

Utilização de fluidodinâmica computacional (CFD) para o desenvolvimento de um sistema fotocatalítico estruturado e avaliação da melhora de desempenho de um revestimento fotocatalítico ao longo do tempo

Diógenes Frederichi^{1*}; Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante¹; Marcos de Souza¹

¹Universidade Estadual de Maringá – UEM, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PEQ, Avenida Colombo, 5790 – Bloco E46 – Sala 09, 87020-900, Maringá/PR, *dfrederichi@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho objetivou o desenvolvimento de um sistema fotocatalítico utilizando técnicas de fluidodinâmica computacional e impressão 3D. Foram propostas e sintetizadas diferentes estruturas para um fotorreator do tipo anular, na qual foram revestidas com uma formulação de tinta acrílica comercial e ZnO em fase ativa. A partir de ensaios fotocatalíticos e caracterização dos materiais, foi possível constatar grande aumento de área específica nos fotocatalisadores e um desempenho constante durante os ensaios por mais de 40 horas de operação. Além disso, observou-se um desempenho gradual ao longo dos quatro primeiros ensaios de reutilização dos fotocatalisadores, o que foi objeto de estudo deste trabalho. O sistema foi eficiente na redução da concentração de uma solução de Cafeína em até 44% e de uma solução de corante reativo RB250 em até 43%, ambos em um regime de operação em batelada por 180 minutos e concentrações iniciais de 10 ppm.

Palavras-chave: ZnO, CFD, revestimento fotocatalítico, impressora 3D, tinta fotocatalítica.

ABSTRACT - This study aimed to develop a photocatalytic system using computational fluid dynamics techniques and 3D printing. Different structures were proposed and synthesized for an annular-type photoreactor, which were coated with a commercial acrylic paint formulation combined with ZnO as the active phase. Based on photocatalytic tests and material characterization, a significant increase in the specific surface area of the photocatalysts was observed, along with consistent performance during tests extending over 40 hours of operation. Furthermore, a gradual improvement in performance was noted over the first four reuse cycles of the photocatalysts, which was a focus of this study. The system proved effective in reducing the concentration of a caffeine solution by up to 44% and a reactive dye RB250 solution by up to 43%, both under batch operation for 180 minutes with initial concentrations of 10 ppm.

Keywords: ZnO, CFD, photocatalytic coating, 3D printer, photocatalytic ink.

Introdução

Com o objetivo de contornar problemas de separação e recuperação de fotocatalisadores após o processo fotocatalítico, existe a possibilidade de utilizar uma estrutura para fixá-los no leito do fotorreator, que podem ser chamadas de “estruturas fotocatalíticas” (1). Essas estruturas fotocatalíticas permanecem dentro do fotorreator durante as reações, da qual os produtos saem livres de fotocatalisadores, tornando o sistema favorável a aplicações em regime contínuo e livrando etapas extras de separação.

Algumas vantagens podem ser destacadas para sistemas fotocatalíticos estruturados, como a não necessidade de separação do material após o processo fotocatalítico e a possibilidade de reutilização desses materiais, tornando a técnica muito atraente economicamente (2). Por outro lado, a síntese, estabilidade e desempenho de fotocatalisadores estruturados ainda é um desafio.

Técnicas computacionais de fluidodinâmica podem ser utilizadas para melhorar sistemas e prever geometrias favoráveis para o escoamento de fluidos em um fotorreator, melhorando o grau de mistura do sistema, evitando perda de carga excessiva e formação de caminhos preferenciais (3). Com essas técnicas computacionais, também é possível ajustar a geometria de leitos fotocatalíticos que modo que a incidência luminosa seja otimizada, lembrando que a quantidade de luz que incide sobre os fotocatalisadores é um parâmetro fundamental para que o processo fotocatalítico ocorra com eficiência (4).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi utilizar a técnica de fluidodinâmica computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamic*) para desenvolver um sistema fotocatalítico estruturado para um fotorreator do tipo anular. As estruturas foram sintetizadas utilizando impressora 3D e revestidas com uma formulação de tinta acrílica comercial e ZnO em fase ativa. Os fotocatalisadores,

que aqui serão abordados como revestimentos, foram caracterizados por medidas de adsorção e dessorção de N₂ (método BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e microscopia de energia dispersiva (EDS). Foi avaliado o desempenho fotocatalítico do sistema utilizando duas estruturas fotocatalíticas distintas, de modo a confirmar resultados computacionais de CFD. Os micropoluentes utilizados para os ensaios foram a Cafeína e o corante reativo RB250.

