



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS REITOR JOÃO DAVID FERREIRA LIMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SAYONARA VANESSA DE MEDEIROS LIMA

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO REATIVO NO REATOR FLUHELK:  
INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA OXITETRACICLINA**

FLORIANÓPOLIS

2020

Sayonara Vanessa de Medeiros Lima

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO REATIVO NO REATOR FLUHELIK:  
INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA OXITETRACICLINA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em engenharia química.

Orientador(a): Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares

Coorientador: Prof. Dr. Natan Padoin

Florianópolis

2020

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

Lima, Sayonara Vanessa de Medeiros  
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO REATIVO NO REATOR  
FLUHELK: INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA  
OXITETRACICLINA / Sayonara Vanessa de Medeiros Lima ;  
orientadora, Cíntia Soares, coorientador, Natan Padoin,  
2020.  
66 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3.  
Fluidodinâmica Computacional, CFD. 4. Fotorreator,  
FluHelik. 5. Engenharia de Reações Químicas. I. Soares,  
Cíntia. II. Padoin, Natan. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. IV. Título.

Sayonara Vanessa de Medeiros Lima

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO REATIVO NO REATOR FLUHELK:  
INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA OXITETRACICLINA**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Marcelo Lanza  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcela Kotsuka da Silva Câmara Bastos  
Universidade Regional de Blumenau

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Débora de Oliveira  
Coordenador(a) do Programa

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Orientador(a)

Florianópolis, 29 de julho de 2020.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Rosilda e Valgnis, e à minha amada irmã Lisa (em memória), que sempre estarão no meu coração.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Rosilda e Valgnis, por todo apoio, por todos os momentos em que juntos estivemos e marcaram minha história, ter os senhores em minha vida é como ter cor e luz em meus dias. A minha irmã, Lisa (em memória) que sempre estará em meu coração, você trouxe as melhores e mais felizes lembranças dos últimos 15 anos, amo muito todos vocês.

Ao meu namorado, Heithor, que em nenhum momento deixou de me apoiar e me ajudar em todos os anos que nos conhecemos, obrigada por sonhar e realizar nossos sonhos junto comigo. Você é a beleza que faltava em minha vida, te amo.

Aos meus amigos, os novos e os eternos, que estiveram comigo nessa jornada de provações e me trouxeram folego para continuar.

Aos companheiros do grupo LabMAC pelo suporte e ajuda para a concretização deste trabalho.

Aos professores membros da minha banca por sua disposição em avaliar e contribuir com esta dissertação.

Aos meus orientadores pela oportunidade de aprendizado.

Sou grata também pelo apoio financeiro disponibilizado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

A todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

The greater our knowledge increases the more our ignorance unfolds  
(John F. Kennedy, 1962)

## RESUMO

A poluição das águas é considerada hoje um dos principais problemas ambientais, apenas cerca de 3% da água encontrada no planeta é considerada apta para o consumo humano (água doce), assim, o desenvolvimento e aprimoramento de métodos de tratamentos são indispensáveis para o controle e remediação das águas. Os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam-se como uma proposta promissora na degradação de compostos orgânicos de alta toxicidade e resistentes aos métodos de tratamento convencionais (os chamados contaminantes emergentes). Considerada uma ferramenta importante no estudo e análise de processos fotoquímicos a fluidodinâmica computacional (CFD) apresenta-se de forma bastante completa, sendo possível o desenvolvimento de balanços de massa, energia (radiação) e movimento, além de, apresentar vantagens sobre as técnicas experimentais minimizando custos e o tempo de processo, permite ainda uma análise profunda e detalhada dos sistemas empregados. O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo computacional, baseado no código CFD, para investigar o processo  $UVC/H_2O_2$  aplicado a um reator fotoquímico anular, FluHelik, usando a ferramenta computacional CFD e uma cinética proposta para a degradação da oxitetraciclina. O modelo proposto foi comparado e validado a partir de dados experimentais. As simulações foram realizadas no software Comsol Multiphysics® (versão 5.3a). Os resultados da simulação CFD demonstraram uma ótima concordância com os dados experimentais relatados por (Espíndola et al., 2019), observou-se também que diversas variáveis podem influenciar no processo de degradação da OTC, especialmente a intensidade de radiação UV, altos valores de intensidade de radiação (2 kW) apresentaram conversões de 90% garantindo ainda a utilização de menores concentrações do agente oxidante ( $H_2O_2$ ) e a eliminação da etapa de purificação do efluente pós reação fotoquímica. O estudo apresentou ainda uma degradação homogênea em todo o reator, fato que pode ser explicado pela localização da fonte de irradiação.

**Palavras-chave:** Poluição das águas. Fluidodinâmica Computacional. Processos Oxidativos Avançados. Fotoquímica. FluHelik.



## ABSTRACT

Water pollution is considered today one of the main environmental problems, only about 3% of the water found on the planet is considered fit for human consumption (fresh water), thus, the development and improvement of treatment methods are indispensable for the control and remediation of water. Advanced oxidative processes (POAs) present a promising proposal for the degradation of highly toxic organic compounds that are resistant to conventional treatment methods (so-called emerging contaminants). Considered an important tool in the study and analysis of photochemical processes, computational fluid dynamics (CFD) is presented in a very complete way, making it possible to develop mass, energy (radiation) and movement balances, in addition to presenting advantages over experimental techniques. Minimizing costs and process time, it also allows a deep and detailed analysis of the systems employed. The objective of this work is to develop a computational model, based on the CFD code, to investigate the  $UVC/H_2O_2$  process applied to an annular photochemical reactor, FluHelik, using the CFD computational tool and a proposed kinetics for the degradation of oxytetracycline. The proposed model was compared and validated from experimental data. The simulations were performed using the Comsol Multiphysics® software (version 5.3a). The results of the CFD simulation demonstrated an excellent agreement with the experimental data reported by (Espíndola et al., 2019), it was also observed that several variables can influence the OTC degradation process, especially the intensity of UV radiation, high values of radiation intensity (2 kW) showed conversions of 90%, still guaranteeing the use of lower concentrations of the oxidizing agent ( $H_2O_2$ ) and the elimination of the effluent purification step after photochemical reaction. The study also showed homogeneous degradation throughout the reactor, a fact that can be explained by the location of the irradiation source.

**Keywords:** Water pollution. Computational Fluid Dynamics. Advanced Oxidative Processes. Photochemistry. FluHelik.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema experimental do fotorreator FluHelik. ....	33
Figura 2: Representação tridimensional do fotorreator FluHelik e suas dimensões. ....	35
Figura 3: Representação da malha e camada de prismas utilizada no estudo. ....	35
Figura 4: Gráfico de independência de malhas GCI. ....	36
Figura 5: Quantidade de energia acumulada ( $Q_{UV}$ ) dado em função da razão de concentração de OTC ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$ e $I = 6 \text{ W}$ ). Comparação entre experimental e simulado. ....	44
Figura 6: Efeito do agente oxidante $H_2O_2$ ( $Q = 100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ) em função da conversão de OTC $X_{OTC}(\%)$ . ....	45
Figura 7: Avaliação da contribuição da velocidade e da concentração do agente oxidante $H_2O_2$ sobre a conversão da degradação do OTC: (a) superfície de resposta, (b) diagrama de Pareto. ....	48
Figura 8: Avaliação da contribuição da irradiação ( $I$ ) e da concentração de oxidante $H_2O_2$ em relação à conversão da OTC em reação química (a) superfície de resposta, (b) diagrama de Pareto. ....	50
Figura 9: Perfis de concentração de OTC ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$ e $I = 6 \text{ W}$ ) em $0 < x < H$ em $x = 0,01, 0,015, 0,020, \text{ e } 0,025\text{m}$ . ....	51
Figura 10: Perfis de concentração da OTC ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$ e $I = 6 \text{ W}$ ) em $0 < z < L$ em $z = 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15 \text{ e } 0,18 \text{ m}$ . ....	52
Figura 11: Comparação dos perfis de concentração molar ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) para as geometrias, (a) Fotorreator FluHelik, (b) S-tangencial, (c) em forma de U, (d) U-tangencial. ....	54
Figura 12: Avaliação da fluidodinâmica do fotorreator FluHelik: (a) percurso do fluido na forma de vetores, (b) movimento do fluido na forma de linhas de corrente. ....	55
Figura 13: Avaliação da influência do comprimento do reator na conversão da OTC. ....	56
Figura 14: Avaliação da influência das posições dos tubos de entrada e de saída na conversão da OTC. ....	56
Figura 15: Avaliação da influência do diâmetro interno na conversão da OTC. ....	57

