oxidação do ácido salicílico utilizando microrreator capilar com TiO₂ impregnado na parede interna (HURTADO *et al.*, 2016), degradação fotocatalítica do corante têxtil remazol black 5 (RB5) utilizando

microrreator capilar com microesferas porosas de TiO_2 e ouro impregnadas em sua parede interna (HAMALOGLU, SAG e TUNCEL, 2017). Porém, nenhum deles relata a influência da escala do microrreator na degradação de poluentes líquidos.

2.4 – Considerações finais

Na revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, procurou-se relatar alguns aspectos principais sobre os processos oxidativos avançados para o tratamento de poluentes líquidos, com ênfase na fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador.

Outro assunto tratado foi a utilização de microrreatores ou reatores em escala capilar. Suas vantagens foram descritas principalmente em relação à sua grande razão superfície/volume e controle preciso de temperatura. Estes podem ser utilizados em processos fotocatalíticos aumentando o desempenho e reduzindo o tempo da reação.

Neste trabalho será abordada a influência da escala de reatores capilares em micro e macro escala na degradação de poluentes líquidos utilizando o corante azul de metileno com poluente modelo.

Outro aspecto abordado neste trabalho é a utilização de fonte de iluminação compacta (UVA–LED) aliada à fotocatalise na descolorização do corante azul de metileno em reator microfluídico.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ESCALA SOBRE O DESEMPENHO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS

Três reatores capilares com diâmetros internos de (600, 1200 e 2300) μm , com 19 cm de comprimento e construídos em vidro borossilicato, foram utilizados nos experimentos. Tais dispositivos possuem volume total de $(5,37 \times 10^{-8}, 2,15 \times 10^{-7}$ e $7,89 \times 10^{-7}) \text{ m}^3$ e razão área/volume de (6677, 3343 e 1749) $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, respectivamente.

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2 , Aeroxide[®] P25, Evonik[®]) foram utilizadas como fotocatalisador. A imobilização das nanopartículas foi conduzida camada a camada. Escolheu-se uma suspensão aquosa com concentração de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 em pH 7,5. Cada ciclo de deposição foi acompanhado por tratamento térmico. A suspensão aquosa foi agitada e injetada em uma das portas dos reatores tubulares por meio de uma micropipeta até o preenchimento completo do canal. O excesso de suspensão foi removido com um jato de ar e o reator foi aquecido a 180 – 200 °C por 60 min. Após o aquecimento, o dispositivo foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido 10 e 16 ciclos. Por fim, os reatores foram aquecidos a 450 °C por 5 min em uma mufla. Este procedimento teve como base um trabalho anterior do grupo de pesquisa (PADOIN e SOARES, 2017) que mostra a correlação da espessura ótima do filme de TiO_2 imobilizado em sistemas de reação fotocatalítica.

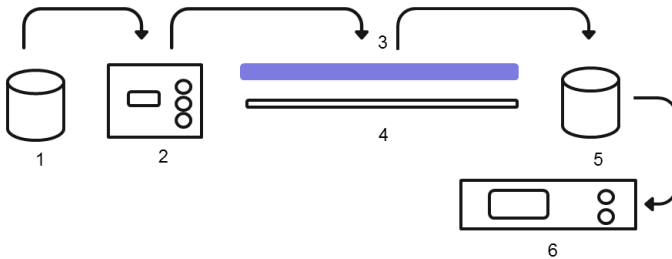
Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O desempenho dos reatores capilares foi avaliado medindo a redução da concentração do corante azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich[®]) em solução aquosa de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para tanto, os reatores foram conectados a uma mangueira flexível e uma bomba peristáltica (Minipuls 3 Peristaltic Pump, Gilson[®]) foi usada para controlar o fluxo contínuo de fluido da solução poluente. Dois tempos de residência foram utilizados nos ensaios cinéticos: 30 e 60 s. Amostras foram retiradas na corrente de saída a cada 15 min. A concentração do azul de metileno das amostras foi determinada por espectroscopia ótica a 665 nm (UV-VIS-NIR DR 5000, HACH[®]).

Dois esquemas de iluminação com luz UV convencional foram avaliados: i) lâmpada UVA convencional A (irradiância de $115 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$); ii) lâmpada UVA convencional B (irradiância de $44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), ambas com

pico de comprimento de onda em 365 nm. Em ambos os casos, as lâmpadas foram posicionadas a uma distância de 2 cm acima dos reatores (Figura 3). Mínima dispersão de luz foi assegurada nos ensaios.

Figura 3 - Ilustração do aparato experimental.



Legenda: 1 – recipiente de entrada do corante; 2 – bomba peristáltica; 3 – lâmpadas UVA (A e B); 4 – reator fotocatalítico; 5 – recipiente de saída do corante; 6 – espectrofotômetro.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Inicialmente, a solução de azul de metileno foi deixada fluir através dos reatores na ausência total de luz, para a investigação do efeito de adsorção de moléculas de corante na superfície do fotocatalisador. Após a concentração de equilíbrio ser alcançada, ou seja, quando não se observou variação significativa da concentração na saída, a lâmpada foi acesa e as amostras foram retiradas na saída dos reatores.

Ao final de cada ensaio, o dispositivo foi lavado com água destilada, seguido de recirculação de uma solução de H_2O_2 0,1% com iluminação UV durante 1 h. Em seguida, o sistema foi enxaguado com água destilada e preparado para o próximo ensaio. A velocidade de reação catalítica não foi alterada por este procedimento (VEZZOLI, MARTENS e BELL, 2011).

A eficiência da degradação fotocatalítica (φ) foi calculada de acordo com a Equação (2):

$$\varphi = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100, \quad (2)$$

sendo c_0 a concentração da solução de azul de metileno na entrada do reator e c a concentração na saída do dispositivo.

Os resultados encontrados foram analisados estatisticamente utilizando o software Statística 7.0, considerando nível de confiança de 95%.

Além disso, a influência da fotólise no processo foi investigada pela repetição dos ensaios experimentais em um reator sem qualquer catalisador imobilizado sobre suas paredes internas.

Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A superfície interna dos reatores foi caracterizada com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, a fim de avaliar a quantidade de dióxido de titânio impregnado.

A intensidade da luz incidente na superfície dos reatores tubulares foi determinada por actinometria de ferrioxalato de potássio (MUROV, CARMICHAEL e HUG, 1993). Com este método é possível obter a intensidade do fluxo de radiação, no qual Fe^{+3} é transformado em Fe^{+2} de acordo com a seguinte equação:



A quantidade de Fe^{2+} produzida é medida espectrofotometricamente pela complexação de Fe^{2+} com o indicador 1-10 fenantrolina a 510 nm. O Fe^{3+} forma apenas um fraco complexo com o indicador, este complexo é transparente a 510 nm. Os reagentes utilizados foram:

- Sulfato férrico ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Nuclear);
- Oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) (Nuclear);
- 1-10 Fenantrolina (Nuclear);
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (Vetec);
- Acetado de sódio ($\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Nuclear).

Para os ensaios de actinometria as seguintes soluções foram preparadas, com reagentes de pureza analítica:

- 1) solução de 1-10 fenantrolina: 0,2% em massa de 1-10 fenantrolina em água;
- 2) solução tampão: 82 g de $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PA, 10 mL de H_2SO_4 , complementando com água destilada para 1 L;

- 3) solução 0,2 mol L⁻¹ de Fe₂(SO₄)₃: 100 g de Fe₂SO₄.nH₂O (aproximadamente 80% de Fe₂(SO₄)₃), 55 mL de H₂SO₄ concentrado, completando para 1 L com água destilada;
- 4) solução de K₂C₂O₄: 201,6 g de K₂C₂O₄ PA, completando para 1 L de água destilada.

Para a reação no reator contínuo foram utilizados 375 mL de solução actinométrica, que foi preparada adicionando-se 187,5 mL de solução 1,2 mol·L⁻¹ de K₂C₂O₄ com outros 187,5 mL de solução 0,2 mol·L⁻¹ de Fe₂(SO₄)₃. Esta solução foi então inserida no reator fotocatalítico, mantido em movimento circular uniforme durante o período de reação, com uso de uma bomba peristáltica. Quando o reator ficou completamente cheio, a lâmpada foi ligada.

Para cada medida espectrofotométrica obtém-se medidas de absorbância em um tempo determinado experimentalmente. A intensidade de luz é calculada com a seguinte equação:

$$I = \frac{a \cdot V_2 \cdot V_3}{\epsilon_c \cdot \theta_{rq} \cdot d \cdot t \cdot V_1}, \text{ Einstein/min} \quad (4)$$

sendo:

a, absorbância ($\lambda = 510$ nm) da solução actinométrica irradiada;

d, largura da cubeta utilizada para a medida de absorbância (A);

ϵ_c , coeficiente de extinção do complexo de ferro 1-10 fenantrolina para 510 nm ($\sim 1,11 \times 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹);

θ_{rq} , rendimento quântico da produção de ferro para o comprimento de onda da luz utilizada;

*V*₁, volume para análise (mL) da solução actinométrica irradiada;

*V*₂, volume total (L) da solução actinométrica irradiada;

*V*₃, volume (mL) do balão volumétrico utilizado para a diluição da alíquota irradiada;

t, tempo (min).

3.2. MODELAGEM COMPUTACIONAL

3.2.1. Distribuição de intensidade luminosa

Assumindo que apenas o mecanismo de absorção da luz é relevante em filmes de fotocatalisadores imobilizados em reatores fotocatalíticos, a distribuição de intensidade luminosa pode ser modelada

por meio da lei de Beer-Lambert, expressa pela Equação (5) (BOYJOO, ANG e PAREEK, 2013; SU *et al.*, 2014; VISAN *et al.*, 2014; PADOIN e SOARES, 2017):

$$\frac{dI_{\lambda}(s)}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda}(s), \quad (5)$$

onde I_{λ} representa a irradiância luminosa em comprimento de onda λ , s as coordenadas espaciais e κ_{λ} a absortividade ótica do dióxido de titânio em um determinado comprimento de onda.

Na superfície do filme de fotocatalisador exposta à iluminação, utilizou-se a condição de contorno representada pela Equação (6):

$$I_{\lambda,s} = I_{\lambda,0} \quad (6)$$

Nas demais fronteiras, condições de contorno de fluxo nulo foram especificadas.

3.2.2. Transporte de massa no filme de fotocatalisador

O transporte da espécie química i (espécie modelo – azul de metileno) no interior do filme de fotocatalisador depositado na parede do reator fotoquímico foi modelado de acordo com a Equação (7), assumindo estado estacionário (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$\nabla \cdot \mathbf{N}_i = R_i \quad (7)$$

sendo \mathbf{N}_i o fluxo difusivo da espécie i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) e R_i a taxa de reação volumétrica da espécie i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

Em particular, o fluxo difusivo (\mathbf{N}_i) foi modelado pela primeira lei de Fick, considerando concentração diluída, conforme a Equação (8) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$\mathbf{N}_i = -D_e \nabla c_i \quad (8)$$

Convém destacar que uma difusividade efetiva foi considerada nos cálculos, ou seja, a difusividade do azul de metileno foi corrigida no interior do filme de fotocatalisador levando em consideração a porosidade

e a tortuosidade do material, de acordo com a Equação (9) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$D_e = \frac{D_i \varepsilon}{\tilde{\tau}} \quad (9)$$

sendo D_i o coeficiente de difusão molecular da espécie i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), ε a porosidade do filme (adimensional) e $\tilde{\tau}$ a tortuosidade do catalisador (adimensional).

Além disso, a velocidade de reação volumétrica no interior do filme de fotocatalisador imobilizado na parede do reator fotoquímico foi modelada de acordo com a Equação (10):

$$R_i = -\eta k_{r,ap} c_i I_\lambda^Y (1 - \varepsilon) \quad (10)$$

sendo η o fator de efetividade (adimensional), $k_{r,AP}$ a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem aparente, C_i a concentração da espécie i , I_λ a irradiância luminosa no comprimento de onda λ e ε a porosidade do filme (adimensional).

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem aparente foi obtida da literatura (VISAN *et al.*, 2014) ($k_{r,ap} = 0,222 \text{ s}^{-1}$), considerando o modelo cinético derivado da física fundamental de semicondutores proposto por Nielsen *et al.* (2012).

A velocidade de reação no interior do filme de fotocatalisador foi corrigida pelo do fator de efetividade representado pela Equação (11):

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}, \quad (11)$$

sendo o módulo de Thiele (ϕ) calculado de acordo com a Equação (12):

$$\phi = (\delta - y) \sqrt{\frac{k_{r,ap} I_{\lambda,0}^Y}{D_e}} \quad (12)$$

Nas Equações (8) e (10), o coeficiente γ assumiu valor unitário, conforme recomendação de Visan *et al.* (2014). Além disso, a difusividade efetiva (D_e) foi definida como $6,15 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, de acordo com a Equação (7), sendo $D_i = 4,1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (MILOZIC *et al.*, 2014),

$\varepsilon = 0,45$ (VISAN *et al.*, 2014) e $\tilde{\tau} = 3,0$ (OULD-MAME, ZAHRAA e BOUCHY, 2000).

Na superfície do filme de fotocatalisador, exposta ao fluido escoando no canal com concentração c_i , uma condição de contorno de continuidade de fluxo foi imposta. Nas demais fronteiras, assumiu-se fluxo nulo para a espécie química i .

3.2.3. Escoamento e transporte de massa na fase fluida

O escoamento da solução de azul de metileno (espécie química i) foi descrito pelas equações de Navier-Stokes (Equação 13) e da conservação da massa (Equação 14) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u}) + (\nabla\mathbf{u})^T] + \mathbf{F} \quad (13)$$

$$\rho\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (14)$$

Na entrada do canal, a velocidade do fluido foi especificada de acordo com a Equação (15):

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \quad (15)$$

Por outro lado, na saída do canal especificou-se condição de contorno de pressão (manométrica) nula, conforme a Equação (16):

$$p = 0 \quad (16)$$

Além disso, o transporte da espécie química i por advecção e difusão na fase fluida foi modelado pela da Equação (17) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$\nabla \cdot (-D_i\nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = 0 \quad (17)$$

Na entrada do canal especificou-se um valor constante para a concentração da espécie química i , enquanto que na saída do canal e no plano de simetria o fluxo da espécie química foi definido como nulo.

3.2.4. Procedimento computacional

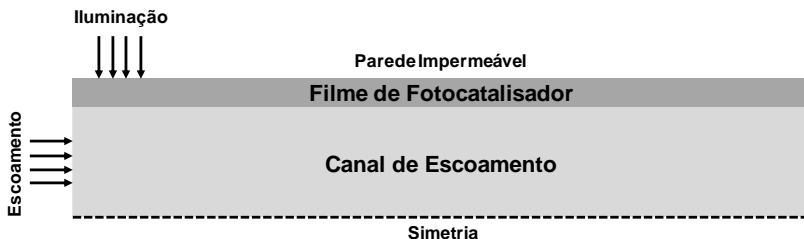
O escoamento reativo no reator fotoquímico foi simulado por meio do software de elementos finitos COMSOL® Multiphysics (COMSOL® Inc., Burlington, MA), versão 5.2a.