Experimental

Fluidodinâmica computacional (CFD)

Antes da síntese das estruturas fotocatalíticas, foram propostas de forma computacional quatro estruturas distintas para as simulações fluidodinâmicas, utilizando como referência geometrias de formato espiral reportadas na literatura (5). Foram ajustados os tamanhos, espessuras e quantidades, de modo a proporcionarem o máximo de área de incidência luminosa possível para o revestimento que recobre a estrutura.

Os pacotes computacionais utilizados foram o Comsol Multiphysics e o SolidWorks, tanto para a síntese dos modelos geométricos quanto para as modelagens fluidodinâmicas. A Tabela 1 mostra os parâmetros gerais utilizados para as simulações.

Tabela 1. parâmetros gerais para as modelagens fluidodinâmicas.

Parâmetro	Valor
Tipo de fluido	Água
Coefficiente de viscosidade (μ)	$1,002 \times 10^{-3}$ Pa.s
Rugosidade média do sistema	Nula
Tipo de escoamento nas entradas	Laminar completamente desenvolvido
Aceleração gravitacional (g_x)	$-9,81 \text{ m.s}^{-2}$
Temperatura (T)	293,20 K
Pressão de saída	101325 Pa
$\dot{m}$ total	$0,010 \text{ kg.s}^{-1}$
Malha gerada	167 mil elementos (hexaedro)

As Equações 1 a 3, são as clássicas equações de conservação de massa, momento e energia, respectivamente, que foram utilizadas no pacote computacional proposto, em que ρ é a viscosidade do fluido, $\vec{\nabla}$ é o operador del, $\vec{v}$ é a velocidade vetorial, P é pressão interna, $\vec{\tau}$ é o tensor tensão de cisalhamento devido às forças viscosas, $\vec{g}$ é a força gravitacional, E é a energia total, H a entalpia, k é o coeficiente de condutividade térmica, T a temperatura, W é o trabalho gerado no volume de controle e Q é o termo de geração de calor.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho \cdot \vec{g} \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho E) + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} H) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{\tau} \cdot \vec{v}) + W + Q \quad (3)$$

Duas das estruturas propostas foram selecionadas para serem sintetizadas e avaliadas experimentalmente.

Síntese das estruturas fotocatalíticas

As impressões de todas as peças das estruturas selecionadas foram feitas utilizando uma impressora 3D. O equipamento possui volume útil de impressão de $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}^3$. Por esse motivo, as peças que possuem mais de 20 cm tiveram que ser impressas em duas partes, fazendo uso de encaixes.

Os materiais poliméricos de baixo custo disponíveis para as impressões são o ABS (acrylonitrile butadiene styrene), o PLA (polylactic acid) e o Nylon. Testes foram realizados levando a escolha do PLA, que mais se adaptou às impressões e ao equipamento utilizado.

Revestimento fotocatalítico

Para revestir as estruturas sintetizadas, foi elaborada uma formulação utilizando uma tinta acrílica comercial base d'água (Coral) e óxido de zinco (ZnO) em fase ativa (Synth).

Em um béquer de 250 mL foram adicionados 25 mL de tinta e 50 mL de água deionizada (proporção 1:2). Nessa tinta diluída, foi adicionado 5,0 gramas de ZnO, resultando em uma concentração de $0,067 \text{ gZnO.mL}^{-1}$. A solução foi agitada por 2 h a 400 rpm e colocada em um sonificador por mais 30 min, todo o procedimento foi realizado em temperatura ambiente. Essa solução foi denominada de solução precursora.

Após o preparo da solução precursora com base de tinta acrílica, as estruturas lixadas, lavadas e secas foram revestidas utilizando um pequeno rolo de pintura (outros trabalhos na literatura também reporta o uso de pincel (6)) e colocadas em estufa a 50°C por 20 min. Esse procedimento foi repetido por 6 vezes, resultando em uma cama homogênea recobrindo toda a estrutura.