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos poluentes emergentes. ....	21
Tabela 2: Potencial de redução para algumas espécies oxidantes. ....	23
Tabela 3: Principais processos oxidativos avançados.....	24
Tabela 4: Propriedades Físico-Químicas da Oxitetraciclina. ....	27
Tabela 5: Tipos de reatores e classificação operacional. ....	28
Tabela 6: Propriedades físicas das espécies. ....	40
Tabela 7: Matriz de planejamento experimental para velocidade de alimentação $v_y$ $2^2$ com triplicata no ponto central. ....	46
Tabela 8: Matriz de planejamento experimental para intensidade de radiação $I$ $2^2$ com triplicata no ponto central. ....	46
Tabela 9: Cálculo dos efeitos e índices estatísticos no estudo da velocidade de alimentação. ....	47
Tabela 10: Cálculo dos efeitos e índices estatísticos no estudo da intensidade de radiação. ....	49
Tabela 11: Comparação entre os graus de turbulência nos fotorreatores. ....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LabMAC	Laboratório de materiais e computação científica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CFD	Fluidodinâmica computacional
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ETA	Estação de tratamento de águas
FQ	Fluoroquinolonas
MMTD-Me	5-metil-1,2,3-tiadiazol-2-metiltio
MMTD	5-metil-1,2,3-tiadiazol-2-tiol
OTC	Oxitetraciclina
PE	Poluentes emergentes
POA	Processos oxidativos avançados
PPM	Parte por milhão
UV	Radiação ultravioleta
UVA	Radiação ultravioleta a
UVB	Radiação ultravioleta b
UVC	Radiação ultravioleta c
RSM	Modelo de tensão de Reynolds

## LISTA DE SÍMBOLOS

$h$	intensidade de radiação
$v_r, v_\theta, v_z$	componentes de velocidade ( $m \cdot s^{-1}$ )
$C_{i0}$	concentração inicial da espécie $i$ ( $mol \cdot m^{-3}$ )
$C_i$	concentração final da espécie $i$ ( $mol \cdot m^{-3}$ )
$[OTC]_0$	concentração inicial de oxitetraciclina ( $mol \cdot m^{-3}$ )
$[OTC]$	concentração final de oxitetraciclina ( $mol \cdot m^{-3}$ )
$Q$	vazão de entrada de fluido ( $m^3 \cdot s^{-1}$ )
$K_d$	coeficiente de distribuição
$TiO_2$	fórmula química do dióxido de titânio
$H_2O_2$	fórmula química do peróxido de hidrogênio
$CO_2$	fórmula química do dióxido de carbono
$H_2O$	fórmula química da água
$C_{22}H_{24}N_2O_8$	fórmula química da oxitetraciclina
k- $\epsilon$	modelo de turbulência k- $\epsilon$
k- $\omega$	modelo de turbulência k- $\omega$
$\mu_i$	viscosidade dinâmica da espécie $i$ e da mistura ( $Pa \cdot s$ )
$\rho$	densidade ( $kg \cdot m^{-3}$ )
$P$	pressão ( $Pa$ )
$\phi_j$	parâmetro de associação
$E_{0,w}^\lambda$	fluxo de fótons ( $W \cdot m^{-3}$ )
$\epsilon_{OTC}$	absortividade molar da oxitetraciclina
$\epsilon_p$	absortividade molar do peróxido
$Q_{UV,n}$	quantidade de energia acumulada ( $kW$ )
$\tau_{ii}$	componente do vetor tensão
$x_i$	fração molar do componente $i$
$J_{i(r,\theta,z)}$	fluxo de difusão molecular das espécies nas direções ( $r, \theta, z$ ) ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
$k$	constante de pseudo-primeira ordem ( $s^{-1}$ )
$k_2, k_9, k_{10}, k_{11}$	constantes da reação fotoquímica ( $m^3 \cdot kJ^{-1}$ )
$k^*$	Energia cinética turbulenta ( $m^2 \cdot s^{-2}$ )
$D_{in}$	difusividade da mistura ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D_{ij}$	difusão da mistura ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$M_{w,j}$	peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )

T            temperatura assoluta ( $K$ )  
 $V_i$         volume molar ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.2	OBJETIVO GERAL.....	18
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
2.1	POLUIÇÃO DAS ÁGUAS.....	19
2.2	POLUENTES EMERGENTES.....	20
<b>2.2.1</b>	<b>Técnicas de remoção dos poluentes emergentes</b> .....	<b>21</b>
2.2.1.1	Processos oxidativos avançados.....	22
2.2.1.1.1	<i>Fotólise</i> .....	24
2.2.1.1.2	<i>Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UVC/H2O2)</i> .....	25
2.3	OXITETRACICLINA .....	26
2.4	REATORES FOTOQUÍMICOS .....	28
<b>2.4.1</b>	<b>Reatores Anulares</b> .....	<b>28</b>
2.5	FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD).....	30
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
3.1	SIMULAÇÃO CFD .....	33
3.2	GEOMETRIA.....	34
3.3	ESTUDO DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA .....	35
3.4	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	36
<b>3.4.1</b>	<b>Procedimento Computacional</b> .....	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>61</b>
	<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>65</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria no século XX e o aumento populacional, a sociedade passou a utilizar cada vez mais recursos com o intuito de promover uma maior qualidade de vida. Dessa forma, o ar, o solo e os ecossistemas aquáticos passam por processos de contaminação devido as atividades produzidas pelos seres humanos.

A água é um dos recursos mais abundantes da Terra e, mesmo encontrada em elevada concentração, apenas 3% de toda a água existente no planeta é própria para o consumo humano (água doce) (TUDISI, 2005). A presença e o aumento de contaminantes em meios aquáticos podem constituir uma séria ameaça à qualidade da água e as principais formas de poluição são decorrentes da forma incorreta ou quase inexistente dos tratamentos dos efluentes industriais e águas residuais (WU et al., 2016). Devido as regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas e a produção e desenvolvimento de novos materiais que geram novas classes de micropoluentes, as preocupações com o desenvolvimento e o aprimoramento dos métodos de tratamento de efluente estão cada vez maiores (HOFMAN-CARIS et al., 2012; SOZZI; TAGHIPOUR, 2006a).

Os micropoluentes ou poluentes emergentes são um grupo de contaminantes potencialmente tóxicos, sejam quimicamente naturais ou sintéticos, que se encontram em baixas concentrações no meio ambiente (na ordem de  $\mu g \cdot L^{-1}$  ou  $pg \cdot L^{-1}$ ) (GEISSEN et al., 2015). O termo “emergente” vem do potencial impacto que estes contaminantes trazem ao meio ambiente e à saúde humana. Hoje existem mais de 20 classes de poluentes emergentes catalogados só na Europa, sendo os fármacos, os hormônios naturais e sintéticos e os pesticidas considerados os principais (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007; REDE NORMAM, 2019).