Avaliou-se inicialmente a adequação do modelo computacional aos dados obtidos experimentalmente. Para tanto, construiu-se domínios com as mesmas dimensões dos reatores analisados em laboratório. Além disso, as mesmas condições operacionais utilizadas nos experimentos foram consideradas nas simulações computacionais.

Neste estudo, considerou-se uma intensidade média de irradiação no filme de fotocatalisador depositado nas paredes internas dos canais. Tal intensidade média foi obtida a partir de simulações preliminares, nas quais se avaliou a distribuição da intensidade luminosa na parede de vidro do dispositivo e no filme de fotocatalisador, considerando como condição de contorno a medida experimental de irradiância. Após a obtenção dos perfis de intensidade luminosa no filme de TiO_2 , determinou-se, então os valores médios a serem utilizados nos cálculos.

Na sequência, avaliou-se o efeito do diâmetro do canal e da espessura de filme de fotocatalisador depositada na parede interna do reator sobre o desempenho da reação de descoloração fotocatalítica do azul de metileno. Um domínio computacional 2D (planar/axissimétrico) foi construído, conforme ilustrado na Figura 4, considerando tanto o canal de escoamento quanto o filme de fotocatalisador imobilizado na parede.

Figura 4 - Domínio de cálculo bidimensional utilizado nas simulações computacionais.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Duas espessuras foram consideradas para o filme de fotocatalisador depositado na parede do fotorreator: 5 μm e 10 μm . A espessura (dimensão transversal ao escoamento) do canal foi variada em (20, 30, 40, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 750 e 1000) μm . Solução

de azul de metileno com concentração constante foi alimentada na entrada no canal. A velocidade de alimentação foi variada de modo a se obter diferentes tempos de residência. Na saída do canal adotou-se pressão manométrica nula, ou seja, considerou-se que o fluido escoava para o ambiente mantido à pressão de 1 atm.

Assumiu-se que a parede na qual o filme de fotocatalisador estava depositado era impermeável e exposta a iluminação homogênea e constante com comprimento de onda de 365 nm. Na interface entre o filme de fotocatalisador e o fluido assumiu-se continuidade de fluxo material. Além disso, assumiu-se simetria na parede oposta ao filme de fotocatalisador. Portanto, convém destacar que a espessura imposta ao canal, ou seja, a área de seção transversal considerada consiste na metade daquela correspondente a um canal real equivalente ao modelo computacional avaliado neste trabalho. Por fim, destaca-se que foi atribuído um comprimento de 10 mm ao sistema (filme de fotocatalisador + canal de escoamento) em todas as simulações. O domínio computacional foi discretizado com elementos triangulares, resultando em uma malha não-estruturada.

O sistema de equações acopladas foi resolvido em estado estacionário por meio do solver direto MUMPS. Como critério de convergência adotou-se um erro relativo inferior a 10^{-6} .

3.3. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FONTES DE ILUMINAÇÃO COMPACTAS NA DESCOLORAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM REATOR MICROFLUÍDICO

Nesta investigação adotou-se essencialmente uma versão adaptada do procedimento experimental descrito no item 3.1. Um chip microfluídico (Micronit[®] Microfluidics BV, Enschede, Holanda) construído em vidro borossilicato por meio da técnica *powder blasting* foi utilizado nos experimentos. Tal dispositivo possui volume total médio de 13 μL , razão área/volume de $\sim 3,5 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ e diâmetro hidráulico de $\sim 133,5 \text{ }\mu\text{m}$ ($\sim 78 \text{ cm}$ de comprimento) (Figura 5).

Figura 5 - Ilustração do chip microfluídico utilizado nos ensaios experimentais para avaliação da fonte de irradiação.



Fonte: Micronit Microfluidics BV (Enschede, Holanda).

Para permitir o escoamento através do microcanal, conectores 1/32" de Ultem[®] (Labsmith[®], Livermore, CA, Estados Unidos) foram cuidadosamente fixados em cada uma das portas do dispositivo microfluídico. Acessórios em PEEK[®] permitiram o estabelecimento de uma interface livre de vazamentos entre os conectores e a tubulação com diâmetros externo e interno de 1/32" e 250 μm , respectivamente. Além disso, um plug em PEEK[®] foi fixado em um dos conectores, permitindo uma configuração com uma única entrada e uma única saída.

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂, Aeroxide[®] P25, Evonik[®]) foram utilizadas como fotocatalisador. A imobilização das nanopartículas foi conduzida camada a camada. Escoou-se uma suspensão aquosa com concentração de 1 g·L⁻¹ de TiO₂ em pH 7,5. Cada ciclo de deposição foi acompanhado por tratamento térmico. A suspensão aquosa foi agitada e injetada em uma das portas do dispositivo microfluídico por meio de uma micropipeta até o preenchimento completo do canal. O excesso foi removido e o chip foi aquecido a 450 °C por 5 min utilizando um secador Hotwind System, Leister[®], Suíça. Após o aquecimento, o dispositivo foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido 16 vezes. Após cada etapa, o microchip foi analisado em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR (UV-3600, Shimadzu[®], Japão) na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

O desempenho do dispositivo microfluídico foi avaliado por meio da redução da concentração do corante azul de metileno (C₁₆H₁₈ClN₃S•3H₂O, Sigma[®]) em solução aquosa de 10 mg·L⁻¹. Para tanto, o microchip foi conectado a uma mangueira flexível (PharMed[®] BPT NSF-51) e uma bomba peristáltica (Minipuls 3 Peristaltic Pump, Gilson[®]) foi usada para controlar o escoamento contínuo de fluido da solução poluente. Três vazões foram utilizadas nos ensaios cinéticos, resultando em tempos de residência médios (τ) de 12, 6,6 e 4,6 s.

Amostras foram retiradas na corrente de saída a cada 15 min. A concentração do azul de metileno das amostras foi determinada por espectroscopia ótica a 665 nm (UV-VIS-NIR DR 5000, HACH®, Estados Unidos).

Dois esquemas de iluminação com luz UV foram avaliados: i) lâmpada LED-UV com pico de comprimento de onda na faixa de 365 a 370 nm com potência óptica de 150 mW; ii) lâmpada UV-A convencional com pico de comprimento de onda em 365 nm e potência de 4 W (Figura 6). Em ambos os casos as lâmpadas foram posicionadas a uma distância de 2 cm acima do chip microfluídico. Mínima dispersão de luz foi assegurada nos ensaios.

Figura 6 - Lâmpadas UV (a) LED e (b) convencional (fluorescente).



Fonte: (a) e (b) www.lampadas.net

Inicialmente, a solução de azul de metileno foi deixada fluir através do microchip sob condições de ausência de luz para a investigação do efeito de adsorção de moléculas de corante na superfície do fotocatalisador. Após a concentração de equilíbrio ser alcançada, ou seja, quando não se observou variação significativa da concentração na saída, a lâmpada foi acesa e as amostras foram retiradas na saída microreator.

Ao final de cada ensaio, o dispositivo foi lavado com água destilada, seguido de recirculação de uma solução de H_2O_2 0,1 % com iluminação UV durante 1 h. Em seguida, o sistema foi enxaguado com água destilada e preparado para o próximo ensaio. A taxa de reação catalítica não foi alterada por este procedimento (Vezzoli, Martens e Bell, 2011).

A influência da fotólise no processo foi investigada pela repetição dos ensaios experimentais em um microchip sem qualquer catalisador imobilizado sobre suas paredes internas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação de dispositivos microfluídicos em reações fotoquímicas tem atraído a atenção da comunidade científica devido às diversas vantagens destacadas na Seção 2.3 em relação a reatores macroscópicos. Geralmente, reatores micro-fotocatalíticos são operados com fotocatalisador imobilizado nas paredes internas. Conseqüentemente, evita-se a necessidade de recuperar as nanopartículas de fotocatalisador, geralmente dispersas em reatores convencionais e alcançam-se altas taxas de transferência de massa com o escoamento próximo da idealidade em microcanais. Reatores micro-fotocatalíticos oferecem baixa resistência ao transporte de fótons, uma vez que a espessura do filme de fotocatalisador esteja otimizada, resultando em alta eficiência no processo. Em reatores convencionais a luz incidente é dispersa pelas nanopartículas em suspensão e são obtidas baixas eficiências fotônicas.

Tal análise é especialmente interessante quando se considera a aplicação de processos fotocatalíticos para o tratamento de efluentes líquidos ou água para consumo humano. Nesse cenário, aplicações são geralmente limitadas a operações descontínuas, devido à dificuldade para recuperação do fotocatalisador em suspensão. Além disso, baixas eficiências de iluminação (distribuição de irradiação não-homogênea) são frequentemente encontradas. A aplicação de reatores micro-fotocatalíticos nesse contexto pode, portanto, resultar em processos contínuos com elevada eficiência que permitam o desenvolvimento de dispositivos compactos com escalabilidade e potencial comercial, viabilizando a aplicação de fotocatalise no tratamento de efluentes líquidos e água para consumo humano.

Estudos sobre efeitos geométricos e operacionais em reatores fotocatalíticos convencionais estão disponíveis na literatura. Entretanto, tais análises são baseadas na comparação da conversão alcançada em tais equipamentos e não são levados em consideração aspectos importantes tais como diferentes configurações de iluminação. Ou seja, não são encontradas análises rigorosas baseadas na comparação da eficiência fotônica obtida em diferentes configurações de reatores. De fato, apenas com base na eficiência fotônica é possível estabelecer relações precisas entre o desempenho de diferentes dispositivos em que reações fotocatalíticas são conduzidas.

Por outro lado, não há na literatura correntes contribuições que tratam sobre a comparação do desempenho de reatores micro-fotocatalíticos em diferentes escalas. Tal análise, essencialmente

fenomenológica, é importante para o estabelecimento de critérios quanto ao diâmetro ótimo de reatores capilares aplicados a reações fotocatalíticas. Além disso, a avaliação de estratégias de iluminação de reatores micro-fotocatalíticos torna-se um aspecto preponderante nessa direção, uma vez que o projeto de reatores compactos, explícita vantagem advinda da aplicação da tecnologia de microcanais, é essencialmente dependente da utilização de fontes de iluminação compactas. Logo, a compreensão do efeito de escala sobre reatores micro-fotocatalíticos, bem como a avaliação da aplicabilidade de fontes de iluminação compactas, são aspectos fundamentais para o avanço dessa tecnologia e constituem as principais contribuições desta tese.

4.1. AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ESCALA SOBRE O DESEMPENHO DE REATORES FOTOCATALÍTICOS

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao efeito de escala sobre o desempenho de reatores micro-fotocatalíticos, conforme a metodologia descrita na Seção 3.1. Essencialmente, procurou-se avaliar o impacto da variação do diâmetro dos dispositivos sobre a descolorização de azul de metileno, tomado como espécie química modelo para ensaios fotocatalíticos, mantidas constantes as condições de iluminação e a espessura média do filme de fotocatalisador depositado nas paredes internas dos tubos capilares. Além disso, convém salientar que a mesma concentração inicial de azul de metileno foi utilizada em todos os ensaios. Uma investigação teórica também foi conduzida, com base em simulação computacional, visando a avaliação da variação da área transversal ao escoamento, da espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede do canal e do tempo de residência sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos.

4.1.1. Deposição do filme fotocatalítico

Conforme discutido na Seção 3.1, o fotocatalisador (TiO_2) foi depositado na parede interna dos tubos capilares por meio de um método *layer-by-layer*. Promoveu-se o crescimento progressivo do filme fotocatalítico de modo a se obter uma camada otimizada com base em estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa (PADOIN *et al.*, 2016). Assim, procedeu-se o crescimento da camada de fotocatalisador em 10 e 16 ciclos idênticos. Na continuidade deste trabalho será investigado, experimentalmente, o efeito da variação da espessura média do filme de

catalisador sobre o desempenho de reações fotocatalíticas em dispositivos fotocatalíticos.

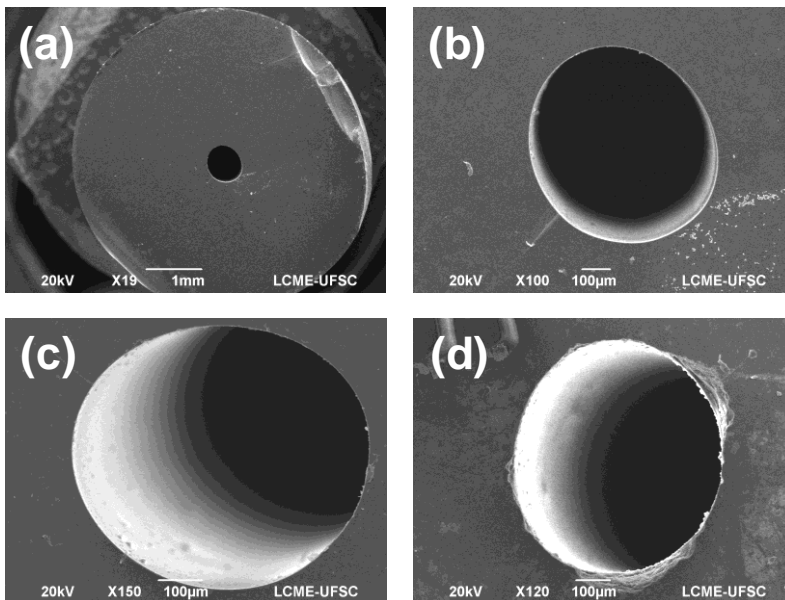
A Figura 7 ilustra a seção transversal do dispositivo com diâmetro interno de 600 μm utilizado neste estudo. Fica evidente a partir das Figuras 7c e 7d a presença de filme de fotocatalisador imobilizado nas paredes internas do capilar. Não são reportadas aqui imagens para os canais com diâmetro interno de 1200 μm e 2300 μm , mas convém destacar que o mesmo comportamento foi observado.

Nesta altura é importante reforçar o fato de que tubos capilares com diâmetro interno de 1200 μm e 2300 μm foram utilizados neste trabalho para a avaliação do efeito da variação do diâmetro além do limite do que se pode considerar um microcanal (tipicamente algumas centenas de micrômetros). Ou seja, os tubos capilares com diâmetros de 1200 μm e 2300 μm devem ser categorizados, a rigor, como milicanais. Entretanto, o tubo capilar com diâmetro de 600 μm é, de fato, um microcanal, ou seja, um dispositivo no qual escoamento microfluídico se estabelece.

Pode-se verificar prontamente que o filme depositado não é homogêneo. A espessura de fotocatalisador apresenta variações tanto ao longo da circunferência do canal quanto ao longo do comprimento do mesmo. Entretanto, deve-se notar que esse comportamento é típico do método de imobilização utilizado neste estudo. Uma vez que não se dispunha de um canal aberto para a deposição da suspensão contendo nanopartículas de dióxido de titânio para posterior tratamento térmico visando sua sinterização e conseqüente fixação, promoveu-se a inserção do nanofluido no dispositivo preenchendo completamente seu volume e conduziu-se, então, o tratamento térmico.