Caracterização do revestimento

Os fotocatalisadores foram caracterizados por medidas de adsorção e dessorção de N₂ (método BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e microscopia de energia dispersiva (EDS). Para avaliar o comportamento do revestimento ao longo do tempo, foram coletadas e analisadas amostras ao longo de quatro ciclos de ensaios fotocatalíticos, cada um de 180 minutos de duração, sendo 20 min com a luz do fotorreator apagada e 180 min com a luz acesa.

Desempenho fotocatalítico

Para o desempenho fotocatalítico do sistema, foi utilizado como contaminantes a Cafeína (Sigma) e o corante reativo RB 250, ambos com uma concentração inicial de 10 ppm. Devido ao comportamento similar da Cafeína e do RB 250 frente ao sistema proposto, neste trabalho será apresentado apenas os resultados para a Cafeína de modo a comparar a variação dos parâmetros propostos.

Foram realizados ensaios de 200 minutos (20 min com luz apagada e 180 minutos com luz acesa), com lâmpada do tipo UVA. O fotorreator anular possui volume útil de 1200 mL e 0,41 metro de comprimento de leito. Para todos os ensaios, foram utilizados 1700 mL, com pH corrigido para neutro.

Foram coletadas 11 amostras para cada ensaio, sendo uma amostra inicial em 0 (zero) min, uma após 20 min com luz apagada e outras 9 com intervalos de 20 min durante o processo fotocatalítico. Todos os ensaios foram realizado em duplicata, na qual foi extraído a média entre eles para a apresentação dos resultados.

Resultados e Discussão

Fluidodinâmica computacional (CFD)

Duas das estruturas propostas para as modelagens podem ser visualizadas na Figura 1. Entretanto, no total, foram propostas quatro estruturas distintas: estrutura com arestas cilíndrica (Figura 1a), aresta espiral com torção de 250°, com torção de 750° e com torção de 1500° (Figura 1b).

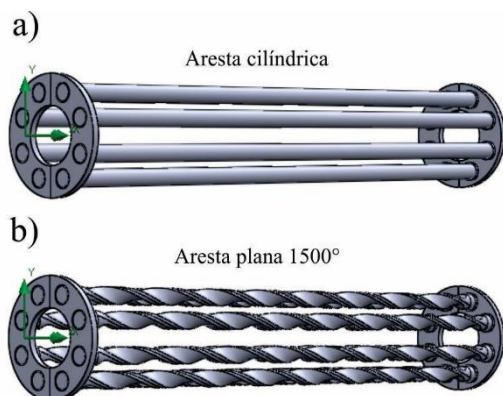


Figura 1. estrutura com arestas cilíndrica (a) e aresta espiral com torção de 1500° (b).

O resultado das simulações de CFD podem ser visualizados na Figura 2. Os perfis de deslocamento lateral do fluido foram avaliados na posição do leito fotocatalítico em 0,25 metros para ambas as estruturas, pois é uma região onde o sistema já opera com fluxo homogêneo, sem interferência significativa dos efeitos de entrada e saída. Para o sentido principal de escoamento do fluido, adotou-se o eixo x, que é o sentido de entrada e saída do fluido dentro do fotorreator.

Analizando a Figura 2a, nota-se que não houve mudanças significativas de velocidade em relação ao eixo z (tonalidades próximas do verde, indicando pouca ou nenhuma velocidade), uma vez que a estrutura utilizada na geração desse perfil é com arestas cilíndricas, não gerando fluxo rotativo no fluido ao longo do comprimento L (eixo x). Já nas figuras com as arestas planas com diferentes graus de rotação, essa mudança é observada.

Ao passo em que há o aumento no grau de rotação das arestas, a velocidade de deslocamento do fluido aumenta em relação ao eixo z (Figura 2b, Figura 2c e Figura 2d, com rotação de 250°, 750° e 1500°, respectivamente), que pode ser observada pelo aumento das tonalidades em azul e vermelho. Essa diferença de perfil indica que o fluido apresenta grau de mistura maior ao longo do perfil de escoamento no eixo x.