A oxitetraciclina trata-se de um antibiótico amplamente utilizado na medicina humana e veterinária. Sua ação inibi o crescimento de microrganismos, tais como, bactérias, fungos, entre outros (KÜMMERER, 2009). Este antibiótico apresenta amplo uso no combate de infecções humanas e/ou animais e sua metabolização ocorre de forma não efetiva levando-o a persistir no meio ambiente a níveis de ppm (NEPEJCHALOVÁ et al., 2008).

Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias bastante promissoras no tratamento de efluentes com poluentes altamente persistentes, como é o caso dos poluentes emergentes. Entre os processos empregados, o uso da radiação UV para os tratamentos de remediação e descontaminação ambiental vem apresentando grande crescimento. A aplicação da radiação UV nos POAs envolve uma excitação de um agente



oxidante forte, como o  $H_2O_2$  ou o  $O_3$ , para gerar radicais hidroxila ( $OH \bullet$ ) altamente reativos a fim de oxidar os substratos orgânicos tóxicos (WOLS et al., 2015; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

O processo  $UVC/H_2O_2$  é um processo oxidativo avançado que apresenta elevado potencial graças a sua facilidade de operação e eficácia na remediação de contaminantes em efluentes. A aplicação industrial encontra-se em desenvolvimento, apresentando a possibilidade de combinações com os métodos de tratamento de efluentes convencionais (SOZZI e TAGHIPOUR, 2006b; WOLS et al., 2015).

Tratando-se dos fotorreatores, a modelagem envolve três fenômenos, a hidrodinâmica do sistema, a distribuição e taxa de irradiância e, por fim, a cinética da reação fotoquímica. O comportamento hidrodinâmico de um fotorreator define a distribuição da concentração e o fluxo (escoamento) dos reagentes químicos dentro do reator. As lâmpadas fornecem radiação UV que conduz a reação fotoquímica, com taxa de irradiância atenuada pela distância da lâmpada ao meio (SOZZI; TAGHIPOUR, 2006a).

O uso de ferramentas computacionais de simulação numéricas, particularmente a fluidodinâmica computacional (CFD), a fim de modelar o escoamento e o transporte de espécies, vem ganhando cada vez mais atenção nos últimos anos. Suas principais vantagens são a simulação do desempenho do reator resolvendo as equações que governam o sistema e permitindo a prototipagem virtual, evitando custos e reduzindo tempos de ciclos no processo (SOZZI; TAGHIPOUR, 2006a).

Perante o exposto, este trabalho vem com o objetivo de implementar a simulação CFD aplicada a fotodegradação da oxitetraciclina adotando como referência a reação fotoquímica desenvolvida por Espindola et al. (2019b), e investigar a formulação do escoamento do fluido, seu campo de irradiação e os diversos cenários a fim de determinar o melhor rearranjo operacional do fotorreator.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.2 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa a aplicação de ferramentas da fluidodinâmica computacional (CFD) com o objetivo estudar o escoamento reativo e a degradação da oxitetraciclina via reações fotoquímicas no reator anular FluHelik.

### 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são apresentados:

- validar o modelo cinético da degradação da oxitetraciclina com resultados experimentais disponíveis na literatura;
- avaliar o desempenho do reator na degradação da oxitetraciclina;
- caracterizar a fluidodinâmica do reator; e
- avaliar a influência da variação geométrica na performance do fotorreator FluHelik.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

As pesquisas ambientais abrangem hoje um leque maior do que apenas a gestão de resíduos sólidos e o tratamento de águas residuais. Com o passar dos anos, pode-se observar uma crescente preocupação com relação aos contaminantes emergentes que, devido a suas baixas concentrações, não eram considerados como poluentes e que estão presentes no solo, no ar e na água. Dessa forma, o estudo dessa classe de contaminantes é indispensável, assim como o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas para minimizar o impacto ambiental produzido por estes.

### 2.1 POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

A água é um dos maiores recursos naturais, dispondo de diferentes quantidades e localizações. Embora seja um recurso abundante, nem toda a quantidade de água existente no planeta pode ser considerada apta para o consumo humano. Apenas 3% é considerada água doce e, dentre essa margem, uma grande parcela, cerca de 85%, apresenta-se de forma imprópria para o consumo, estando presente em calotas polares e aquíferos subterrâneos (TUDISI, 2005). Mesmo em seu estado natural, a água apresenta inúmeras impurezas, várias inócuas e pouco desejáveis, mas muitas são consideradas extremamente perigosas (GASPAROTTO, 2011).

Com o acelerado crescimento populacional e a ascensão industrial, a poluição global aumentou em níveis alarmantes, e a poluição da água é, atualmente, um dos maiores problemas ambientais. Dessa forma, tal realidade demonstra a importância da preservação dos recursos hídricos

No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é o órgão responsável pela consultoria e pelo controle do meio ambiente, e este permite ao governo avaliar e adotar ações que visam a preservação do meio ambiente (Dinâmica Ambiental, 2019). A Resolução n.º 467 de 16 de julho de 2015 tem como objetivo

*“estabelecer critérios e procedimentos para avaliação, pelos órgãos ambientais, das solicitações de autorização de uso de produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos em corpos hídricos superficiais para o controle populacional de espécies e/ou controle de poluição”.*

A forma incorreta ou não existente do tratamento de efluentes industriais e águas residuais são duas das principais formas de poluição das águas. Em muitos países em desenvolvimento, por exemplo, o custo operacional com o tratamento de esgotos é alto, além de apontar erros quanto a falta de gestão e aplicação eficaz. Sendo assim, muitas vezes a poluição nessas localidades exhibe maiores níveis (WU et al., 2016).

## 2.2 POLUENTES EMERGENTES

O grupo de contaminantes, sejam produtos químicos naturais ou sintéticos, despejados no meio ambiente e que possuem pouca monitoração pelos órgãos de saúde e meio ambiente, seja por falta de métodos de remoção ou por questões de custo denominam-se poluentes emergentes (PE). Ainda não se sabe ao certo os efeitos adversos que estes contaminantes podem causar à biota e saúde humana (GEISSEN et al., 2015).

O termo “emergente” não se trata de uma nomeação referente a descobertas recentes, e sim pela crescente preocupação observada com o conhecimento sobre os impactos que tais poluentes podem trazer ao meio ambiente. Neste grupo estão presentes as substâncias que podem atuar como desreguladores endócrinos, ou seja, substâncias que são capazes de causar efeitos adversos na reprodução, bem como no desenvolvimento das funções neurológicas e/ou imunológicas dos seres humanos e animais (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007).

Segundo Houtman (2010), os PE's são classificados em três categorias gerais. Na primeira categoria encontram-se os compostos oriundos de indústrias e que foram recentemente introduzidos ao meio ambiente. Na segunda categoria estão os poluentes que já estão presentes no meio ambiente há um tempo substancial, mas foram detectados recentemente, e na terceira categoria os poluentes conhecidos e medidos e que são reconhecidos como potenciais causadores de efeitos adversos ao ecossistema e/ou seres humanos.

A rede NORMAM (2019) afirma que já existem mais de 20 classes de PE's e que podem ser divididos de acordo com a origem de cada substância. As classes de maior importância são os produtos farmacêuticos, os hormônios naturais e sintéticos, os pesticidas, os aditivos alimentares, os produtos químicos, dentre outros. A Tabela 1 apresenta de forma mais detalhada algumas destas classes de contaminantes.

Tabela 1: Descrição dos poluentes emergentes.

<b>Contaminante</b>	<b>Descrição</b>
Fármacos	Uso extensivo em humanos e na medicina veterinária. Neste grupo estão inclusos produtos como antibióticos, antidepressivos, entre outros.
Pesticidas	Contínua entrada em ambientes aquáticos e apresenta baixas concentrações. Utilizados no controle da propagação de doenças em culturas de cultivos na agricultura, silvicultura e outras indústrias. Estes compostos chegam ao solo pela prática de irrigação, arraste ou lavagem causada pelas chuvas.
Aditivos alimentares	Poluentes orgânicos sintéticos. Solúveis em água e encontrados principalmente em águas residuais urbana.