Houve, portanto, um crescimento da camada de fotocatalisador imobilizada na parede devido à evaporação do solvente e à adesão de uma fração das nanopartículas ao filme crescente, a cada ciclo. À temperatura de 450 °C houve, então, sinterização do depósito e o crescimento gradual do filme. Tal técnica não garante, entretanto, controle da espessura do filme depositado. Como de fato se observou nas imagens de MEV, há a formação de zonas de nucleação que promoveram crescimento pronunciado do filme de fotocatalisador, às custas de regiões onde a espessura do filme imobilizado foi significativamente menor. Portanto, neste estudo, utiliza-se a expressão espessura média de filme de fotocatalisador imobilizado nas paredes dos tubos capilares.

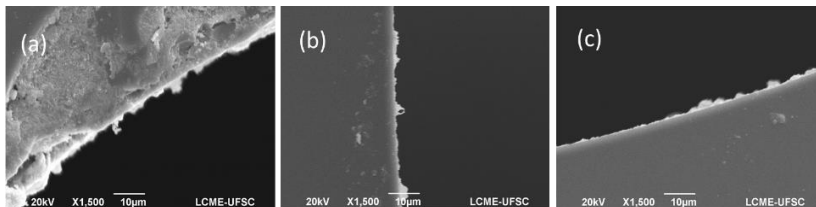
Figura 7 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtida em uma seção transversal do reator micro-fotoquímico com diâmetro interno de 600 μm .



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

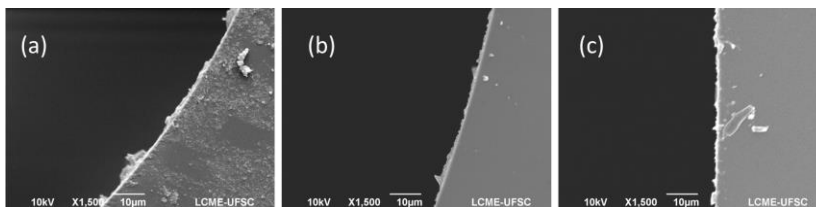
Uma ampliação das imagens foi realizada com o intuito de visualizar a topologia do filme de fotocatalisador depositado para cada dispositivo investigado e determinar, com precisão razoável, a espessura média do material depositado. As Figuras 8 e 9 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 1.500 vezes obtidas em seções transversais de cada um dos canais com 10 e 16 ciclos de deposição de TiO_2 .

Figura 8 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 1500 vezes obtidas na superfície interna de seção transversal dos reatores capilares com diâmetro interno de (a) 600 μm , (b) 1200 μm e (c) 2300 μm com 16 ciclos de deposição de TiO_2 .



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 9 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com magnificação de 1500 vezes obtidas na superfície interna de seção transversal dos reatores capilares com diâmetro interno de (a) 600 μm , (b) 1200 μm e (c) 2300 μm com 10 ciclos de deposição de TiO_2 .



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

A partir das Figuras 8 e 9 foi possível confirmar a deposição das nanopartículas de fotocatalisador (TiO_2) na superfície interna de cada um dos tubos capilares utilizados neste estudo. Fez-se uso do *software* ImageJ, para a obtenção da espessura média de filme depositado na seção transversal de cada um dos reatores capilares ilustrados nas Figuras 8 e 9. A Tabela 1 apresenta as espessuras médias obtidas para cada caso. Convém salientar que todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Tabela 1 - Valores das medidas de espessura média do filme de fotocatalisador (TiO₂) depositado na superfície interna dos reatores capilares.

Diâmetro interno do reator (µm)	Espessura média do filme (µm) - 16 ciclos	Espessura média do filme (µm) - 10 ciclos
600	0,976	0,072
1200	0,872	0,067
2300	0,869	0,064

Fonte: desenvolvida pela autora (2018).

Observa-se na Tabela 1 que as espessuras médias de filme de fotocatalisador imobilizado nas paredes internas dos reatores capilares com 16 ciclos de deposição ficaram próximas de 0,9 µm nos diferentes diâmetros e, com 10 ciclos de deposição, 0,07, o que permite comparar todos os sistemas em uma mesma base. Além disso, destaca-se que a espessura média do filme de fotocatalisador foi determinada em diferentes posições ao longo do comprimento dos reatores capilares e manteve-se essencialmente constante.

Na continuidade deste trabalho será avaliado, de forma experimental, o efeito da variação da espessura média do filme de fotocatalisador imobilizado nas paredes internas dos reatores capilares, a fim de se determinar condições ótimas de reação, com base em resultados prévios obtidos pelo grupo de pesquisa, em qual a autora participa, baseados em simulação computacional (PADOIN *et al.*, 2016).

4.1.2. Influência do diâmetro interno do reator capilar na eficiência fotocatalítica

Uma vez caracterizado o depósito de fotocatalisador na forma de filme imobilizado nas paredes internas dos reatores capilares, estudos experimentais foram conduzidos no sentido de investigar o efeito da variação do diâmetro interno dos reatores capilares sobre o desempenho da reação de descolorização de azul de metileno, amplamente tomado como reagente modelo para a investigação de reações fotocatalíticas em fase líquida. Para tanto, manteve-se a concentração inicial de azul de metileno constante (10 mg·L⁻¹) e variou-se o diâmetro interno (600 µm, 1200 µm e 2300 µm) e o tempo de residência no reator. Além disso, duas lâmpadas UV, com diferentes intensidades de iluminação, foram utilizadas nos experimentos.

Na Tabela 2 é apresentada a eficiência de descoloração obtida pela conversão (%) de azul de metileno para os diferentes reatores capilares. Observa-se que, após um tempo total de reação de 120 min, quando se levou em consideração o tempo de residência de 60 s, os reatores de 600 e 1200 mm de diâmetro interno não apresentaram eficiência de descoloração significativa entre si (32 e 34% respectivamente), somente em relação ao reator com diâmetro interno de 2300 mm (15%), quando a lâmpada A foi considerada. Considerando a lâmpada B, houve diferença significativa entre os três reatores (33, 28 e 14 %, respectivamente).

Quando o tempo de residência foi reduzido para 30 s, o reator com 600 μm de diâmetro interno teve uma eficiência de descoloração superior aos reatores com 1200 μm e 2300 μm com a lâmpada A. No entanto, para a lâmpada B, considerando o tempo de residência de 30 s, o reator com diâmetro interno de 600 μm apresentou descoloração superior somente ao reator com diâmetro de 2300 μm . A diferença observada não foi significativa entre os reatores com diâmetro interno de 600 μm e 1200 μm .

Tabela 2 – Eficiência de descoloração do corante azul de metileno (%) para os diferentes reatores com as lâmpadas A e B nos tempos de residência de 30 e 60 s após 120 min de experimento (em estado estacionário).

Tempo de residência (s)	60				30			
	A	Desvio padrão	B	Desvio padrão	A	Desvio padrão	B	Desvio padrão
Diâmetro interno (μm) / Lâmpada								
600	32	$\pm 0,8$	33	$\pm 0,5$	22	$\pm 0,9$	17	$\pm 0,5$
1200	34	$\pm 0,5$	28	$\pm 0,3$	18	$\pm 0,5$	16	$\pm 0,7$
2300	15	$\pm 0,2$	14	$\pm 0,2$	6	$\pm 0,3$	8	$\pm 0,4$

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Portanto, pode-se inferir que tanto o diâmetro interno de reatores capilares quanto o tempo de residência do escoamento influem no desempenho fotocatalítico. De fato, à medida que o diâmetro interno do reator é reduzido há um aumento da razão área/volume, conforme ilustrado na Tabela 3.

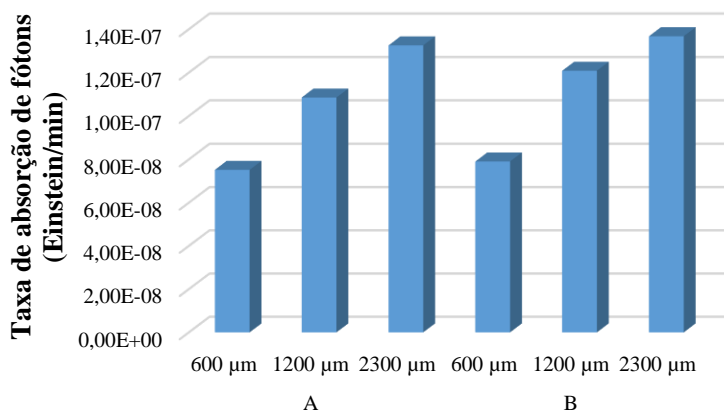
Tabela 3 - Relação área/volume dos reatores capilares.

Diâmetro interno do reator (μm)	A/V (m^2/m^3)
600	6677
1200	3343
2300	1749

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Conforme discutido anteriormente, a comparação entre reatores fotocatalíticos com diferentes configurações geométricas e/ou arranjos radiativos pode ser convenientemente conduzida por meio da análise de actinometria com ferrioxalato de potássio, onde são obtidos os valores de taxa de absorção de fótons no interior do reator. Dessa forma, trabalha-se com uma mesma base para comparação entre os diferentes sistemas. A Figura 10 apresenta os valores de taxas de absorção de fótons obtidos para os sistemas sob estudo (reatores com diâmetros internos de 600 μm , 1200 μm e 2300 μm), considerando as duas fontes de irradiação utilizadas (lâmpadas A e B).

Figura 10 - Valores de taxa de absorção de fótons obtidos pela análise de actinometria nos sistemas sob estudo (reatores com diâmetros internos de 600 μm , 1200 μm e 2300 μm), considerando duas fontes de irradiação utilizadas (lâmpadas A e B).



Fonte: desenvolvido pela autora (2018).

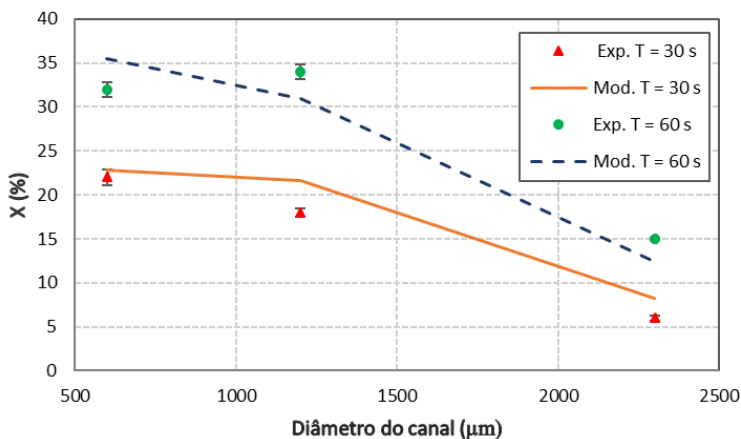
Pode-se observar, a partir da Figura 9, que, para ambas as lâmpadas (A e B) os valores de taxa de absorção de fótons encontrados foram próximos. Porém, há uma tendência de incremento da taxa no sentido dos reatores capilares com maior diâmetro interno. Tem-se, portanto, a quantidade de energia que é utilizada em todo o reator por unidade de tempo. É algo importante porque torna-se independente de área ou volume e permite, realmente, uma comparação efetiva entre os reatores.

4.1.3. Modelagem computacional

Conforme comentado anteriormente, simulações computacionais foram conduzidas com o intuito de avaliar, sob o ponto de vista teórico, o efeito das características geométricas sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos.

Um estudo preliminar foi realizado com o intuito de validar o modelo computacional com base nos dados experimentais coletados em bancada. A Figura 11 apresenta a conversão em função do diâmetro do reator, medida experimentalmente e obtida numericamente, em diferentes tempos de residência e utilizando a lâmpada A como fonte de irradiação.

Figura 11 - Conversão em função do diâmetro do reator e do tempo de residência, medida experimentalmente e obtida numericamente.

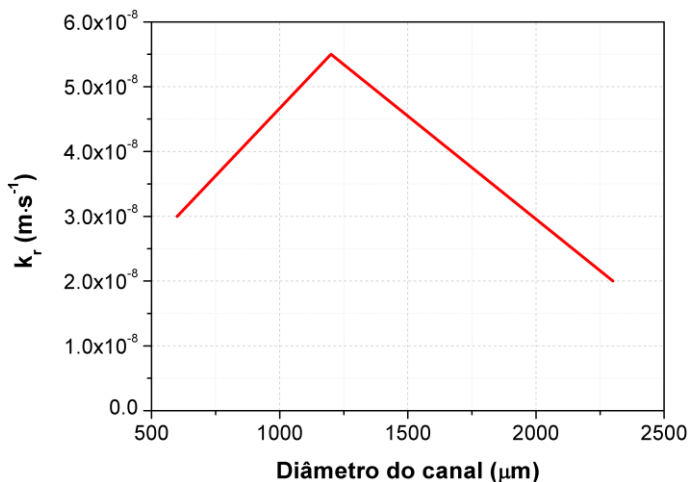


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Neste modelo utilizou-se a intensidade média de irradiação obtida a partir da solução da equação de Beer-Lambert na camada de vidro (com espessura de 2 mm) e no filme de fotocatalisador, utilizando como condição de contorno os valores de irradiância medidos experimentalmente. Observa-se um decréscimo acentuado na conversão à medida em que o diâmetro do reator é aumentado.

Na Figura 12, por sua vez, pode-se observar que a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem apresenta um comportamento não linear à medida em que o diâmetro do reator é variado. Em particular, observou-se um valor máximo no reator com diâmetro interno de 1200 μm .

Figura 12 – Constante de velocidade de reação em função do diâmetro do reator, medida experimentalmente e obtida numericamente.



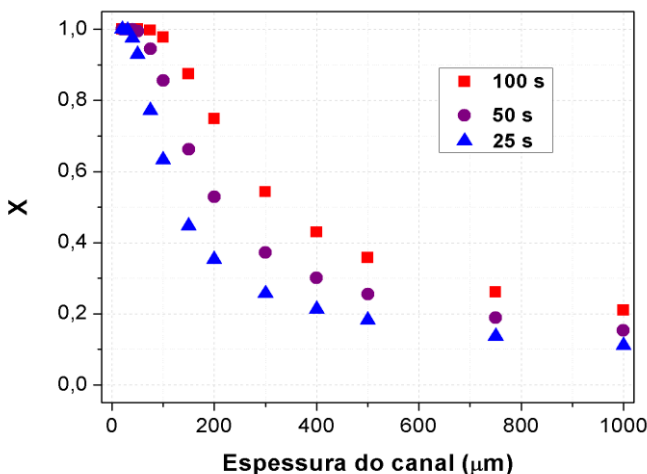
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na sequência, investigou-se, parametricamente, o efeito de condições operacionais sobre o desempenho do reator fotoquímico, inicialmente considerando domínio 2D planar e, em seguida, 2D axissimétrico.

A Figura 13 apresenta a conversão, avaliada na saída do reator, como função da dimensão do duto, considerando a alimentação de uma solução de azul de metileno com concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Manteve-se fixa a espessura média do filme de fotocatalisador (dióxido de titânio

puro) depositado na parede interna do dispositivo ($\delta = 10 \mu\text{m}$) e variou-se a velocidade de alimentação da solução, de modo a se obter diferentes tempos de residência. Em particular, três velocidades de alimentação foram adotadas ($v_{0,1} = 0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{0,2} = 0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $v_{0,3} = 0,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), resultando nos seguintes tempos de residência: 100 s, 50 s e 25 s, respectivamente.