Assim, a estrutura com aresta cilíndrica e a estrutura com aresta espiral com 1500° de rotação foram selecionadas para os ensaios experimentais com o intuito de validar esses resultados computacionais. O motivo pelo qual optou-se por essas duas geometrias é que elas apresentaram resultados mais distintos, sendo mais provável perceber essa diferença experimentalmente.

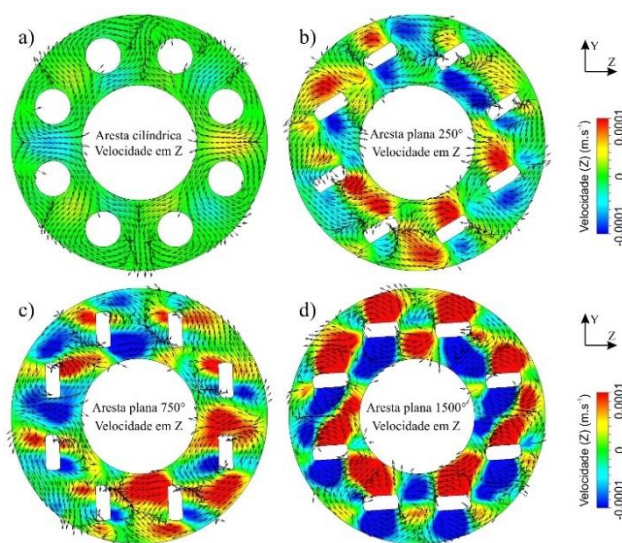


Figura 2. vetores de deslocamento e distribuição de velocidade em relação ao eixo z utilizando aresta cilíndrica (a), aresta plana com 250° de rotação (b), 750° de rotação (c) e 1500° de rotação (d). Cortes feitos na seção transversal do fotorreator em L = 0,25 m. Perfis gerados com o SolidWorks.

Ensaios fotocatalíticos

Durante os ensaios fotocatalíticos, notou-se que os fotocatalisadores aumentavam gradativamente seu desempenho ao longo dos ciclos de ensaios, estabilizando sua atividade fotocatalítica após o quarto ciclo, como pode ser visto na Figura 3. Dessa forma, para comparar o

desempenho das duas diferentes geometrias de estruturas fotocatalíticas, foi necessário comparar todos os quatro primeiros ciclos de ensaios (cada ensaio com 180 min) para ambas as estruturas.

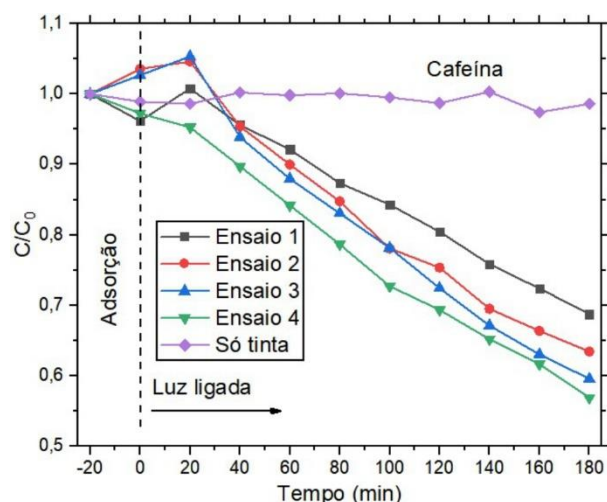


Figura 3. perfil de degradação da cafeína ao longo dos quatro ciclos de ensaios; ensaios com aresta cilíndrica, pH 7 e Tamb de 24°C.

O perfil de degradação da cafeína para os quatro primeiros ciclos de ensaios pode ser visto na Figura 4. Em média, os quatro ciclos alcançaram 37,9% de degradação com a aresta cilíndrica e 43,6% com a estrutura com aresta espiral. Vale ressaltar que a área superficial total disponível em cada geometria (somando as 8 arestas) é de 1148,5 cm² para a aresta cilíndrica e 1025,5 cm² para a aresta espiral, uma diferença de 12% a favor da aresta de geometria cilíndrica, e mesmo com essa diferença o desempenho da geometria de aresta espiral apresentou melhores resultados, corroborando com as análises qualitativas de CFD.