Fonte: adaptada de Peña-Guzmán et al. (2019)

Os PE's podem ser liberados no meio ambiente a partir de fontes pontuais de poluição e até mesmo de fontes difusas, como estações de tratamento de águas residuais urbanas ou industriais, redes hospitalares, produção de cultura e animais e deposição atmosférica, entre outras (GEISSEN et al., 2015).

Atualmente, os métodos químicos de análise e amostragem, como rastreamento químico, métodos de tratamento biológicos, dentre outros, não estão focados nestes tipos de contaminantes por se apresentarem em baixas quantidades (na faixa de micrograma ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) a picograma por litro ( $pg \cdot L^{-1}$ )). Dessa forma, não conseguem determinar com precisão a quantidade de algumas classes de PE's e, para alguns destes poluentes considerados de alto risco, sua percepção só acontece com altos índices, não havendo, assim, a possibilidade de realizar uma avaliação adequada dos riscos. Dessa forma, alguns países elaboraram listas com os PE's de maior preocupação, classificando-os de acordo com a sua ocorrência e os riscos que estes podem ocasionar (GEISSEN et al., 2015).

### **2.2.1 Técnicas de remoção dos poluentes emergentes**

Para proteger a saúde humana e reduzir os impactos no meio ambiente, processos de remoção dos poluentes gerados pelas indústrias e/ou efluentes urbanos foram

desenvolvidos. Os processos de tratamento convencionais (físicos, químicos e biológicos) utilizados nas estações de tratamento de águas (ETA) não são considerados eficientes ao se tratar da remoção de fluoroquinolonas (FQ) em ambiente aquático (VIENO et al., 2007). As FQ's, são compostos antibacteridas que são frequentemente encontrados em ambientes aquáticos, dentre estes a oxitetraciclina (WAMMER et al., 2013).

Com as dificuldades de remoção de fármacos em efluentes aquosos, o estudo para o aprimoramento e/ou desenvolvimento de novos métodos e tecnologias eficientes na remoção destes poluentes das matrizes aquosas são essenciais. Conseqüentemente, quando se avalia o tratamento de efluentes e esgotos, as tecnologias mais empregadas são os processos biológicos e quando se trata de águas residuais não biodegradáveis ou tóxicas são utilizados os processos oxidativos avançados (MARCELINO, 2014).

Xue et al. (2010) avaliaram a capacidade de remoção de micropoluentes por processos de tratamento incluindo biorreatores de membrana anaeróbica, anóxica e aeróbica. Os processos alcançaram mais de 70% de remoção de contaminantes farmacêuticos endócrinos e de cuidados pessoais com concentrações na escala de  $ng \cdot L^{-1}$  a  $mg \cdot L^{-1}$ . Concluíram também que para estes processos os fármacos como carbamazepina, diclofenaco e sulpirida não foram removidos com eficiência, apresentando rendimento abaixo de 20%.

Napoleão (2011) avaliou a degradação dos contaminantes ácido acetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol utilizando os processos de fotólise, foto-fenton e  $UV/H_2O_2$  e obteve como resultado uma degradação superior a 90% em todos os fármacos, quando utilizado o processo foto-fenton, enquanto o processo de fotólise não apresentou degradação significativa para nenhum dos fármacos e o processo  $UV/H_2O_2$  conseguiu obter 100% de degradação para todos os compostos estudados.

#### 2.2.1.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA's) baseiam-se na formação de espécies químicas altamente reativas capazes de degradar poluentes orgânicos em compostos biodegradáveis (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011). Esses processos consistem na formação de radicais que podem agir contra as moléculas de matéria orgânica por três vias, sendo adicionados a sistemas insaturados, na abstração de átomos de hidrogênio e na transferência direta de elétrons (AN et al., 2010).

O radical hidroxila ( $HO \bullet$ ), devido ao seu alto poder reativo e baixa seletividade, é um dos mais estudados. Apresenta um alto potencial de redução (2,80 V) quando comparado

com outros oxidantes (ozônio, cloro, dentre outros), perdendo apenas para o flúor (3,03 V). Alguns potenciais de redução de diferentes espécies químicas são apresentados na Tabela 2. Assim, esses processos possuem alto desempenho e elevada eficiência na mineralização de contaminantes em efluentes orgânicos, transformando-os em compostos biodegradáveis, como  $CO_2$  e ácidos minerais (MARCELINO, 2014).

Marcelino (2014) afirma também que, por causa de sua alta reatividade, o ( $HO \bullet$ ) é totalmente consumido nos processos de oxidação de um amplo espectro de poluentes. Entretanto, isso pode significar que eles também podem reagir com espécies não poluentes. Assim, são pouco seletivos.

Tabela 2: Potencial de redução para algumas espécies oxidantes.

<b>Espécie</b>	<b>Potencial de Redução (V)</b>
Flúor	3,03
Radical Hidroxila ( $HO \bullet$ )	2,80
Ozônio ( $O_3$ )	2,07
Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ )	1,78
Radical Hidroperoxila ( $HO_2 \bullet$ )	1,70

Fonte: adaptada de Marcelino (2014)

De acordo com Nascimento et al. (2004), os POAs podem ser divididos em dois grupos, os processos que envolvem reações homogêneas como, por exemplo, a ozonização ( $O_3$ ) e peroxidação ( $H_2O_2$ ), e aqueles que envolvem reações heterogêneas. Neste último caso, as reações acontecem na presença de sólidos metálicos (catalisadores a base de dióxido de titânio,  $TiO_2$ , entre outros) podendo ou não sofrer irradiação. Na Tabela 3 alguns destes processos são exemplificados.

Tabela 3: Principais processos oxidativos avançados.

<b>Processos Homogêneos</b>	
<b>Com radiação</b>	<b>Sem radiação</b>
$O_3/UV$	$O_3/H_2O_2$
$H_2O_2/UV$	$H_2O_2/Fenton$
Foto-Fenton	
<b>Processos Heterogêneos</b>	
<b>Com radiação</b>	<b>Sem radiação</b>
$TiO_2/UV$	Fenton
$H_2O_2/TiO_2/UV$	Eletro-Fenton

Fonte: adaptado de Campos (2018)

#### 2.2.1.1.1 Fotólise

A fotólise é um dos processos de tratamento de efluentes que se fundamenta na irradiação (radiação ultravioleta, UV) de águas residuais e industriais contendo contaminantes. Essa irradiância pode ocorrer de forma natural ou por luz artificial em comprimentos de onda entre 200-400 nm. Sua classificação depende do comprimento de onda empregado, como por exemplo, UVC (200 - 280 nm), UVB (280 - 315 nm) e UVA (315 - 400 nm), entre outras (KATSUMATA, 2014).

Esse processo pode ocorrer de forma direta ou indireta. Avaliando a diferença entre estes termos, tem-se que a autodecomposição ou autodegradação de contaminantes presentes em efluentes industriais e/ou urbanos pela irradiação de luz UV acontece por uma via direta e quando apresenta-se uma fotodegradação com radicais hidroxila ( $HO \bullet$ ) obtém-se uma via indireta (KATSUMATA, 2014; BARBOSA, 2018).