Figura 13 - Conversão em função da dimensão do canal transversal ao escoamento e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de $10 \mu\text{m}$ depositado na parede interna do reator fotoquímico.



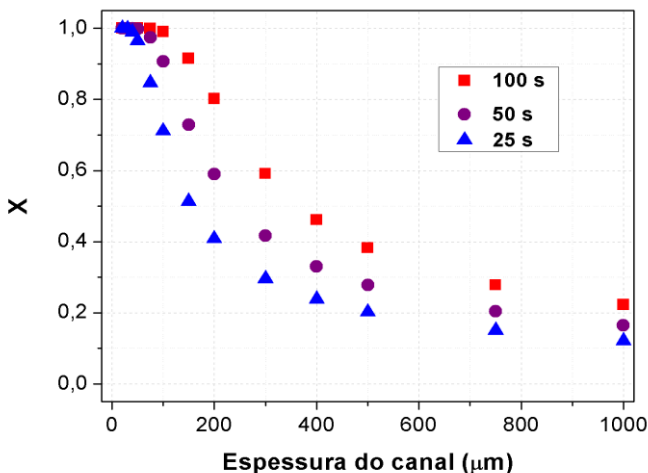
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observa-se claramente que há uma tendência de aumento da conversão da espécie química modelo (azul de metileno) à medida que a dimensão do canal, aqui representada pela espessura por se tratar de um problema bidimensional com eixo de simetria, é reduzida. Pode-se, ainda, destacar que há um aumento pronunciado da conversão quando a dimensão do canal transversal ao escoamento é reduzida para valores inferiores a $500 \mu\text{m}$. A partir deste ponto, um aumento da área transversal ao escoamento não resulta em alteração significativa da conversão da espécie química no dispositivo. Portanto, há uma tendência de saturação da conversão em milicanais, comportamento que pode ser extrapolado para dispositivos macroscópicos.

Observa-se, ainda, que a variação da velocidade de alimentação no dispositivo (e, portanto, do tempo de residência) resulta em variações mais sensíveis quando a espessura do canal é variada na faixa de 100 μm a 500 μm . Quando a espessura do canal é aumentada a valores superiores a 500 μm , as conversões obtidas para as diferentes velocidades de alimentação (e tempos de residência) tenderam a se aproximar. O mesmo comportamento foi observado para valores de espessura do canal inferiores a 100 μm .

O efeito da espessura do filme de catalisador depositado nas paredes do dispositivo também foi investigado. A Figura 14 apresenta a conversão obtida para diferentes dimensões do canal, considerando novamente a variação da velocidade de alimentação em três níveis ($v_{0,1} = 0,1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $v_{0,2} = 0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $v_{0,3} = 0,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), resultando em tempos de residência de 100 s, 50 s e 25 s, respectivamente.

Figura 14 - Conversão em função da dimensão do canal transversal ao escoamento e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de 5 μm depositado na parede interna do reator fotoquímico.



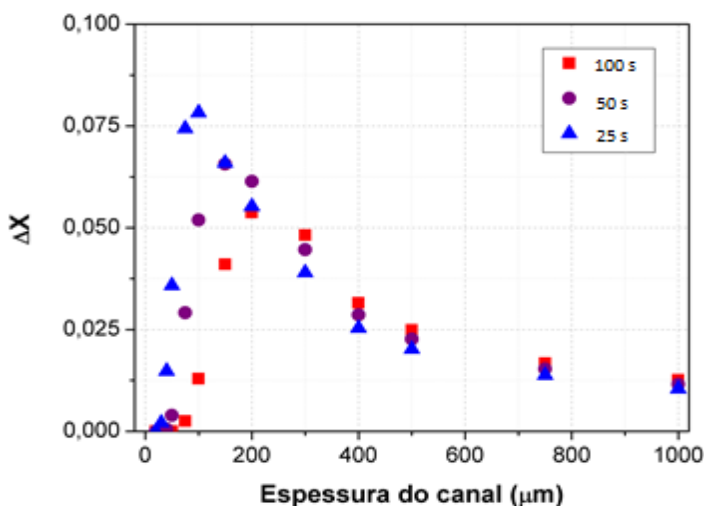
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Um comportamento idêntico foi observado para a conversão em função da dimensão do reator fotoquímico quando as espessuras de fotocatalisador de 10 μm e 5 μm depositado na parede interna do

dispositivo foram consideradas, mesmo quando a velocidade de alimentação foi variada nos três níveis considerados.

A Figura 15 apresenta a variação da conversão observada na saída do dispositivo em função das dimensões do canal e da velocidade de alimentação quando a espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do reator foi de 10 μm e 5 μm . Nota-se variações mensuráveis de conversão, que aumentam à medida que a velocidade de alimentação no canal é incrementada (ou seja, com a redução do tempo de residência). Nas condições avaliadas, uma diferença de conversão ligeiramente superior a 7,5% foi constatada.

Figura 15 - Variação da conversão em função das dimensões do reator fotoquímico e da velocidade de alimentação (tempo de residência) para duas espessuras de filme de fotocatalisador depositadas na parede interna do canal: 5 μm e 10 μm .



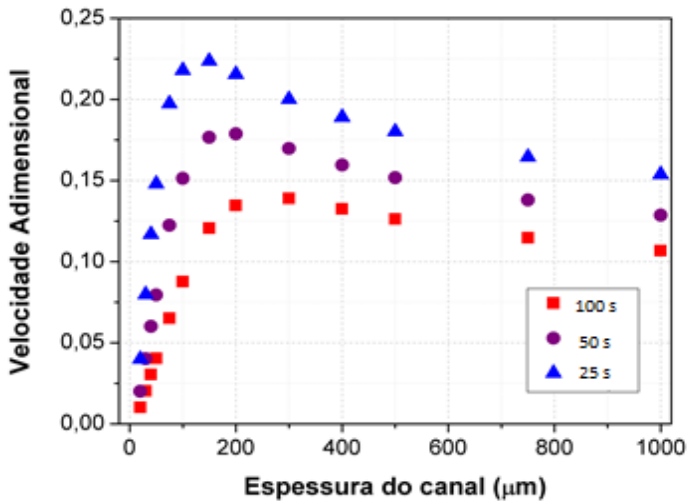
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Fica evidente, portanto, que a otimização do desempenho de reatores fotocatalíticos está associada não só às dimensões dos canais de escoamento quanto à espessura do filme de fotocatalisador depositado nas paredes internas do dispositivo. Conforme comentado anteriormente, estudos prévios do grupo de pesquisa permitiram o estabelecimento de critérios para a otimização da espessura do filme de fotocatalisador a ser depositado em fotorreatores contínuos (PADOIN e SOARES, 2017) com

base em modelagem computacional. Na sequência deste trabalho será conduzida uma investigação experimental acerca do efeito da espessura do filme de fotocatalisador sobre a conversão obtida nos reatores fotocatalíticos aqui considerados, de modo a corroborar as observações fundamentadas nos princípios teóricos.

Na Figura 16 pode-se observar a velocidade média de reação no filme de fotocatalisador (com espessura média de $10\ \mu\text{m}$) depositado na parede interna do reator fotoquímico como função da dimensão do canal e da velocidade de alimentação (tempo de residência).

Figura 16 - Velocidade de reação no filme de fotocatalisador (com espessura de $10\ \mu\text{m}$) depositado na parede interna do reator fotoquímico em função das dimensões do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência).



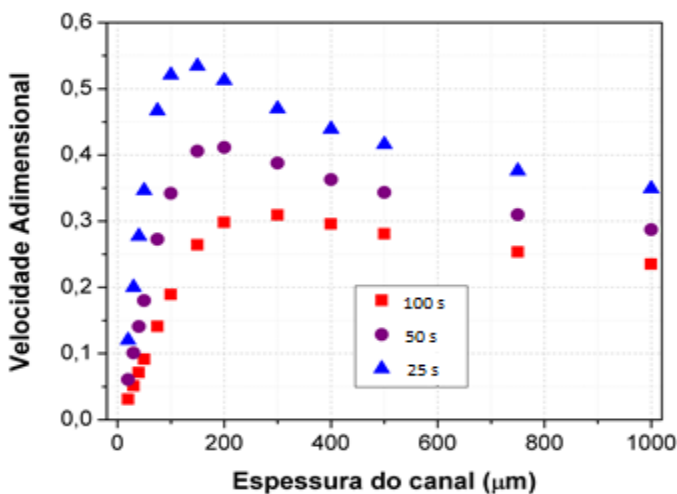
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Claramente, tem-se um comportamento complexo à medida que se varia a espessura do canal. Com o aumento da área transversal disponível para o escoamento do fluido, a velocidade média de reação no filme de fotocatalisador depositado aumenta até que um máximo é atingido, a partir do qual ocorre diminuição da velocidade de reação gradativamente. Notoriamente, a velocidade média de reação aumenta com o aumento da velocidade de alimentação da solução de azul de metileno no dispositivo, atingindo o valor máximo para diferentes valores de área transversal ao escoamento. Ou seja, há um acoplamento complexo

entre o escoamento e o transporte de massa, influenciados significativamente pelas dimensões do dispositivo, e a camada de fotocatalisador depositado na parede interna do equipamento que dita, globalmente, o cenário ótimo de operação para a obtenção do melhor desempenho fotocatalítico.

Similarmente, a Figura 17 apresenta a velocidade média de reação no filme de fotocatalisador depositado na parede interna do canal em função da dimensão do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência).

Figura 17 - Velocidade média de reação no filme de fotocatalisador (com espessura de $5\ \mu\text{m}$) depositado na parede interna do reator fotoquímico em função das dimensões do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência).

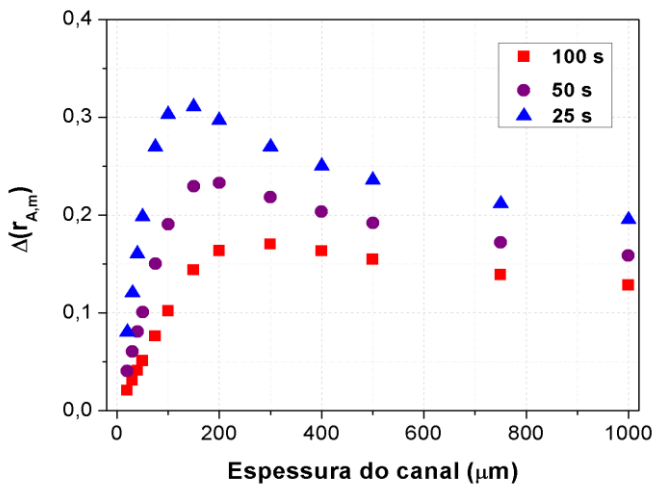


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Novamente, observa-se que a velocidade média de reação no filme de fotocatalisador aumenta inicialmente com o aumento da dimensão do reator fotoquímico, mas passa por um ponto de máximo, dependente da velocidade de alimentação no canal (tempo de residência). A partir deste ponto, há uma redução gradativa da velocidade média de reação no filme de fotocatalisador à medida que a dimensão do dispositivo é aumentada.

Na Figura 18 é apresentada a diferença absoluta entre a velocidade média de reação obtida para os filmes de fotocatalisador com espessuras de 10 μm e 5 μm depositados na parede interna do reator fotoquímico como função da dimensão do canal e da velocidade de alimentação (tempo de residência).

Figura 18 - Variação da velocidade média de reação no filme de fotocatalisador (com espessura de 5 m e 10 m) depositado na parede interna do reator fotoquímico em função das dimensões do dispositivo e da velocidade de alimentação (tempo de residência).

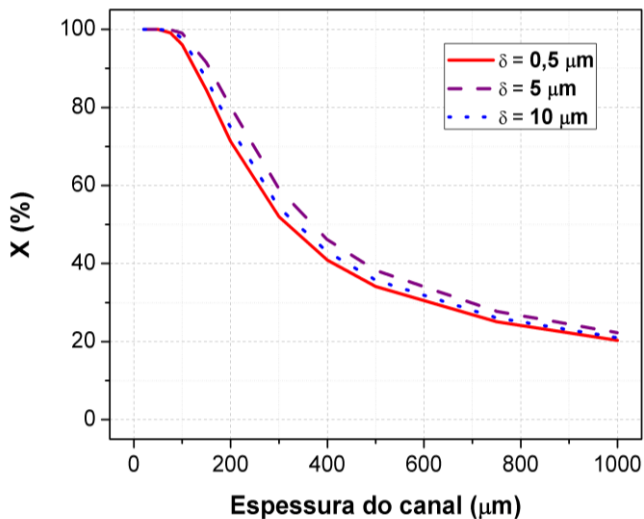


Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observa-se que a diferença de velocidade média de reação nos filmes de fotocatalisador com espessuras de 5 μm e 10 μm aumenta com o aumento da dimensão do canal, mas passa por um máximo, sofrendo redução gradual a partir deste ponto. Além disso, pode-se notar que a diferença aumenta à medida que a velocidade de alimentação no canal aumenta, ou seja, quando o tempo de residência é reduzido.

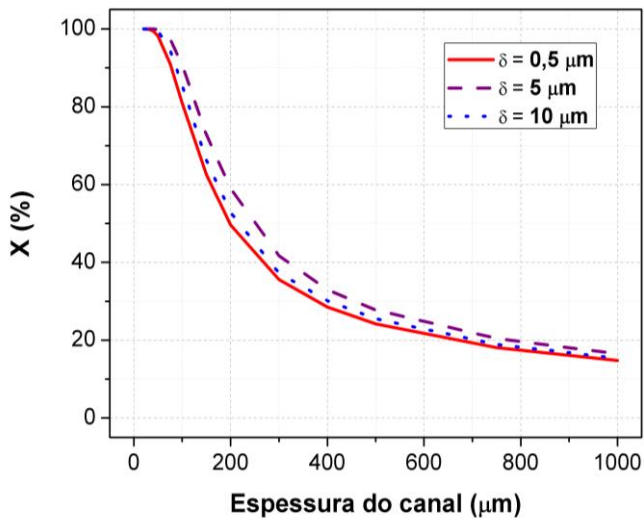
Além disso, avaliou-se a conversão no reator em função da espessura do canal concomitante à variação da espessura do filme de fotocatalisador. As Figuras 19 a 22 apresentam os perfis obtidos.

Figura 19 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 100 s.



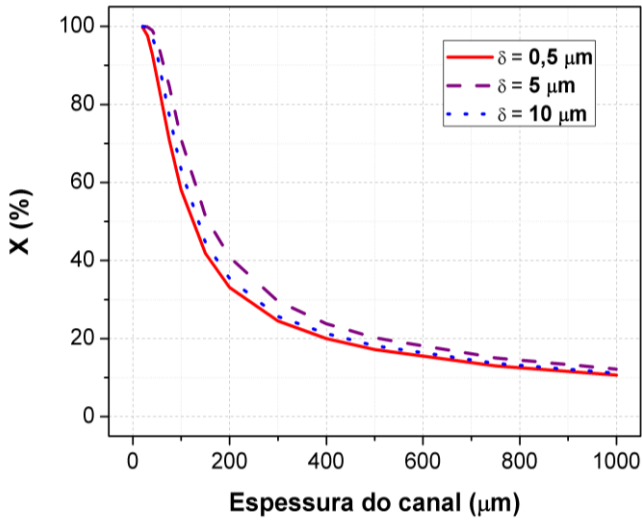
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 20 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 50 s.