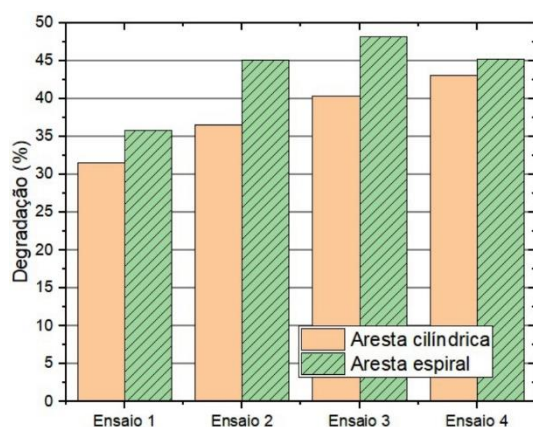


Figura 4. desempenho fotocatalítico utilizando estrutura com aresta cilíndrica e aresta espiral. Ensaios com Cafeína a 10ppm, pH 7, Tamb de 24°C.

Pela Figura 5 é possível notar que entre os ensaios de número 2 e 4 os fotocatalisadores já demonstram um desempenho limite, com variância amostral de 2,48%. Por esse motivo, as comparações de desempenho fotocatalítico foram feitas utilizando os ensaios de número 1, 2, 3 e 4, pois a partir desse ponto considera-se que os fotocatalisadores já atingiram seu desempenho máximo. Em todo caso, o revestimento fotocatalítico se mostrou muito estável ao longo do tempo, não demonstrando redução de atividade fotocatalítica mesmo após 12 ciclos de reutilização, totalizando 40 horas de operação.

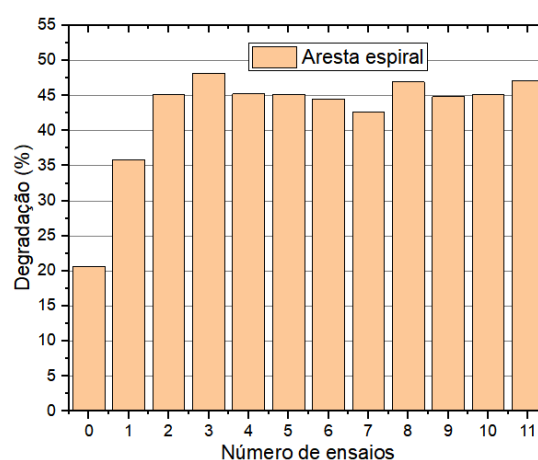


Figura 5. desempenho fotocatalítico após 12 ciclos de reutilização, na qual cada ciclo corresponde a 180 min de fotocatalise e 20 min no escuro; ensaios com Cafeína a 10ppm, pH 7, Tamb de 24°C, aresta espiral.

Caracterização dos fotocatalisadores

A Figura 6 mostra os difratogramas das amostras antes e depois do processo de incidência de luz UVA. Apesar da formulação de tintas acrílicas possuir muitos compostos, sua estrutura se mostrou muito cristalina, sem apresentar ruídos no difratograma e mesmo após os processos fotocatalíticos (incidência de luz UVA), os materiais não mostraram qualquer alteração. Nas amostras de TintaZnO e TintaZnOFoto é possível identificar os picos característicos da fase cristalina wurtzita do ZnO (7), em 32°, 34,5° e 36,5°. Alguns picos característicos da tinta comercial coincidem com picos característicos do ZnO, porém não se pode afirmar que há ZnO em fase wurtzita na formulação da tinta, já que os picos em 32° e 34,5° não foram observados. Essa não alteração da estrutura cristalina do material já era esperada, já que as amostras não foram submetidas a severas condições de temperatura e pressão, mantendo sua cristalinidade preservada. Além disso, é possível inferir que a luz UVA também não é capaz de causar esse tipo de alteração.