A reação de fotólise ocorre quando o poluente absorve a energia radiante (UV) e entra em seu estado excitado ocasionando sua degradação. Dessa forma, após o contaminante entrar em seu estado eletrônico excitado ocorrerá a ligação entre este e o radical ativo (RX, sendo X um átomo pertencente ao grupo dos halogênios). Essa recombinação proporcionará diferentes mecanismos de reações com diferentes resultados de produtos para esta degradação. Barbosa (2018) descreve as Equações (1) e (2) como as principais reações para este processo:







#### 2.2.1.1.2 Peroxidação assistida por radiação ultravioleta (UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

O processo de peroxidação UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consiste na combinação de dois conhecidos processos de tratamento de efluentes: a fotólise e a peroxidação, onde este promove a decomposição ou dissociação do peróxido em radicais hidroxila (HO •), radicais obtidos por fotoclivagem quando associados a radiação ultravioleta em comprimentos de onda (λ) de 200-300 nm, (Equações 3 e 4) (GUIMARÃES, 2013; OLIVEIRA, 2013; CAMPOS, 2018):



É importante avaliar que propriedades físico-químicas e características associadas as lâmpadas podem agir na produção dos radicais HO •. O pH do meio, por exemplo, apresenta forte relação com a geração destes radicais e pode determinar sua velocidade de formação de forma positiva ou negativa. Outra variável determinante nesta produção é a quantidade de peróxido envolvido na reação, pois, quando em excesso, pode agir como sequestrador de radicais HO •. As Equações (5) e (6) apresentam as leis de velocidade que determinam como o peróxido pode agir como sequestrador de radicais (CAMPOS, 2018):



Com base na Equação (6), pode-se observar que, mesmo em baixas proporções, os radicais OH • podem também se recombinar e voltar ao seu estado original (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (CAMPOS, 2018).

Lopez et al. (2003) avaliaram a degradação de fármacos intermediários (5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-metiltio (MMTD-Me) e o 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (MMTD)) por fotólise, peroxidação e UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e observaram que uma maior conversão em um menor tempo de reação foram obtidos para os processos de fotólise e UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a peroxidação não proporcionou quaisquer variações na degradação do composto. Há ainda diversos outros

estudos encontrados na literatura relatando a eficiência deste processo na degradação de fármacos classificados como contaminantes emergentes, Espíndola et al. (2019a); Guerra et al. (2014) e Salim (2013), por exemplo, relataram conversões superiores a 90%.

Algumas das vantagens do processo  $UVC/H_2O_2$  quando comparado com os processos de tratamento convencionais são descritas por Legrini, Oliveros e Braun, (1993), sendo estas a grande viabilidade comercial do peróxido de hidrogênio, alta solubilidade em água, baixo custo, alto poder de geração de radicais hidroxila, podendo gerar até  $2(HO \bullet)$ .

### 2.3 OXITETRACICLINA

Um antibiótico pode ser definido como um agente quimioterápico que inibe o crescimento de microrganismos, tais como, bactérias, fungos, entre outros. A princípio, o termo antibiótico é definido, de forma clássica, como um composto produzido a partir de um microrganismo e tem como objetivo inibir o crescimento de outro (KÜMMERER, 2009).

As tetraciclina são um grupo de fármacos classificados como antibióticos com ação bacteriostática e dentre estes destaca-se a oxitetraciclina (BRAMBILLA et al., 2007)

Descoberta em 1940, a oxitetraciclina (OTC) foi um dos primeiros componentes do grupo das tetraciclina. Trata-se de um fármaco antimicrobiano que apresenta uma ampla gama de aplicações, sendo que suas propriedades e baixa presença de efeitos adversos levaram ao extensivo uso deste antibiótico na terapia de infecções humanas e/ou animais. É rotineiramente utilizado na agricultura e pecuária e no tratamento de doenças entéricas e respiratórias (CHIAYVAREESAJJA et al., 2006; CHOPRA; ROBERTS, 2001). Como a metabolização da OTC não acontece de forma efetiva, o fármaco pode resistir a níveis de ppm e provocar contaminações em ambientes aquáticos e/ou no solo (NEPEJCHALOVÁ et al., 2008), causando, assim, efeitos negativos nos recursos naturais e podendo ser transferido para os alimentos (BRAMBILLA et al., 2007; CHOPRA e ROBERTS, 2001). A taxa de absorção da OTC no solo é considerada alta graças a troca de cátions que pode acontecer entre estes. Dessa forma, sua influência ambiental desperta grande preocupação (LI et al., 2008)

Segundo Jacobsen e Berglind (1988), na medida em que bactérias alcançam resistência a OTC, sua propagação em ambientes marítimos também aumenta. Esse fenômeno também é observado quando alterações no ecossistema (inibição de bactérias naturais, alterações no número de fungos presentes nas colônias, entre outras) são observadas (BRAMBILLA et al., 2007).

A OTC é amplamente utilizada em países desenvolvidos para o tratamento e prevenção de infecções bacterianas em animais produtores e de abate, exibe atividade contra uma grande variedade de bactérias, incluindo as gram-positivas e gram-negativas, e organismos patogênicos (CHOPRA e ROBERTS, 2001). Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades físico-químicas da oxitetraciclina.

Tabela 4: Propriedades Físico-Químicas da Oxitetraciclina.

Fórmula química	$C_{22}H_{24}N_2O_9$
Peso molecular	460,4 $kg \cdot kmol^{-1}$
Massa específica	1,634 $kg \cdot m^{-3}$
Ponto de fusão	184,5 °C
Ponto de ebulição	727,86 °C
Solubilidade	313 $mg \cdot L^{-1}$ a 25 °C
pKa (meio ácido)	2,84
pKa (meio básico)	7,41
Tempo de meia-vida	10 meses

Fonte: Pubchem, 2019

Rabølle & Splii (2000) avaliaram a sorção e a mobilidade da oxitetraciclina e outros compostos no solo e obtiveram respostas significativas quanto a sua absorção em todos os solos testados, apresentando um  $K_d$  (coeficiente de distribuição) entre 417 para solos arenosos e 1026 em barros arenosos. Não houve dessorção significativa em nenhum dos casos.

Fatta-Kassinou, Meric e Nikolaou (2011) realizaram estudos com o objetivo de monitorar a oxitetraciclina em solos e águas subterrâneas, foi possível notar que a oxitetraciclina encontra-se presente no solo em concentrações de até 300  $\mu g/Kg$  e em concentrações de 15  $\mu g/L$  em águas subterrâneas e superficiais, além de que foi observado também que estes resíduos são gerados principalmente pelo excremento de animais.

Kulshrestha, Giese e Aga (2004) investigaram também a capacidade da oxitetraciclina em adsorver em argilas, foram avaliados diferentes tipos de argila bem como diferentes faixas de pH. Foi possível notar que a adsorção da oxitetraciclina diminui com o aumento do pH, foram analisadas as faixas de pH em torno de 1,5; 5,0; 8,7 e 11. Foi possível notar ainda que essa tendência consiste nas interações de troca catiônica que são dominantes

interações hidrofóbicas. Foi constatado também que a presença de grandes quantidades de matéria orgânica influenciou positivamente contra o depósito da oxitetraciclina nas argilas.

Muitos pesquisadores avaliam também a capacidade dos microrganismos adquirirem resistência a OTC. Nygaard et al. (1992), por exemplo, compararam sedimentos aos quais foram adicionados a OTC com outros sedimentos tratados e colocados no fundo do mar por 1 ano. Os resultados obtidos relataram que a amostra local apresentou três vezes mais bactérias que a alocada no fundo do mar (16 e 5%, respectivamente), demonstrando a capacidade de resistência das bactérias mesmo em altas pressões.

## 2.4 REATORES FOTOQUÍMICOS

Os reatores fotoquímicos têm sido empregados na descontaminação fotoquímica e fotocatalítica de efluentes industriais e/ou urbanos. Este grupo de reatores pode ser classificado em quatro classes: pela geometria do reator, pelo escoamento do fluido, ou seja, sua fluidodinâmica, quanto ao uso do catalisador (em suspensão ou imobilizado) e, por fim, pela fonte de radiação empregada. Na Tabela 5 estão dispostos alguns tipos de reatores fotoquímicos e fotocatalíticos, além da classificação quanto aos seus aspectos operacionais.