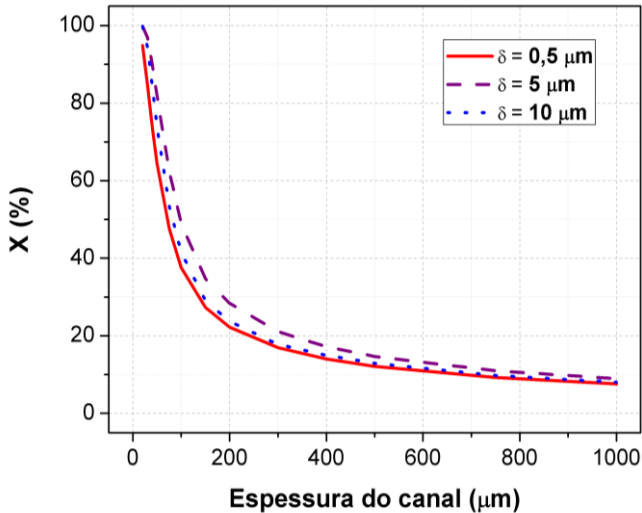
Fonte: desenvolvido pela autora. (2017).

Figura 21 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 25 s.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 22 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 12,5 s.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Observa-se que há uma tendência ao aumento da conversão no reator à medida que a espessura do canal é reduzida. Além disso, nota-se que o comportamento da conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador não é monotônico. Quando a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada de 0,5 μm para 5 μm houve, para todos os tempos de residência avaliados (12,5, 25, 50 e 100 s), houve um aumento da conversão. Entretanto, quando a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada de 5 μm para 10 μm houve uma redução na conversão para todos os tempos de residência. Esse resultado está de acordo com observações prévias do grupo de pesquisa (PADOIN *et al.*, 2016), indicando que há uma espessura ótima de filme de fotocatalisador para maximização do desempenho de dispositivos nos quais reações fotocatalíticas são conduzidas.

É interessante notar ainda que a importância da espessura do filme de fotocatalisador é destacada à medida que a espessura do canal é reduzida, ou seja, a espessura do filme de fotocatalisador é uma variável mais significativa para reatores baseados em microcanais em relação a dispositivos de escoamento contínuo baseados em canais com diâmetros da ordem de micrometros ou milímetros.

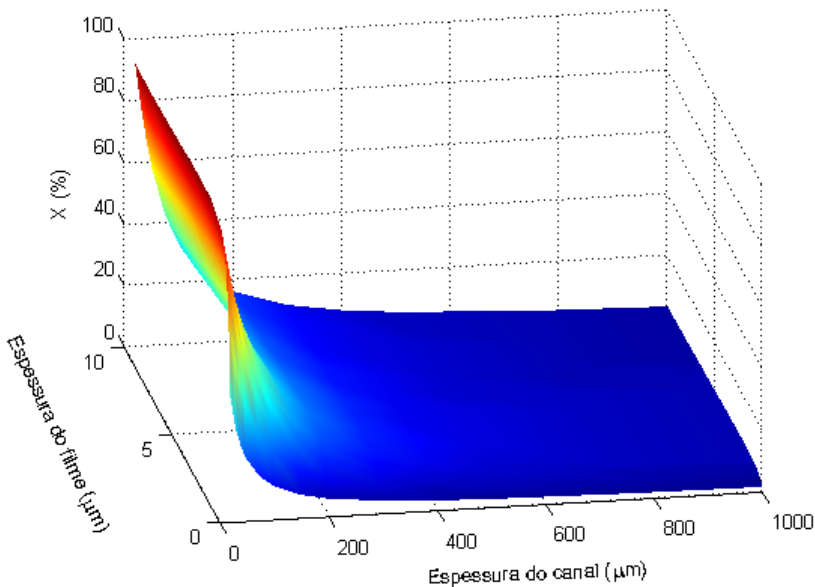
Além disso, convém destacar que o tempo de residência tem efeito significativo sobre a extensão da importância da espessura do filme de fotocatalisador sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos. Quanto menor o tempo de residência, maior o impacto da quantidade de catalisador depositado nas paredes de microcanais em relação a reatores tubulares com diâmetro na faixa de milímetros ou centímetros.

Assim, é possível identificar uma região ótima para a condução de reações fotocatalíticas em função da espessura do canal e da espessura do filme de fotocatalisador. Uma superfície que relaciona a conversão no reator em função da espessura do canal e da espessura do filme de fotocatalisador é apresentada na Figura 23. Nota-se prontamente a existência de uma região ótima para esse conjunto de variáveis.

Pode-se destacar aqui a relação entre as variáveis que conduz ao comportamento observado. Considerando um mecanismo de retroiluminação, discutido em trabalho prévio (PADOIN *et al.*, 2016), à medida que a espessura do filme de fotocatalisador é aumentada, aumenta a área disponível para reação fotocatalítica. Porém, aumentam ao mesmo tempo a resistência ao transporte de massa e ao transporte de fótons no interior do filme de fotocatalisador. Consequentemente, tem-se uma relação conflitante entre variáveis, o que conduz a um ótimo de velocidade de reação em função da espessura do filme de fotocatalisador.

Por outro lado, à medida que o diâmetro interno do canal é reduzido, tem-se um aumento da razão área/volume, com conseqüente aumento do contato entre a espécie química sendo transportada e o catalisador. Conseqüentemente, há um aumento da conversão à medida que o diâmetro do canal é reduzido. Logo, há uma região ótima resultante da combinação entre tais variáveis.

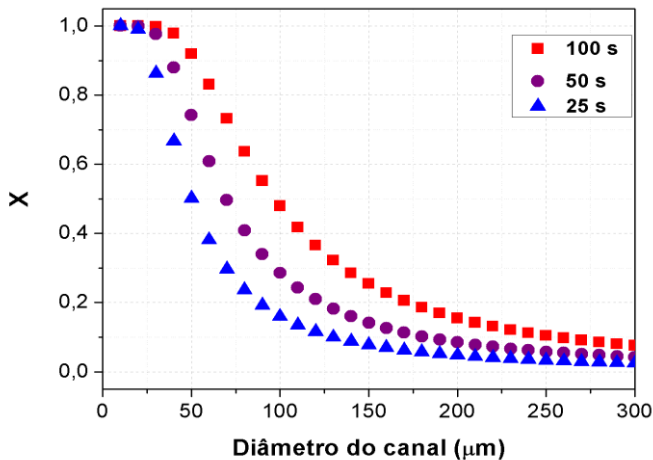
Figura 23 – Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 50 s.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

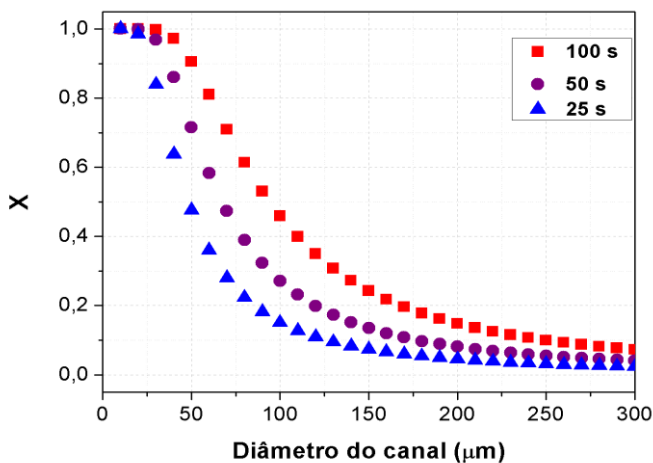
Uma avaliação do modelo em domínio 2D axissimétrico indicou comportamento coerente, como pode-se observar nas Figuras 24 e 25. Em todos os tempos de residência avaliados verificou-se aumento significativo da conversão à medida em que o diâmetro do canal foi reduzido, com conseqüente aumento da razão área/volume.

Figura 24 - Conversão em função do diâmetro do canal e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de $10\ \mu\text{m}$ depositado na parede interna do reator fotoquímico.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

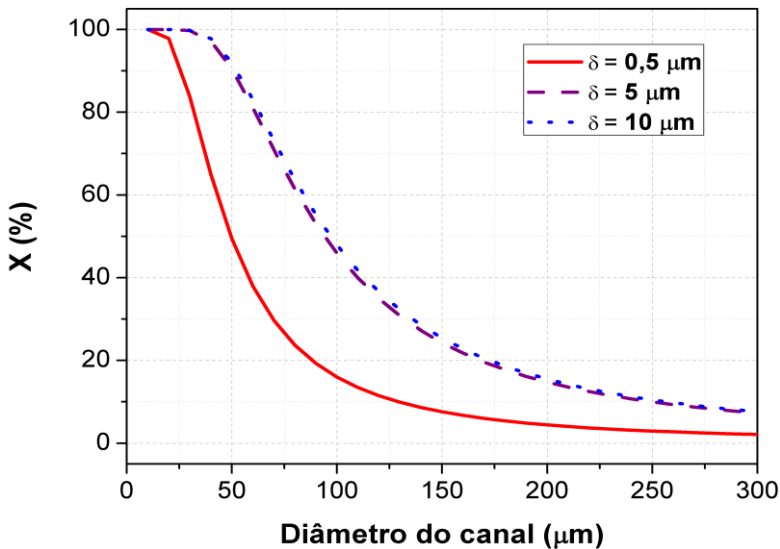
Figura 25 - Conversão em função do diâmetro do canal e da velocidade de alimentação, considerando um filme de fotocatalisador com espessura de $5\ \mu\text{m}$ depositado na parede interna do reator fotoquímico.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Entretanto, diferenças foram observadas no que tange à relação entre conversão, diâmetro do canal e espessura do filme de fotocatalisador depositado na parede interna do reator. Quando o domínio 2D axissimétrico foi considerado, observou-se um incremento na conversão à medida em que o diâmetro do canal foi reduzido e a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada, embora uma saturação possa ser claramente identificada quando se comparam os cenários com espessura de filme de fotocatalisador de 5 μm e 10 μm (Figura 26).

Figura 26 - Conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador e da espessura do canal para o tempo de residência de 100 s.



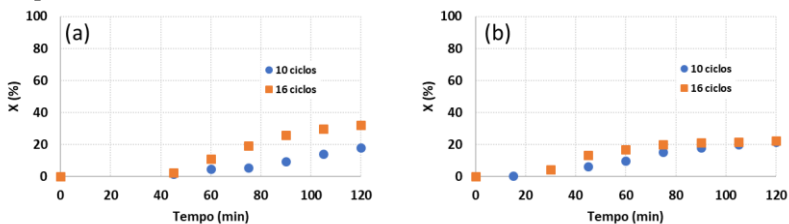
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

É importante ressaltar que, nessa condição, considerou-se que toda a superfície externa do filme de fotocatalisador estava exposta à mesma intensidade de iluminação.

Um estudo experimental foi conduzido com o intuito de avaliar o efeito da espessura do filme de fotocatalisador depositado nas paredes internas dos reatores tubulares com diâmetro interno de 600, 1200 e 2300 μm . O fotocatalisador (TiO_2) foi depositado de acordo com a metodologia apresentada na Seção 3.1. Basicamente, variou-se a espessura do filme

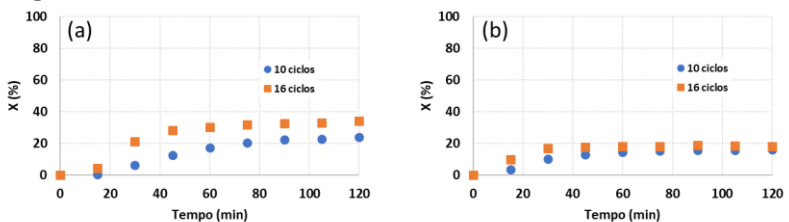
depositado através do incremento do número de ciclos de deposição (10 e 16 ciclos). Os valores das espessuras são apresentados na Tabela 3.

Figura 27 - Conversão em função do tempo e do número de ciclos de deposição de fotocatalisador (TiO_2) em reator tubular com diâmetro interno de 600 μm . Tempo de residência de (a) 60 s e (b) 30 s.



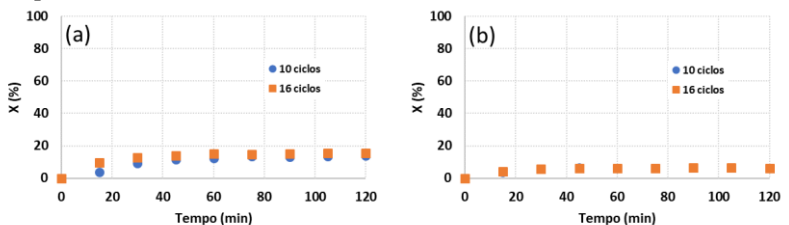
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 28 - Conversão em função do tempo e do número de ciclos de deposição de fotocatalisador (TiO_2) em reator tubular com diâmetro interno de 1200 μm . Tempo de residência de (a) 60 s e (b) 30 s.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Figura 29 - Conversão em função do tempo e do número de ciclos de deposição de fotocatalisador (TiO_2) em reator tubular com diâmetro interno de 2300 μm . Tempo de residência de (a) 60 s e (b) 30 s.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Nas Figuras 27 a 29 a conversão é apresentada em função do tempo, tendo em vista que o comportamento dinâmico foi avaliado

durante os experimentos, com vistas à determinação do estado estacionário. Observa-se, claramente, que o estado estacionário foi obtido após aproximadamente 120 min de reação para o tempo de residência de 60 s, enquanto que para o tempo de residência de 30 s o estado estacionário foi obtido após aproximadamente 90 min de reação para o reator com 600 μm . Para o reator com 1200 μm , o estado estacionário foi obtido após aproximadamente 80 min de reação para o tempo de residência de 60 s e, para 30s, após 60 min. Já para o reator com 2300 μm , o estado estacionário foi obtido após 60 min para o tempo de residência de 60 s e em 30 min para o tempo de residência de 30 s.

Nota-se que para o maior tempo de residência (60 s) a diferença de conversão obtida para os dois procedimentos de deposição do filme de fotocatalisador (10 e 16 ciclos) foi maior em relação ao menor tempo de residência (30 s) para os reatores de 600 e 1200 μm . Para o reator com 2300 μm não houve diferença de conversão para ambos os procedimentos (10 e 16 ciclos).

Ao comparar os resultados teóricos e experimentais obtidos para o reator de 1200 μm observa-se que este comportamento vai ao encontro das observações teóricas obtidas a partir da modelagem computacional. Além disso, é conveniente destacar que os níveis de conversão obtidos experimentalmente estão de acordo (com alto grau de similaridade) com os resultados teóricos.