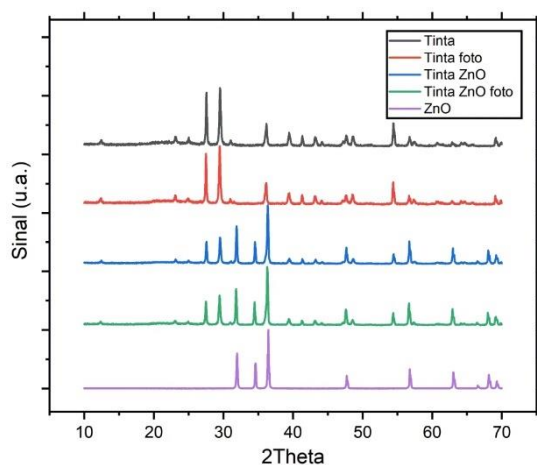


Figura 6. análise de DRX das amostras antes e depois do processo fotocatalítico.

As análises de adsorção e dessorção de N_2 gerou isotermas de tipo IV, como reportado por alguns autores de trabalhos similares (8,9). Após os materiais serem incididos pela radiação UVA (TintaFoto e TintaZnOFoto), houve um aumento no volume de N_2 adsorvido e dessorvido (Tabela 2). Essa diferença aumenta mais ainda quando há a presença do ZnO na amostra, indicando que, apesar da luz UVA ser capaz de causar leve degradação no filme de tinta, esse efeito é potencializado na presença do fotocatalisador.

No geral, esses resultados mostram que a atividade fotocatalítica do ZnO causou mudanças significativas no revestimento. Porém, não em relação a sua estrutura cristalina (como foi mostrado nas análises de DRX), mas em relação a porosidade e capacidade de fornecer sítios ativos para as reações. Esses resultados corroboram com o desempenho fotocatalítico do revestimento que foi apresentado nas seções anteriores.

Tabela 2. área superficial específica BET, volume e raio médio de poros.

Amostra	Área BET (m^2g^{-1})	Volume Poros (cm^3g^{-1})	Raio de poros (nm)
Tinta	6,152	0,0189	0,9658
TintaFoto	7,234	0,0305	0,9694
TintaZnO	7,821	0,0212	1,0908
TintaZnOFoto	16,241	0,0393	1,0934

As imagens de MEV (Figura 7a, 7c e 7e) para ambas as amostras não mostraram mudanças significativas em sua morfologia, apresentando aspecto irregular e não homogêneo. Houve muita dificuldade em identificar visualmente partículas de ZnO na amostra, pois a

granulometria da superfície da tinta se confunde com a do ZnO.

Por outro lado, com as análises de EDS, que é uma análise semiquantitativa, foi possível mapear a presença de Zn e de outros metais na superfície do material. O espectro EDS da tinta comercial (Figura 7b) indica pouca ou nenhuma presença de zinco na região analisada (pequenos pontos de cor laranja na imagem), indicando que a quantidade de piritiona de zinco (teor $\leq 0,1\%$ da formulação) utilizada pelo fabricante está presente em proporções baixíssimas. Entretanto, o espectro indica a presença de titânio (Ti: 13,2%), silício (Si: 17,0%) e cálcio (Ca: 15,6%), que podem ser provenientes de compostos aditivos e de pigmentação da tinta, como é o caso do TiO_2 (10). Outros compostos como o ouro (Au: 14,8%) e o alumínio (Al: 1,7%), são provenientes do preparo da amostra e do porta amostra utilizado na análise, respectivamente.

Já nas amostras TintaZnO (Figura 6d) e TintaZnOFoto (Figura 7f) é possível identificar uma grande proporção de zinco, que por sua vez aumentou levemente após o processo de incidência de luz UVA, passando de 33,9% para 34,9%. Porém, essa diferença é muito pequena, podendo ser atribuída a um erro do próprio equipamento e também por se tratar de amostras distintas sem que haja garantia alguma da homogeneidade microscópica do Zn ao longo da superfície desses materiais. Dessa forma, do ponto de vista superficial, não houve alterações da disposição de Zn na amostra após o processo de incidência luminosa.

Devido à dificuldade em mapear com precisão o comportamento do ZnO na superfície do revestimento, técnicas de caracterização complementar poderão ajudar a elucidar o comportamento do filme de tinta ao longo dos ensaios.