Tabela 5: Tipos de reatores e classificação operacional.

<b>Tipo de Geometria</b>	<b>Fase móvel</b>	<b>Fase do poluente</b>	<b>Posição da fonte luminosa</b>	<b>Fonte Luminosa</b>
Anular	Heterogênea	Gás	Central	Monocromática
Cilíndrica			Radial	
Plano	Homogênea	Líquido	Superficial	Policromática

Fonte: adaptada de Torres, 2007

### 2.4.1 Reatores Anulares

Reatores anulares são geralmente compostos por dois cilindros concêntricos que formam uma região anular (região de escoamento do fluido). Dessa forma, essa conformação permite que a fase líquida seja completamente misturada, assegurando uma distribuição uniforme da solução dentro do reator, permitindo, assim, que condições hidrodinâmicas e regimes de fluxo sejam bem definidos, além de permitir a obtenção de tensões de cisalhamento bem determinadas e altos números de Reynolds, sustentando um fluxo

turbulento (SAUR et al., 2017). Estes reatores têm sido aplicados em muitos estudos de processos assistidos por luz na remediação de águas residuais e efluentes industriais (OPPENLINDER, 2007).

Segundo Domènech, Jardim e Litter (2001), a eficiência de um reator, quando em processos fotoquímicos, pode ser alterada devido a características ligadas a geometria empregada, o tipo de lâmpada e a hidrodinâmica envolvida no sistema.

Muitos estudiosos utilizam os reatores anulares para a decomposição de contaminantes emergentes, diversas conformações geométricas são utilizadas para tal e dentre estas destacam-se as conformações em S-tangencial, U-tangencial, em forma de U e o fotorreator FluHelik estudados por Azevedo et al., (2009), Singh e Ghaly, (2007), Sozzi e Taghipour, (2006b) e Espíndola et al., (2019a). Em seus estudos foram verificados que a geometria do fotorreator desempenha um papel importantíssimo quanto a conversão da reação, estas geometrias propõem o desenvolvimento de um escoamento helicoidal possibilitando a formação de altos graus de turbulência, garantindo assim altos graus de mistura e favorecendo ainda uma uniformidade na distribuição de fótons em todo o reator. Foi observado ainda que altos níveis de degradação foram obtidos nestes estudos encontrando conversões na degradação a iguais ou superiores a 80%.

De acordo com Gabardo Filho (2005), processos envolvendo tratamento de efluentes utilizando sistemas fotoquímicos, apresentando grandes quantidades de efluentes e para sistemas que necessitam de alto tempo de permanência dentro do reator, são favorecidos quando rearranjados em um processo contínuo (sistema em série) e/ou apresentando correntes de reciclo.

Atualmente muitos estudos voltados para o uso de reatores com aplicações fotoquímicas e fotocatalíticas a fim de promover a degradação de poluentes emergentes, são realizados. Boyjoo, Ang e Pareek (2013); Coenen et al. (2013); Espíndola et al. (2019a); Romero, Alfano e Cassano (2003) e outros pesquisadores avaliaram a degradação de contaminantes emergentes (fármacos) utilizando reatores anulares com reações fotoquímicas e fotocatalíticas e obtiveram conversões na faixa de 95% ou mais, enquanto que em alguns casos empregando apenas fotólise, por exemplo, obtiveram um conversão de cerca de 60%.

Azevedo et al. (2009) avaliaram a degradação fotocatalítica do fenol em meio salino a partir de um reator anular utilizando  $TiO_2$ . Neste processo estimaram dados como a hidrodinâmica do escoamento, cinética, toxicidade, entre outras variáveis e determinaram que em todos os casos analisados a remoção completa do fenol atingiu uma margem de 90%. Com base nos resultados foram propostas otimizações dos parâmetros operacionais e

análises de cromatografia permitiram visualizar a formação de produtos intermediários. Observaram também que quando em meio de alta salinidade à formação de concentrações desprezíveis de 4-clorofenol.

Espíndola et. al. (2019a) utilizou o fotorreator anular FluHelik, este reator apresenta uma geometria diferenciada, os tubos de entrada e saída de fluido estão localizadas tangencialmente ao corpo do reator e a lâmpada está alocada em um tubo concêntrico ao fotorreator, essa conformação fornece um escoamento helicoidal do fluido que garante uma maximização dos graus de turbulência e de mistura, além de permitir uma maior uniformidade da radiação em todo o comprimento do reator. No estudo da degradação da oxitetraciclina, foram avaliadas as taxas de degradação do contaminante em duas amostras, uma produzida em laboratório e outra de águas residuais da cidade de Porto em Portugal. Para a degradação foi imposta uma reação fotoquímica de pseudo-primeira ordem, em seu estudo foi possível obter degradações do contaminante na faixa de 90%.

## 2.5 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

A fluidodinâmica computacional é uma importante ferramenta no campo dos estudos reacionais e no desenvolvimento de processos. Nos últimos anos, diversos trabalhos foram desenvolvidos com essa ferramenta buscando integrar os campos reacionais (cinéticas fotoquímicas), de radiação e hidrodinâmica (PERES, 2013). A simulação computacional pode ser entendida como uma combinação entre a física, cálculo e ciências computacionais, buscando a descrição dos campos de fluxo de escoamento e/ou reacional (SANTANA et al., 2020).

O uso da ferramenta CFD tornou-se essencial para a confecção e otimização de projetos, principalmente no campo da engenharia, apresentando dentre suas vantagens a redução do custo e tempo de projeto, e assumir condições severas de operação (SANTANA et al., 2020).

Pareek et al. (2003) realizaram simulações empregando ferramentas da fluidodinâmica computacional (CFD) em um reator de leito borbulhante com  $TiO_2$  para tratamento de efluentes do processo Bayer. O modelo de turbulência utilizado foi o  $k-\epsilon$  e a radiação foi analisada pelo método de ordenadas discretas. Foram verificadas variações na geometria do reator, como o posicionamento dos tubos de entrada e saída do fluido, e, conseqüentemente a distribuição dos componentes da reação dentro do reator. O estudo numérico foi validado com os dados experimentais da degradação dos contaminantes. No

estudo da distribuição de radiação não foram observadas variações quando avaliados dados referentes ao comprimento do reator. Porém, na direção axial foi possível observar um gradiente bem distribuído.

Liu et al. (2004) relataram estudos formulados a partir da desinfecção das bactérias *Cryptosporidium Giardia* e outros patogênicos em um reator UV. Foram utilizados diversos modelos de turbulência, sendo estes analisados em diferentes geometrias de sistemas fotoquímicos encontrados na literatura. As simulações foram realizadas utilizando os modelos k- $\epsilon$  e RSM, já conhecidos na literatura, e também os modelos k- $\omega$  e de dois fluidos (*two-fluid model*, TFM). Com base nos resultados obtidos foi possível determinar que o modelo k- $\omega$  melhor representou os resultados de campos de velocidade em regiões entre a lâmpada e as paredes do reator, ao mesmo tempo que o modelo k- $\epsilon$  não apresentou bons resultados. Os autores atribuíram esses resultados à falta do termo de difusão cruzada encontrada na formulação do modelo k- $\omega$ . Foi também observado que em regiões em que o fluido flui livremente entre a lâmpada e a parede os modelos k- $\epsilon$  e RSM exibiram melhores desempenhos. Em termos de aplicação, o campo de radiação foi avaliado pelo modelo MSSS (soma de origem de múltiplos segmentos) e os diferentes modelos de turbulência resultaram em diferentes intensidades de incidência lançadas na bactéria. Assim, foi possível enaltecer a conexão existente entre as duas físicas.