4.2. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE FONTES DE ILUMINAÇÃO COMPACTAS NA DESCOLORIZAÇÃO DE AZUL DE METILENO EM REATOR MICROFLUÍDICO

Conforme discutido anteriormente, a tecnologia de reatores micro-fotocatalíticos apresenta potencial para a viabilização da aplicação da fotocatalise para o tratamento de efluentes e água para consumo humano. Além das vantagens relativas à imobilização do fotocatalisador nas paredes dos microcanais, são notórias as taxas pronunciadas de transferência de massa obtidas em reatores microfluídicos, com consequente intensificação do processo, levando a maiores velocidades de reação por unidade de volume. Entretanto, a aplicação de reatores compactos para a descontaminação de recursos hídricos passa, necessariamente, pela utilização de fontes compactas de iluminação, que permitam a aplicação do processo em um espaço reduzido com eficiência adequada para fins comerciais.

Nesse sentido, procurou-se avaliar nesta tese a possibilidade da

aplicação de lâmpadas de LED UV-A para a promoção de reação fotocatalítica de descolorização de azul de metileno, tomado como reagente padrão internacional para a medição da atividade de fotocatalisadores e sistemas fotocatalíticos, em reatores microfluídicos.

Para tanto, a metodologia descrita na seção 3.3 foi adotada. Avaliou-se o desempenho de lâmpadas UV-A convencionais (fluorescentes) e lâmpadas LED UV-A, com dimensões reduzidas, para a descolorização de azul de metileno em chip microfluídico comercial de vidro borossilicato, com microcanal com diâmetro interno de $\sim 133,5 \mu\text{m}$ e comprimento de $\sim 78 \text{ cm}$, contendo dióxido de titânio imobilizado nas paredes internas.

A metodologia adotada baseou-se em trabalho prévio desenvolvido pelo grupo de pesquisa (PADOIN *et al.*, 2016). Inicialmente, avaliou-se o efeito da adsorção do corante azul de metileno no filme de fotocatalisador depositado nas paredes internas do microcanal em condições de escuridão. Na sequência, investigou-se a influência da fotólise na descolorização de azul de metileno no chip microfluídico, tanto com lâmpada UV-A convencional quanto com lâmpada LED UV-A, na ausência de catalisador imobilizado no microcanal. Finalmente, avaliou-se o desempenho do reator para a descolorização de azul de metileno através de reação fotocatalítica, tanto com lâmpada UV-A convencional quanto com lâmpada LED UV-A.

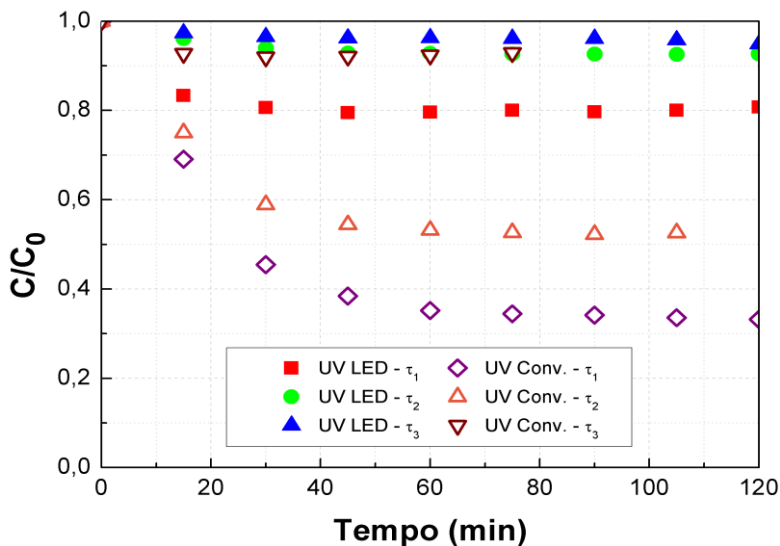
Ao analisar-se a extensão da adsorção de moléculas do corante no filme fotocatalítico ao longo do tempo em condições de escuridão, observou-se que o equilíbrio foi alcançado após 90 min aproximadamente. Assim, antes do início de cada experimento, a solução de azul de metileno fluiu através do chip microfluídico por 90 min em condições de escuridão para assegurar que as variações de concentração, após ligar-se a lâmpada, foram devidas unicamente à interação entre o soluto e o fotocatalisador depositado nas paredes internas do dispositivo.

Além disso, verificou-se que a fotólise tem um efeito insignificante sobre a redução da concentração do corante nas condições avaliadas. Ao iluminar-se um chip microfluídico sem catalisador depositado em suas paredes internas com a lâmpada de LED-UV e UV-A convencional não se observou variação significativa na absorbância medida. Assim, constatou-se que a fotocatalise é o mecanismo predominante na redução da concentração do azul de metileno nas condições experimentais consideradas neste estudo.

A Figura 30 apresenta os perfis de redução da concentração de azul de metileno em função do tempo para diferentes condições de iluminação (com lâmpada UV-LED e com lâmpada UV-A convencional) e diferentes

tempos de residência. Observa-se que uma condição de estado estacionário foi obtida para todos os casos. Nota-se, ainda, que uma maior extensão de redução da concentração do corante foi obtida quando se utilizou lâmpada UV-A convencional. Particularmente, para os tempos de residência τ_1 e τ_2 (correspondendo a 12 s e 6,6 s, respectivamente) a diferença entre os valores de equilíbrio de redução da concentração obtidos com a lâmpada UV-A convencional e UV-LED foi expressiva. Por outro lado, uma diferença insignificante foi observada quando se iluminou o chip microfluídico com as lâmpadas UV-LED ($\sim 0,95$) e UVA convencional ($\sim 0,9$) considerando o tempo de residência τ_3 (4,6 s).

Figura 30 - Cinética de descoloração (C/C_0) de azul de metileno no chip microfluídico iluminado com lâmpadas UV-LED e convencional.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Quando o dispositivo foi iluminado com lâmpada UV-A convencional (com potência de 4 W) em um tempo de residência de 12 s, o equilíbrio de descoloração foi alcançado em $C/C_0 = \sim 0,3$. Por outro lado, quando o mesmo esquema de iluminação foi considerado, mas o tempo de residência foi alterado para $\tau_2 = 6,6$ s o equilíbrio de descoloração foi obtido em $C/C_0 = \sim 0,5$. Finalmente, quando se utilizou lâmpada UV-A convencional com um tempo de residência de 4,6 s o equilíbrio de

descoloração foi obtido em $C/C_0 = \sim 0,9$.

Ao iluminar-se o dispositivo com lâmpada UV/LED com o tempo de residência de 12 s, o equilíbrio de redução da concentração foi obtido em $C/C_0 = \sim 0,8$. Quando o tempo de residência de 6,6 s foi considerado, o equilíbrio de redução da concentração foi observado em $C/C_0 = \sim 0,93$. Semelhantemente, quando o tempo de residência foi alterado para de 4,6 s o equilíbrio de redução da concentração observado foi de $C/C_0 = \sim 0,95$.

Deve-se notar, contudo, que, apesar de uma menor extensão da redução da concentração do corante ter sido obtida para a condição em que o chip microfluídico foi iluminado com lâmpada UV/LED, esse esquema de iluminação é viável e estudos aprofundados para otimização de arranjos envolvendo tais fontes são altamente desejáveis. Além disso, uma única lâmpada UV/LED foi utilizada nos experimentos.

Obviamente, a utilização de arranjos com diversas lâmpadas UV-LED, aumentando a irradiância sobre o dispositivo, pode levar a resultados iguais e mesmo superiores aos obtidos com lâmpadas UV convencionais. Ao analisar-se as vantagens de lâmpadas LED sobre lâmpadas convencionais, principalmente em relação à elevada vida útil, ausência de mercúrio tóxico, flexibilidade no projeto, pequenas dimensões e economia de energia (OLIVEIRA *et al.*, 2013; TANIYASU, KASU e MAKIMOTO, 2006; MALKHASIAN *et al.*, 2014), percebe-se que se tem uma excelente oportunidade para a otimização do projeto e construção de reatores microfluídicos que fazem uso de fontes de fótons nos processos ali conduzidos.

5. CONCLUSÕES

Dispositivos microfluídicos são utilizados em processos fotocatalíticos para a minimização da resistência à transferência de massa e de fótons, permitindo a intensificação do processo. Independentemente da aplicação há a necessidade de investigação de uma série de aspectos de modo a viabilizar a aplicação da tecnologia de reatores de microcanais para a condução de reações fotocatalíticas. Abaixo, estão as conclusões deste trabalho que visam responder algumas dessas questões.

1. Em relação à presença do filme de fotocatalisador imobilizado nas paredes internas do capilar, comprovou-se por observação que o mesmo não é homogêneo. A espessura do fotocatalisador apresenta variações tanto ao longo da circunferência do canal quanto ao longo do comprimento do mesmo. Entretanto, deve-se notar que esse comportamento é típico do método de imobilização utilizado neste estudo.

2. O diâmetro interno dos reatores bem como o tempo de residência e a intensidade da fonte de radiação UVA influenciaram na eficiência fotocatalítica de descoloração do corante azul de metileno bem como o tempo de residência e a intensidade da fonte de radiação UVA.

3. As simulações computacionais foram conduzidas com o intuito de avaliar, sob ponto de vista teórico, o efeito das características geométricas sobre o desempenho de reatores fotocatalíticos. Inicialmente foi considerado domínio 2D planar e, em seguida, 2 D axissimétrico. Com base nesses resultados, observa-se que:

a. Há uma tendência de aumento da conversão do azul de metileno à medida que a dimensão do canal é reduzida.

b. Um comportamento idêntico foi observado para a conversão em função da dimensão do reator fotoquímico quando as espessuras de fotocatalisador de 10 e 5 μm depositado na parede interna do dispositivo foram consideradas, mesmo quando a velocidade de alimentação foi variada nos três níveis considerados.

c. Fica evidente que a otimização do desempenho de reatores fotocatalíticos está associada não somente às dimensões dos canais de escoamento e quanto à espessura do filme de fotocatalisador

depositado nas paredes internas do dispositivo, mas, também, com o tempo de residência e a intensidade luminosa utilizada.

d. Com o aumento da área transversal disponível para o escoamento do fluido a velocidade média de reação no filme de fotocatalisador depositado com 10 μm de espessura aumenta até que um máximo é atingido, a partir do qual ocorre diminuição da velocidade de reação gradativamente. Notoriamente, a velocidade média de reação aumenta com o aumento da velocidade de alimentação da solução de azul de metileno no dispositivo, atingindo o valor máximo para diferentes valores de área transversal ao escoamento. Ou seja, há um acoplamento complexo entre o escoamento e o transporte de massa, influenciados significativamente pelas dimensões do dispositivo e a camada de fotocatalisador depositado na parede interna do equipamento que dita, globalmente, o cenário ótimo de operação para a obtenção do melhor desempenho fotocatalítico. Comportamento semelhante ocorre quando se utiliza um filme de fotocatalisador com 5 μm .

e. Há uma tendência ao aumento da conversão no reator à medida que a espessura do canal é reduzida. Além disso, nota-se que o comportamento da conversão em função da espessura do filme de fotocatalisador não é monotônico. Quando a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada de 0,5 para 5 μm , para todos os tempos de residência avaliados (12,5, 25, 50 e 100 s), houve um aumento da conversão. Entretanto, quando a espessura do filme de fotocatalisador foi aumentada de 5 para 10 μm houve uma redução na conversão para todos os tempos de residência. Esse resultado indica que há uma espessura ótima de filme de fotocatalisador para maximização do desempenho de dispositivos nos quais reações fotocatalíticas são conduzidas.

f. A importância do filme de fotocatalisador é destacada à medida que a espessura do canal é reduzida, ou seja, a espessura do filme de fotocatalisador é uma variável mais significativa para reatores baseados em microcanais em relação a dispositivos de escoamento contínuo baseados em canais com diâmetros da ordem de micrometros ou milímetros.

g. O tempo de residência tem efeito significativo sobre a extensão da importância da espessura do filme de fotocatalisador sobre o

desempenho de reatores fotocatalíticos. Quanto menor o tempo de residência, maior o impacto da quantidade de catalisador depositado nas paredes de microcanais a reatores tubulares com diâmetro na faixa de milímetros ou centímetros.

h. Há uma região ótima para a condução de reações fotocatalíticas em função da espessura do canal e da espessura do filme de fotocatalisador. Nota-se prontamente a existência de uma região ótima para esse conjunto de variáveis.

i. A avaliação do modelo em domínio 2D axissimétrico indicou comportamento coerente. Em todos os tempos de residência avaliados verificou-se aumento significativo da conversão à medida em que o diâmetro do canal foi reduzido, com consequente aumento da razão área/volume.

j. O estado estacionário foi obtido após aproximadamente 120 min de reação para o tempo de residência de 60 s, enquanto que para o tempo de residência de 30 s o estado estacionário foi obtido após aproximadamente 90 min de reação para o reator com 600 μm . Para o reator com 1200 μm , o estado estacionário foi obtido após aproximadamente 80 min de reação para o tempo de residência de 60 s e, para 30s, após 60 min. Já para o reator com 2300 μm , o estado estacionário foi obtido após 60 min para o tempo de residência de 60 s e em 30 min para o tempo de residência de 30 s. Ao se comparar os resultados teóricos e experimentais obtidos para o reator de 1200 μm observa-se que este comportamento vai ao encontro das observações teóricas obtidas a partir da modelagem computacional. Além disso, é conveniente destacar que os níveis de conversão obtidos experimentalmente estão de acordo (com alto grau de similaridade) com os resultados teóricos.

4. Maiores extensões de descoloração do poluente modelo foram obtidas quando se irradiou o microchip com lâmpada UV-A convencional em relação aos ensaios com lâmpada de UV-LED (devido ao fato de que a potência da primeira era superior à da segunda). No entanto, constatou-se a viabilidade em se utilizar lâmpadas de UV-LED para o abatimento fotocatalítico de poluentes em reatores microestruturados. Arranjos compostos por diversas lâmpadas de UV-LED podem ser utilizados com o intuito de se aumentar a potência de irradiação, levando a um maior

desempenho quanto à degradação do poluente, sem, contudo, comprometer a compactação do dispositivo.

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- a. Avaliar os reatores tubulares utilizando outro composto como surfactantes e fármacos.
- b. Investigar diferentes métodos para a deposição do filme de fotocatalisador.
- c. Avaliar o modelo computacional em 3D, resolvendo os perfis de intensidade luminosa e concentração ponto a ponto no filme de fotocatalisador e considerando, portanto, não-heterogeneidade radial.
- d. Modelar o sistema resolvendo a distribuição luminosa, ao invés de impor a irradiância como condição de contorno.
- e. Verificar o efeito da distribuição da espessura do filme de fotocatalisador ao longo da circunferência do reator tubular.
- f. Verificar a observância dos efeitos relatados neste trabalho em diferentes geometrias.
- g. Modelar o processo considerando o catalisador alimentado em suspensão juntamente com o poluente (*slurry*).
- h. Propor um reator modular e compacto, baseado em microcanais, para o tratamento de água em regiões remotas.

7. REFERÊNCIAS

ALBERICI, R. M. Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea. Tese de Doutorado. Curso de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, 1996.