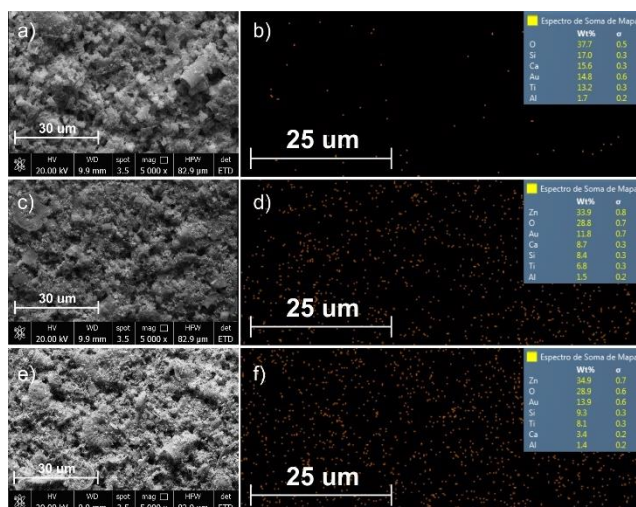


Figura 7. imagens de MEV da tinta comercial seca (a), do revestimento TintaZnO (c) e do revestimento TintaZnOFoto (e), bem como seus respectivos mapas EDS com destaque para o zinco na cor laranja (b, d e f).

Com os resultados obtidos neste trabalho, tanto de caracterização dos materiais quanto em relação ao desempenho fotocatalítico, bem como em outros trabalhos publicados na literatura (8,10), é possível propor um mecanismo de degradação do filme de tinta acrílica ao longo dos primeiros quatro ensaios observados. Ao passo em que o tempo de exposição à radiação UVA aumenta, o ZnO degrada parcialmente a resina acrílica ao seu redor e se expõe com mais facilidade, aumentando a porosidade e a área específica do revestimento, fato que foi comprovado nas análises de adsorção e dessorção de N₂.

Conclusões

O presente trabalho mostrou a eficiência significativa da utilização de ferramentas computacionais como a CFD para projetar e otimizar sistemas fotocatalíticos. Antes mesmo da aplicação do projeto na prática, é possível realizar tomadas de decisão, economizando tempo, material e recursos.

Os fotocatalisadores sintetizados a partir de uma metodologia simples, mostraram-se eficientes e capazes de operar por longos períodos de tempo, mostrando sua capacidade de reutilização e vantagens do ponto de vista operacional, já que não necessitam de etapas extras de separação após o processo fotocatalítico.

O aumento do desempenho nos primeiros ciclos de reutilização pôde ser explicada a partir dos métodos de caracterização e pesquisas na literatura, indicando que esse tipo de fotocatalisador necessita de um tempo extra para estabilizar sua atividade fotocatalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências

1. Sirirerkratana K, Kemacheevakul P, Chuangchote S. J Clean Prod. **2019**;215:123–30.
2. Zeghioud H, Khellaf N, Amrane A, Djelal H, Elfalleh W, Assadi AA, et al. J Photochem Photobiol A Chem. **2017**;346:493–501.
3. Boyjoo Y, Ang M, Pareek V. Chem Eng Sci. **2013**;101:764–84.
4. Mourão HAJL, Mendonça VR de, Malagutti AR, Ribeiro C. Quim Nov. **2009**;32(8):2181–90.
5. Díez AM, Moreira FC, Marinho BA, Espíndola JCA. Chem Eng J. **2018**;343:597–606.
6. Pawar SS, Baloji Naik R, Rath SK, Mahato TK, Kandasubramanian B. J Coatings Technol Res. **2020**;17(3):719–30.
7. Arab L, Amri A, Meftah A, Latif A, Tibermacine T, Sengouga N. Chem Phys Impact.

2023;7(July):100266.

8. Amorim SM, Suave J, Andrade L, Mendes AM, José HJ, Moreira RFPM. Prog Org Coatings. **2018**;118(January):48–56.
9. Liu J, Wang Y, Ma J, Peng Y, Wang A. J Alloys Compd. **2018**;783:898–918.
10. van Driel BA, Wezendonk TA, van den Berg KJ, Kooyman PJ, Gascon J, Dik J. Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc. **2017**;172:100–8.