Boyjoo, Ang e Pareek (2013) realizaram estudos da degradação de contaminantes presentes no chorume. Em seu trabalho, avaliaram como as partículas fotocatalíticas ( $TiO_2$ ) produzem complexos efeitos de espalhamento da radiação e como a hidrodinâmica age de forma fundamental na distribuição das partículas do fotocatalisador. A partir dos dados de simulação as diferentes fases de escoamento e a distribuição da radiação foram observadas. O estudo foi constituído pela determinação do escoamento do fluido a partir do modelo euleriano-euleriano seguido pelo estudo da radiação variando diversos modelos de emissão de luz e, por fim, a taxa de degradação dos contaminantes.

Ahmad Termizi et al. (2020) utilizaram a fluidodinâmica computacional para simular o processo de transesterificação, foram avaliadas diferentes faixas de pressão e temperatura afim de investigar seus efeitos nos níveis de conversão do biodiesel. Um microrreator construído a partir de uma geometria T, apresentando duas entradas de fluido foi utilizado no experimento. Com este estudo foi possível notar como as diferentes condições operacionais podem afetar a produção do biodiesel influenciam no processo.

Costa et al. (2020) avaliaram o método numérico para exibir os fluxos secundárias da mistura da *Peroxidade de Soja*, uma enzima extraída da casca da semente de soja. O

procedimento se deu com o intuito de degradar clorofenóis, considerado substância tóxica. Foi possível observar que o escoamento em fluxo laminar representa de ótima forma o meio, garantindo o grau de mistura elevado para este experimento. Foi avaliado também o mecanismo cinético que representa a degradação enzimática por meio de peroxidases.

Baseado nas informações apresentadas, é notório a alta gama de possibilidades que as ferramentas de CFD podem abranger; desde o estudo reacional até a modelagem de forma precisa do fluxo de fluidos e de radiação em reatores fotoquímicos, o que motivou o estudo realizado neste trabalho.



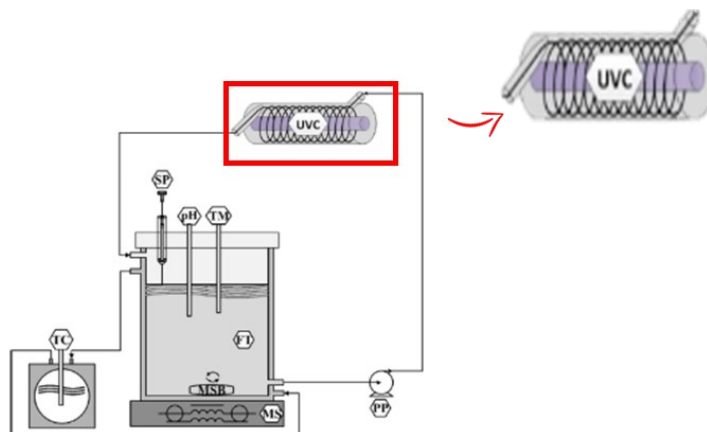
### 3 METODOLOGIA

As investigações foram realizadas no fotorreator anular FluHelik. Este apresenta uma configuração que permite a formação de um padrão de escoamento helicoidal fornecendo um elevado grau de mistura, maximizando assim o grau de turbulência do fluido, sua conformação favorece ainda a irradiação do fluido, promovendo sua mistura e contato com a radiação. Os experimentos tiveram como base as experimentações físicas realizadas por Espíndola et al. (2019b) e foram conduzidos em um reator em escala laboratorial (a Seção 4.2 apresenta os dados de dimensionamento) utilizando uma mistura de água, oxitetraciclina e peróxido de hidrogênio com velocidade de alimentação de  $0,98 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  e uma luz UV de  $6 \text{ W}$ .

#### 3.1 SIMULAÇÃO CFD

A simulação aplicando as ferramentas da fluidodinâmica computacional foi realizada em duas etapas e avaliando dois mecanismos cinéticos de reação, a validação do modelo se deu através de um estudo do campo reacional determinada no fotorreator FluHelik e avaliada a partir de uma cinética de pseudo-primeira ordem proposta por Espíndola et al. (2019a). Posterior a validação do modelo descrito, foi realizado o estudo cinético e de campo reacional a partir do mecanismo proposto por Espíndola et al. (2019b). Nas Equações (31) a (35) apresentam as cinéticas de reação utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 1 descreve as etapas de funcionamento do reator.

Figura 1: Esquema experimental do fotorreator FluHelik.



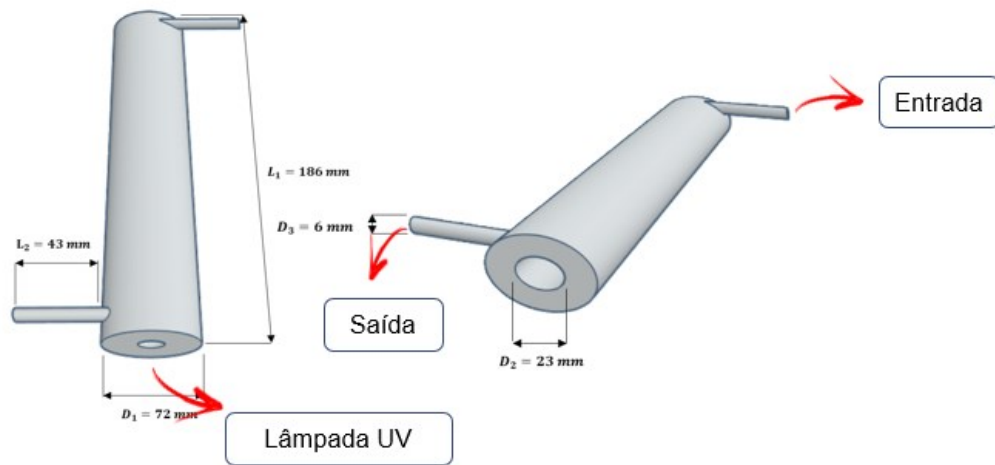
Fonte: Espíndola et al., 2019

O referido processo de degradação consiste em duas amostras, uma produzida em laboratório composta por água adicionada de contaminante e uma segunda amostra um composto modelo obtido através de águas residuais da cidade de Porto em Portugal. O processo se iniciou com a homogeneização das amostras por todo o sistema durante 10 minutos com a luz UV apagada. A temperatura do sistema foi controlada preservando a solução a 25 °C, após a primeira coleta da amostra pós processo de degradação o  $H_2O_2$  foi adicionado ao sistema e a lâmpada UVC é acionada. Após o início da reação fotocatalítica são coletadas amostras em diferentes intervalos de tempo para avaliar o processo de oxidação.

### 3.2 GEOMETRIA

A geometria do fotorreator FluHelik foi construída em três dimensões para simular o fluxo turbulento e monofásico, assim como o transporte de espécies químicas. As dimensões do dispositivo experimental foram levadas em consideração para permitir a análise e otimização da degradação da OTC. A Figura 2 apresenta a geometria do milirreator utilizada nas simulações CFD realizadas no *software COMSOL Multiphysics®* (versão 5.3a), bem como suas dimensões. O modelo foi construído de acordo com os estudos de Espíndola et al. (2019a) e Moreira et al. (2016) e consiste em uma carcaça cilíndrica de aço inoxidável com tubos de entrada e saída localizados tangencialmente ao corpo do reator situadas na parte superior e em lados opostos. Essa configuração permite que o caminho percorrido pelo fluido aumente e, por consequência, o tempo de residência, sem alteração no volume de fluido. No centro do dispositivo está localizado um tubo de quartzo interno concêntrico onde encontra-se a fonte de irradiação (lâmpada UVC).

Figura 2: Representação tridimensional do fotorreator FluHelik e suas dimensões.