AMII, H.; NAGAKI, A.; YOSHIDA, J. Flow microreactor synthesis in organo-fluorine chemistry. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 9, p. 2793 – 2802, 2013.

ARAN, H. C.; SALAMON, D; RIJNAARTS, T.; MUL, G.; WESSLING, M.; LAMMERTINK, R. G. H. Porous Photocatalytic Membrane Microreactor (P2M2): A new reactor concept for photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 225, p. 36 – 41, 2011.

BALCIOGLU, I. A.; ARSLAN, I.; SACAN, M. T. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental Technology*, v. 22, p. 813 – 835, 2001.

BASHEER, C.; HUSSAIN, F. S. J.; LEE, H. K.; VALIYAVEETIL, S. Design of a capillary-microreactor for efficient Suzuki coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, v. 45, p. 7297–7300, 2004.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; FATHI, H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes. *Journal Hazardous Materials B*, v. 136, p. 816 – 821, 2006.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation forenvironmental applications: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 102 – 118, 2002.

BIRD, R. B.; STEWARD, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc, 2007.

BONNEIL, E.; MERCIER, M.; WALDRON, K. C. Reproducibility of a solid-phase trypsin microreactor for peptide mapping by capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, v. 404, p. 29 – 45, 2000.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 39, p. 836 – 844, 2016.

BOYJOO, Y.; ANG, M.; PAREEK, V. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, v. 101, n. 1, 764-784, 2013.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua Aplicação Ambiental, n. 3, v. 1, p. 36 – 47, 2012.

BRIVIO, M.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N. Miniaturized continuous flow reaction vessels: influence on chemical reactions. *Lab on a Chip*, v. 6, p. 329 – 344, 2006.

CHAN, E. M.; ALIVISATOS, A. P.; MATHIES, R. A. High-temperature microfluidic synthesis of CdSe nanocrystals in nanoliter droplets. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 13854 – 13861, 2005.

CHARLES, G.; CARMES, T. R.; BECHEIKH, N.; FALK, L.; COMMENGE, J. M.; CORBEL, S. Determination of kinetic constants of a photocatalytic reaction in micro-channel reactors in the presence of mass-transfer limitation and axial dispersion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 223, p. 202 – 211, 2011.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, p. 186 – 205, 2005.

CHEN, H. Y.; LAHANN, J. Fabrication of Discontinuous Surface Patterns within Microfluidic Channels Using Photodefinable Vapor-Based Polymer Coatings. *Analytical Chemistry*, v. 77, p. 6909 – 6914, 2005.

CHEN, D. H.; YE, X.; LI, K. Oxidation of PCE with a UV LED Photocatalytic Reactor. *Chem. Eng. Technol.*, v. 28, n. 1, p. 95-97, 2005.

COMER, E.; ORGAN, M. G. A Microreactor for Microwave-Assisted Capillary (Continuous Flow) Organic Synthesis. *Journal of the Chemical Society*, v. 127, p. 8160 – 8167, 2005.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Perspective Advanced Oxidation Processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, p. 769 – 776, 2008.

COYLE, E. E.; OELGEMOLLER, M. Micro-photochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? *Photochemical Photobiological Sciences*, v. 7, p. 1313–1322, 2008.

CSAY, T.; HOMLOK, R.; ILLÉS, E.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. The Chemical Background of Advanced Oxidation Processes. *Israel Journal of Chemistry*, v. 54, p. 233 – 241, 2014.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, p. 317 – 322, 2004.

DANIEL, D.; GUTZ, I. G. R. Microfluidic cell with a TiO₂-modified gold electrode irradiated by an UV-LED for *in situ* photocatalytic decomposition of organic matter and its potentially for voltammetric analysis of metal ions. *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 522 – 528, 2007.

DEVIPRIYAS, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials Solar Cells*, v. 86, p. 309 – 348, 2005.

EDEL, J. B.; FORTT, R.; MELLO, J. C.; MELLO, A. J. Microfluidic routes to the controlled production of nanoparticles. *Chemical Communications*, p. 1136 – 1137, 2002.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. Microreactors - New Technology for Modern Chemistry. *Organic Process Research & Development* v. 5, p. 89–90, 2001.

ESKANDARLOO, H.; BADIEI, A.; BEHNAJADY, M. A.; ZIARANI, G. M. UV-LEDs assisted preparation of silver deposited TiO₂ catalyst bed inside microchannels as a high efficiency microphotoreactor for

cleaning polluted water. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 158-167, 2015.

ESPINDOLA, J. S. Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de soluções de etanol em água. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2010.

FLETCHER, P. D. I.; HASWELL, S. J.; ZHANG, X. Electrokinetic control of a chemical reaction in a lab-on-a-chip micro-reactor: measurement and quantitative modelling. *Lab Chip*, v. 2, p. 102 – 112, 2002.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1, p. 1 – 21, 2000 (a).

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 4683 - 4690, 2000 (b).

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, v. 63, p. 515 – 582, 2008.

GARCÍA, M. J.; RUIZ, N.; MUÑOZ, I.; DOMÉNECH, X.; GARCÍA, H. J. A.; TORRADES, F. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 138, p. 218 – 225, 2006a.

GEYER, K.; CODÉE, J. D. C.; SEEBERGER, P. H. Microreactors as Tools for Synthetic Chemists—The Chemists Round Bottomed Flask of the 21st Century? *Chemistry European Journal*, v. 12, p. 8434 – 8442, 2006.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidations technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501 – 551, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 553 – 597, 2004b.

GONZE, E.; COMMENGES, N.; GONTHIER, Y.; BERNIS, A. High frequency ultrasound as a pre- or post-oxidation for paper mill wastewaters and landfill leachate treatment. *Journal of Chemical & Engineering*, v. 92, p. 215 – 225, 2003.

GORGES, R.; MEYER, S.; KREISEL, G. Photocatalysis in microreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 167, p. 95 – 99, 2004.

GUARDIA, M.; RUZICKA, J. Towards Environmentally Conscientious Analytical Chemistry Through Miniaturization, Containment and Reagent Replacement. *Analyst*, Vol. 120, Fevereiro, 1995.

HAMALOGLU, K. O.; SAG, E.; TUNCEL, A. Bare, gold and silver nanoparticle decorated, monodisperse-porous titania microbeads for photocatalytic dye degradation in a newly constructed microfluidic, photocatalytic packed-bed reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 332, p. 60 – 65, 2017.

HARTMAN, R. L.; JENSEN, K. F. Microchemical systems for continuous-flow synthesis. *Lab Chip*, v. 9, p. 2495 – 2607, 2009.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, n. 12, p. 8269 – 8285, 2005.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamental and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, p. 115 – 129, 1999.

HE, Z.; LI, Y.; ZHANG, Q.; WANG, H. Capillary microchannel-based microreactors with highly durable ZnO/TiO₂ nanorod arrays for rapid, high efficiency and continuous-flow photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 93, p. 376 – 382, 2010.

HE, R.; CAO, S.; ZHOU, P.; YU, J. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, p. 989 – 1007, 2014.

HODGSON, A. T.; SULLIVAN, D. P.; FISK, W. J. Evaluation of Ultra-Violet Photocatalytic Oxidation (UVPCO) for Indoor Air Applications: Conversion of Volatile Organic Compounds at Low Part-per-Billion Concentrations. Report Number: LBNL – 58936, 2005.

HOFFMANN, M. R.; MARTINS, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 69 – 96, 1995.

HORAKOVA, M.; MARTIN, N.; AUBRY, E.; SPATENKA, P. Photocatalysis of Ag doped TiO_x Films prepared at room temperature. *Catalysis Letters*, v. 132, p. 244 – 247, 2009.

HORÁKOVA, M.; KLEMENTOVÁ, S.; KRIZ, P.; BALAKRISHNA, S. K.; SPATENKA, P.; GOLOVKO, O.; HÁJKOVÁ, P.; EXNAR, P. The synergistic effect of advanced oxidation processes to eliminate resistant chemical compounds. *Surface & Coatings Technology*, v. 241, p. 154 – 158, 2014.

HUANG, Y.; SHAN, W.; LIU, B.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; LU, H.; YANG, P. Zeolite nanoparticle modified microchip reactor for efficient protein digestion. *Lab on a Chip*, v. 6, p. 534 – 539, 2006.

HUBER, M.; MEYER, U.; RYS, P. Biodegradation Mechanisms of Linear Alcohol Ethoxylates under Anaerobic Conditions. *Environmental Science Technology*, v. 34, p. 1737 – 1741, 2000.

HURTADO, L.; CASADOS, D. S.; ALARCÓN, L. E.; ROMERO, R.; NATIVIDAD, R. Multiphase photo-capillary reactors coated with TiO₂ films: preparation, characterization and photocatalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 39 – 47, 2016.

JENSEN, K. F. Microreaction engineering – is small better? *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 293 – 303, 2001.

JO, W. K.; PARK, G. T.; TAYADE, R. J. Synergetic effect of adsorption on degradation of malachite green dye under blue LED irradiation using

spiral-shaped photocatalytic reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 90, p. 2280-2289, 2015.

JOLLIFFE, H. G.; GEROGIORGIS, D. I. Process modelling and simulation for continuous pharmaceutical manufacturing of ibuprofen. *Chemical engineering research and design*, v. 97, p. 175 – 191, 2015.

LEE, N. Y.; LIM, J. R.; KIM, Y. S. Selective patterning and immobilization of biomolecules within precisely-defined micro-reservoirs. *Biosensors and Bioelectronics* v. 21, p. 2188–2193, 2006.

LUCKARIFT, H. R.; KU, B. S.; DORDICK, J. S.; SPAIN, J. C. Silica-Immobilized Enzymes for Multi-Step Synthesis in Microfluidic Devices. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 98, No. 3, p. 701 – 705, 2007.

KAJI, N.; TEZUKA, Y.; TAKAMURA, Y.; UEDA, M.; NISHIMOTO, T.; NAKANISHI, H.; HORIIKE, Y.; BABA, Y. Separation of Long DNA Molecules by Quartz Nanopillar Chips under a Direct Current Electric Field. *Analytical Chemistry*, v. 76, p. 15 – 22, 2004.

KATAYAMA, K.; TAKEDA, Y.; SHIMAOKA, K.; YOSHIDA, K.; SHIMIZU, R.; ISHIWATA, T.; NAKAMURA, A.; KUWAHARA, S.; MASE, A.; SUGITA, T.; MORI, M. Novel method of screening the oxidation and reduction abilities of photocatalytic materials. *Analyst*, v. 139, p. 1953 – 1959, 2014.

KATO, K. S.; KATO, M.; TOYO'OKA, T. Creation of an On-Chip Enzyme Reactor by Encapsulating Trypsin in Sol-Gel on a Plastic Microchip. *Analytical Chemistry*, v. 75, p. 388 – 393, 2003.

KIM, S. M.; LEE, S. H.; SUH, K. Y. Cell research with physically modified microfluidic channels: A review. *Lab on a Chip*, v. 8, p. 1015 – 1023, 2008.

KOBAYASHI, J.; MORI, Y.; OKAMOTO, K.; AKIYAMA, R.; UENO, M.; KITAMORI, T.; KOBAYASHI, S. A microfluidic device for conducting gas-liquid-solid hydrogenation reactions. *Science*, v. 304, p. 1305 – 1308, 2004.

KOLOUCH, A.; HÁJKOVÁ, P.; MACKOVÁ, A.; HORÁKOVÁ, M.; HOUDKOVÁ, J.; SPATENKA, P.; HUČEK, S. Photocatalytic TiO₂ thin

Film Prepared by PE CVD at low Temperature. *Plasma Processes and Polymers*, v. 4, p. 350 – 355, 2007.

LEE, N. Y.; LIM, J. R.; KIM, Y. S. Selective patterning and immobilization of biomolecules within precisely-defined micro-reservoirs. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 21, p. 2188 – 2193, 2006.

LEI, L.; WANG, N.; ZHANG, X. M.; TAI, Q.; TSAI, D. P.; CHAN, H. L. W. Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy. *Biomicrofluidics*, v. 4, 043004, 2010.

LEVINE, L. H.; RICHARDS, J. T.; COUTTS, J. L.; SOLER, R.; MAXIK, F.; WHEELER, R. M. Feasibility of Ultraviolet-Light-Emitting Diodes as an Alternative Light Source for Photocatalysis. *Air & Waste Manage. Assoc.*, v. 61, p. 932 – 940, 2011.

LINDSTROM, H.; WOOTTON, R.; ILES, A. High surface area titania photocatalytic microfluidic reactors. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 53, p. 695 – 702, 2007.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 735 – 758, 1995.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis – Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 89 – 114, 1999.

LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, v. 76, p. 235 – 246, 2002.

LOGAN, T. C.; CLARK, D. S.; STACHOWIAK, T. B.; SVEC, F.; FRECHET, M. J. Photopatterning Enzymes on Polymer Monoliths in Microfluidic Devices for Steady-State Kinetic Analysis and Spatially Separated Multi-Enzyme Reactions. *Analytical Chemistry*, v. 79, p. 6592 – 6598, 2007.

LU, H.; SCHMIDT, M. A.; JENSEN, K. F. Photochemical reactions and on-line UV detection in microfabricated reactors. *Lab on a Chip*, v. 1, p. 22–28, 2001.

MA, J.; ZHANG, L.; LIANG, Z.; ZHANG, W.; ZHANG, Y. Monolith-based immobilized enzyme reactors: Recent developments and applications for proteome analysis. *Journal Separation Science*, v. 30, p. 3050 – 3059, 2007.

MA, J.; LIANG, Z.; QIAO, X.; DENG, Q. D.; TAO, D.; ZHANG, L.; ZHANG, Y. Organic-Inorganic Hybrid Silica Monolith Based Immobilized Trypsin Reactor with High Enzymatic Activity. *Analytical Chemistry*, v. 80, p. 2949 – 2956, 2008.

MAI, Y.; ZHOU, Y.; YAN, D. Real-Time Hierarchical Self-Assembly of Large Compound Vesicles from an Amphiphilic Hyperbranched Multiarm Copolymer. *Small*, v. 3, No. 7, p. 1170 – 1173 2007.

MALKHASIAN, A. Y. S.; IZADIFARD, M.; ACHARI, G.; LANGFORD, C. H. Photocatalytic degradation of agricultural antibiotics using a UV-LED light source. *Journal Environmental Science and Health, Part B*, v. 49, p. 35 – 40, 2014.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, v. 225, p. 111 – 135, 2014.

MAS, N.; JACKMAN, R. J.; SCHMIDT, M. A.; JENSEN, K. F. Microchemical Systems for Direct Fluorination of Aromatics. MicroChemical Systems Technology Center, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA, *Microreaction Technology*, 2001; *IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology*; Editors: Matlosz, M., Ehrfeld, W., Baselt, J.P. (Eds.)

MASON, B. P.; PRICE, K. E. P.; STEINBACHER, J. L.; BOGDAN, A. R.; MCQUADE, D. T. Greener Approaches to Organic Synthesis Using Microreactor Technology. *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2300 – 2318, 2007.

MASUYAMA, A.; ENDO, C.; TAKEDA, S.; NOJIMA, M.; ONO, D.; TAKEDA, T. Ozone-Cleavable Gemini Surfactants. Their Surface-Active Properties, Ozonolysis, and Biodegradability. *Langmuir*, v. 16, p. 368 – 373, 2000.

MATSUSHITA, Y.; OHBA, N.; KUMADA, S.; SUZUKI, T.; ICHIMURA, T. Photocatalytic N-alkylation of benzylamine in microreactors. *Catalysis Communications*, v. 8 p. 2194–2197, 2007.

MATSUSHITA, Y.; KUMADA, S.; WAKABAYASHI, K.; SAKEDA, K.; ICHIMURA, T. Photocatalytic Reduction in Microreactors. *Chemistry Letters*, v. 35, No. 4, p. 410 – 411, 2006.

MELLO, J.; MELLO, A. Microscale reactors: nanoscale products. *Lab on a Chip*, v. 4, p. 11 – 15, 2004.

MILLER, P. W.; LONG, N. J.; MELLO, A. J.; VILAR, R.; PASSCHIERC, J.; GEEC, A. Rapid formation of amides via carbonylative coupling reactions using a microfluidic device. *Chem. Commun.*, p. 546 – 548, 2006.

MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, p. 1 – 35, 1997.

MILOZIC, N.; LUBEJ, M.; NOVAK, U.; ZNIDARSIC-PLAZL, P.; PLAZL, I. Evaluation of diffusion coefficient determination using a microfluidic device. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 28, n. 2, p. 215-223, 2014.

MIYAZAKI, M.; SHIBUE, M.; OGINO, K.; NAKAMURA, H.; MAEDA, H. Enzymatic synthesis of pyruvic acid from acetaldehyde and carbon dioxide. *Chemical Communications*, p. 1800 – 1801, 2001.

MO, J.; ZHANG, Y.; XU, Q.; LAMSON, J. J.; ZHAO, R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environmental*, v. 43, p. 2229 – 2246, 2009.

MOORE, J. S.; JENSEN, K. F. Automation in Microreactor Systems, chapter 4 in *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis* edited by Thomas Wirth, second edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2013.

MUROV, L. S.; CARMICHAEL, I.; HUG, G. L. Handbook of Photochemistry. Second edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc., 1993.

MUZAKKI, A.; SHABRANY, H.; SALEH, R. Synthesis of ZnO/CuO and TiO₂/CuO Nanocomposites for light and ultrasound assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. The 3rd International Conference on Advanced Materials Science and Technology (ICAMST), 2015.

NAGRATH, S.; SEQUIST, L. V.; MAHESWARAN, S.; BELL, D. W.; IRIMIA, D.; ULKUS, L.; SMITH, M. R.; KWAK, E. L.; DIGUMARTHY, S.; MUZIKANSKY, A.; RYAN, P.; BALIS, U. J.; TOMPKINS, R. G.; HABER, D. A.; TONER, M. Isolation of rare circulating tumour cells in cancer patients by microchip technology. Nature, v. 450, 1235 – 1241, 2007.

NAKAMURA, H.; YAMAGUCHI, Y.; MIYAZAKI, M.; MAEDA, H.; UEHARA, M. Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor. Chemical Communications, p. 2844 – 2845, 2002.

NAKAMURA, H.; LI, X.; WANG, H.; UEHARA, M.; MIYAZAKI, M.; SHIMIZU, H.; MAEDA, H. A simple method of self assembled nanoparticles deposition on the micro-capillary inner walls and the reactor application for photo-catalytic and enzyme reactions. Chemical Engineering Journal, v. 101, p. 261 – 268, 2004.

NAKAMURA, A.; YOSHIDA, K.; KUWAHARA, S.; KATAYAMA, K. Photocatalytic organic syntheses using a glass-milled microchip. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 322 – 323, p. 35 – 40, 2016.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and Applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 13, p. 169 – 189, 2012.

NATARAJAN, K.; NATARAJAN, T. S.; BABAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. Chem. Eng. J., v. 178, p. 40-49, 2011.

NATH, R. K.; ZAIN, M. F. M.; KADHUM, A. A. H. Photocatalysis – a novel approach for solving various environmental and disinfection problems: a brief review. *Journal of Applied Sciences Research*, v. 8, n. 8, p. 4147 – 4155, 2012.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p. 33 – 50, 2003.

NGE, P. N.; ROGERS, C. I.; WOOLLEY, A. T. Advances in microfluidic materials, functions, integration and applications. *Chemical Reviews*, v. 113, p. 2550 – 2583, 2013.

NGUYEN, N. T.; WERELEY, S. T. Fundamentals and applications of microfluidics. Second edition, Artech House, Inc., 2006.

NIELSEN, M. G.; IN, S. -I.; VESBORG, P. C. K.; PEDERSEN, T.; ALMTOFT, K. P.; ANDERSEN, I. H.; HANSEN, O.; CHORKENDORFF, I. A generic model for photocatalytic activity as a function of catalyst thickness. *Journal of Catalysis*, v. 289, n. 1, p. 62 – 72, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 69 – 72, 1998.

ODA, K.; ISHIZAKA, Y.; EITOKU, T. KATAYAMA, K. Analysis of Photocatalytic Reactions Using a TiO₂ Immobilized Microreactor. *Analytical Sciences* September, v. 26, p. 969 – 972, 2010.

OELGEMÖLLER, M.; HOFFMANN, A. D. N.; SHVYDKIV, O. From 'Lab & Light on a Chip' to Parallel Microflow Photochemistry. *Australian Journal Chemistry*, v. 67, p. 337–342, 2014.

OKUDA, M.; TSURUTA, T.; KATAYAMA, K. Lifetime and diffusion coefficient of active oxygen species generated in TiO₂ sol solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 2287–2292, 2009.

OLIVEIRA, C. A. S. Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocatalise utilizando LED UV. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia, UNICAMP, 2013.

OLLER, I.; MALATO, S.; PÉREZ, J. A. S. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination — A review. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141 – 4166, 2011.

OULD-MAME, S. M.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ – kinetic studies. *International Journal of Photoenergy*, v. 2, n. 1, p. 59-66, 2000.

PADOIN, N.; SOARES, C. An explicit correlation for optimal TiO₂ film thickness in immobilized photocatalytic reaction systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 310, n. 2, p. 381-388, 2017.

PADOIN, N.; ANDRADE, L.; ÂNGELO, J.; MENDES, A.; MOREIRA, R. F. P. M.; SOARES, C. Intensification of photocatalytic pollutant abatement in microchannel reactor using TiO₂ and TiO₂-graphene. *AIChE Journal*, v. 62, n. 8, p. 2794-2802, 2016.

PANT, H. R.; PARK, C. H.; PANT, B.; TIJING, L. D.; KIM, H. Y.; KIM, C. S. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZnO nano-flower containing TiO₂ NPs.

PATOCZKA, J.; PULLIAM, G. W. Biodegradation and secondary effluent toxicity of ethoxylated surfactants. *Water Research*, v. 24, n. 8, p. 965 – 972, 1990.

PERA, T. M.; GARCÍA, M. V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219 – 256, 2004.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organiccontaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1 – 84, 2006.

POULIOS, I.; AETOPOULOU, I. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. *Environmental Technology*, v. 20, p. 479 – 487, 1999.

POULIOS, I.; MICROPOULOU, E.; PANOU, R.; KOSTOPOULOU, E. Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 41, p. 345 – 355, 2003.

QU, H.; WANG, H.; LU, H.; KONG, J.; YANG, P.; LIU, B. Stable Microstructured Network for Protein Patterning on a Plastic Microfluidic Channel: Strategy and Characterization of On-Chip Enzyme Microreactors. *Analytical Chemistry*, v. 76, p. 6426 – 6433 2004.

REBROV, E. V.; KLINGER, E. A.; MURCIA, A. B.; SULMAN, E. M.; SCHOUTEN, J. C. Selective Hydrogenation of 2-Methyl-3-butyne-2-ol in a Wall-Coated Capillary Microreactor with a Pd₂₅Zn₇₅/TiO₂ Catalyst. *Organic Process Research & Development* v. 13, p. 991 – 998, 2009.

ROCHA, R. P.; RESTIVO, J.; SOUSA, J. P. S.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Nitrogen-doped carbon xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, v. 241, p. 73 – 79, 2015.

RYU, S. W.; KIM, E. J.; KO, S. K.; HAHN, S. H. Effect of calcination on the structural and optical properties of M/TiO₂ thin films by RF magnetron co-sputtering. *Materials Letters*, v. 58, p. 582 – 587, 2004.

SAKTHIVEL, S.; SHANKAR, M. V.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Photocatalytic decomposition of leather dye, comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads. *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 148, p. 153-159, 2002.

SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARÍN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron (III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. *Solar Energy*, v. 29, p. 853 – 860, 2004.

SAUER, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARIÑAS, B. J.; MAYES, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, v. 452, p. 301 – 310, 2008.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Review*, v. 114, p. 9919 – 9986, 2014.

SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 189, p. 258 – 263, 2007.

SEONG, G. H.; HEO, J.; CROOKS, R. M. Measurement of enzyme kinetics using a continuous – flow microfluidic system. *Analytical Chemistry*, v. 75, p. 3161 – 3167, 2003.

SHORE, G.; ORGAN, M. G. Diels–Alder cycloadditions by microwave-assisted, continuous flow organic synthesis (MACOS): the role of metal films in the flow tube. *Chemical Communications*, p. 838 – 840, 2008.

SHOURONG, Z.; HUANG, Q.; ZHOU, J.; WANG, B. A study on dye photoremoval in TiO₂ suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.108, p. 235 – 238, 1997.

SPASIANO, D.; MAROTTA, R.; MALATO, S.; IBÁÑEZ, P. F.; SOMMA, I. D. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 170, p. 90 – 123.

SU, Y.; STRAATHOF, N. J. W.; HESSEL, V.; NO, T. Photochemical Transformations Accelerated in Continuous-Flow Reactors: Basic Concepts and Applications. *Chemistry European Journal*, v. 20, p. 10562 – 10589, 2014.

SU, Y.; HESSEL, V.; NOËL, T. A Compact Photomicroreactor Design for Kinetic Studies of Gas-Liquid Photocatalytic Transformations. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 61, n. 7, p. 2215 – 2227, 2015.

SURI, R. P. S.; JUNBIAO, L.; DAVID, W. H.; JOHN, C. C.; DAVID, L. P.; MICHAEL, E. M. Heterogeneous photocatalytic oxidation of

hazardous organic contaminants in water. *Water Environment Research*, v. 65, p. 665 – 673, 1993.

TAKAGI, M.; MAKI, T.; MIYAHARA, M.; MAE, K. Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe. *Chemical Engineering Journal*, v. 101, p. 269 – 276, 2004.

TAKEI, G.; KITAMORI, T.; KIM, G. B. Photocatalytic redox-combined synthesis of L-pipecolic acid with a titania-modified microchannel chip. *Catalysis Communications*, v. 6, p. 357 – 360, 2005.

TANIYASU, Y.; KASU, M.; MAKIMOTO, T. An aluminium nitride light-emitting-diode with a wavelength of 210 nanometers. *Nature*, v. 441, p. 325 – 328, 2006.

TAYADE, R. J.; NATARAJAN, T. S.; BABAJ, H. C. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye using Ultraviolet Light Emitting Diodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 10262-10267, 2009.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados. *Caderno temático*. v. 3. Instituto de Química UNICAMP, Campinas, 2004.

TOMPKINS, D. T.; ZELTNER, W. A.; LAWNICKI, B. J.; ANDERSON, M. A. Evaluation of Photocatalysis for Gas-Phase Air Cleaning – Part 1: Process, Technical, and Sizing Considerations. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. (www.ashrae.org), 2005.

TSUCHIYA, N.; KUWABARA, K.; HIDAKA, A.; ODA, K.; KATAYAMA, K. Reaction kinetics of dye decomposition processes monitored inside a photocatalytic microreactor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, p. 4661 – 4741, 2012.

VEZZOLI, M.; MARTENS, W. N.; BELL, J. M. Investigation of phenol degradation: true reaction kinetics on fixed film titanium dioxide photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 404, p. 155 – 163, 2011.

VISAN, A.; RAFIEIAN, D.; OGIEGLO, W.; LAMMERTINK, R. G. H. Modeling intrinsic kinetics in immobilized photocatalytic microreactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150-151, n. 1, p. 93-100, 2014.

XU, S.; NIE, Z.; SEO, M.; LEWIS, P.; KUMACHEVA, E.; STONE, H. A.; GARSTECKI, P.; WEIBEL, D. B.; GITLIN, I.; WHITESIDES, G. M. Generation of Monodisperse particles by using microfluidics: control over size, shape, and composition. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, p. 724 – 728, 2005.

WAGNER, J.; KÖHLER, J. M. Continous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor. *Nano Letters*, v. 5, p. 685 – 691, 2005.

WANG, H.; NAKAMURA, H.; UEHARA, M.; MIYAZAKI, M.; MAEDA, H. Preparation of titânia particles utilizing the insoluble phase interface in a microchannel reactor. *Chemical Communications*, p. 1462 – 1463, 2002.

WATTS, P.; WILES, C. Recent advances in synthetic micro reaction technology. *Chemical Communications*, p. 443 – 467, 2007.

WESTER, H. J.; SCHOULTZ, B. W.; HULTSCH, C.; HENRIKSEN, G. Fast and repetitive in-capillary production of [18F] FDG. *European Journal Nuclear Medicine Molecular Imaging*, v. 36, p. 653 – 658, 2009.

WILES, C.; WATTS, P. Continuous Flow Reactors, a Tool for the Modern Synthetic Chemist. *European Journal Organic Chemistry*, p. 1655 – 1671, 2008.

WIRTH, T. *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*. Second Edition, Wiley – VCH, Germany, 2013.

WOOTTON, R. C. R.; FORTT, R.; MELLO, A. J. On-chip generation and reaction of unstable intermediates—monolithic nanoreactors for diazonium chemistry: Azo dyes. *Lab on a Chip*, v. 2, p. 5 – 7, 2002.

WU, H.; TIAN, Y.; LIU, B.; LU, H.; WANG, X.; ZHAI, J.; JIN, H.; YANG, P.; XU, Y.; WANG, H. Titania and Alumina Sol-Gel-Derived Microfluidics Enzymatic-Reactors for Peptide Mapping: Design, Characterization, and Performance. *Journal of Proteome Research*, v. 3, p. 1201 – 1209, 2004.

ZHANG, X.; STEFANICK, S.; VILLANI, F. Application of Microreactor Technology in Process Development. *Organic Process Research & Development*, v. 8, p. 455–460, 2004.

ZHANG, S.; ZHAO, H.; JIANG, D.; JOHN, R. Photoelectrochemical determination of chemical oxygen demand based on an exhaustive degradation model in a thin-layer cell. *Analytica Chimica Acta*, v. 514, p. 89–97, 2004.

ZHANG, Q.; ZHANG, Q.; WANG, H.; LI, Y. A high efficiency microreactor with Pt/ZnO nanorod arrays on the inner wall for photodegradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, p. 254-255, p. 318–324, 2013.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment*, v. 38, p. 645 – 654, 2003.