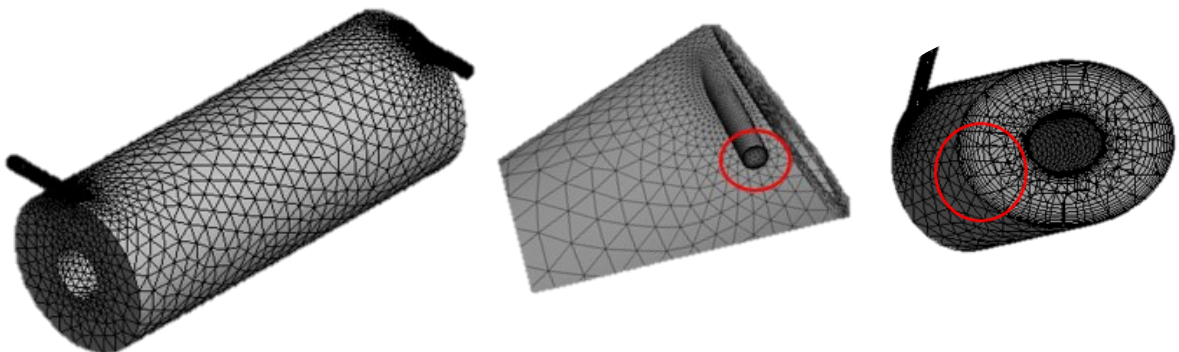


Fonte: Autor (2020).

### 3.3 ESTUDO DE INDEPENDÊNCIA DE MALHA

O domínio computacional do fotorreator foi discretizado através de malhas não estruturadas com elementos tetraédricos. Na região da entrada e saída foram adicionadas uma camada de prismas para capturar os efeitos viscosos do escoamento. A fim de determinar a independência de malha, foram geradas diversas estruturas, variando-se a razão de crescimento. Para tal, uma razão de crescimento de 1,3 foi aplicada, o que significa que cada aresta apresenta uma camada de elementos 30% menor que apresentada na camada anterior.

Figura 3: Representação da malha e camada de prismas utilizada no estudo.



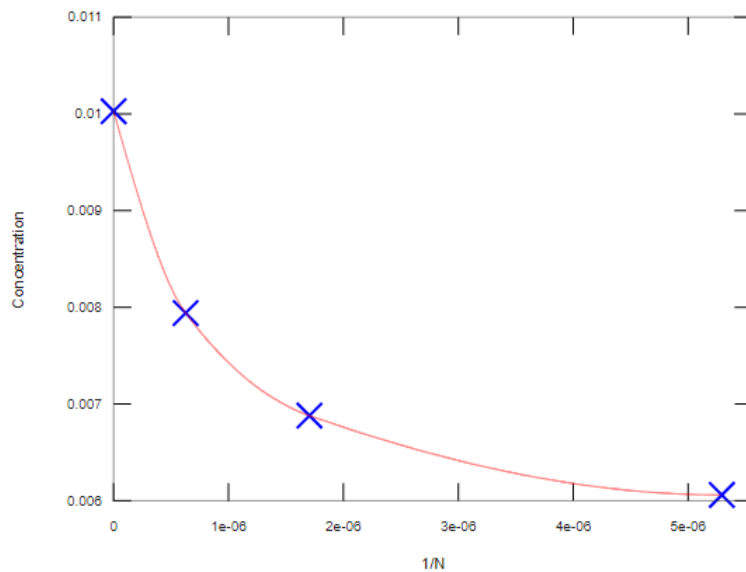
Fonte: Autor (2020).

A convergência de malhas foi avaliada para um perfil de velocidades em estado estacionário, com vazão  $Q = 30 L \cdot h^{-1}$  e com o modelo de turbulência  $k-\omega$ .

Para o desenvolvimento deste estudo foram observadas as concentrações finais de OTC. Para determinar os erros de refinamento, um algoritmo foi desenvolvido no software livre GNU Octave 4.2.1 com base na rotina de Celik et al. (2008) (vide apêndice A).

Três malhas foram desenvolvidas: a grosseira com 188895 elementos, intermediária com 586428 elementos e a refinada com 1594180 elementos. A incerteza numérica estimada para a malha refinada ( $GCI_{21}$ ) e da malha intermediária ( $GCI_{32}$ ) foi de cerca de 7% e 8%, respectivamente. Na Figura 4 é possível observar o gráfico de independência de malhas que representa a região assintótica do estudo. Dado os resultados apresentados, com uma margem próxima a 1%, é possível concluir que as malhas estão muito relacionadas, tornando admissível realizar o procedimento de simulação com a malha intermediária

Figura 4: Gráfico de independência de malhas GCI.



Fonte: Autor (2020)

### 3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático consiste em um sistema de equações diferenciais parciais que descrevem um sistema tridimensional, com escoamento turbulento e no estado estacionário.

A conservação de massa foi calculada de acordo com a Eq. (7) (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r V_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

onde  $v_r, v_\theta$  e  $v_z$  são as componentes de velocidades em  $r, \theta$  e  $z$ , respectivamente, obtidos a partir das equações de Navier-Stokes (Eq (8) a (10)) (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004):

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{v_\theta^2}{r} \right) \\ = \frac{\partial \rho}{\partial r} - \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial(r \tau_{rr})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\tau_{\theta r})}{\partial \theta} + \frac{\partial(\tau_{zr})}{\partial z} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} - \frac{v_r v_\theta}{r} \right) \\ = -\frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} - \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\tau_{\theta\theta})}{\partial \theta} + \frac{\partial(\tau_{z\theta})}{\partial z} + \frac{\tau_{\theta r} - \tau_{r\theta}}{r} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\rho \left( \frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial \rho}{\partial z} - \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial(r \tau_{rz})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\tau_{\theta z})}{\partial \theta} + \frac{\partial(\tau_{zz})}{\partial z} \right] \quad (10)$$

onde  $P$  é a pressão e  $\tau_{ij}$  são as componentes do tensor tensão obtidos a partir da lei da viscosidade de Newton aplicados ao escoamento turbulento de acordo com as Eq. (11 a 17):

$$\overline{\tau_{rr}} = -\mu \left[ 2 \frac{\partial \overline{v_r}}{\partial r} \right] + \left( \frac{2}{3} \mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \overline{v}) \quad (11)$$

$$\overline{\tau_{\theta\theta}} = -\mu \left[ 2 \left( \frac{1}{r} \frac{\partial \overline{v_\theta}}{\partial \theta} + \frac{\overline{v_r}}{r} \right) \right] + \left( \frac{2}{3} \mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \overline{v}) \quad (12)$$

$$\overline{\tau_{zz}} = -\mu \left[ 2 \frac{\partial \overline{v_z}}{\partial z} \right] + \left( \frac{2}{3} \mu - \kappa \right) (\nabla \cdot \overline{v}) \quad (13)$$

$$\overline{\tau_{\theta r}} = \overline{\tau_{r\theta}} = -\mu \left[ r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\overline{v_\theta}}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial \overline{v_r}}{\partial \theta} \right] \quad (14)$$

$$\overline{\tau_{\theta z}} = \overline{\tau_{z\theta}} = -\mu \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial \overline{v_z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \overline{v_\theta}}{\partial z} \right] \quad (15)$$

$$\overline{\tau_{rz}} = \overline{\tau_{zr}} = -\mu \left[ \frac{\partial \overline{v_r}}{\partial z} + \frac{\partial \overline{v_z}}{\partial r} \right] \quad (16)$$

onde,

$$(\nabla \cdot \vec{v}) = 0 \quad (17)$$

no qual  $\mu$  é a viscosidade dinâmica da mistura calculada a partir Eq. (18) (GRUNBERG; NISSAN, 1949)

$$\ln \mu = \sum_i x_i \ln \mu_i \quad (18)$$

onde  $\mu_i$  é a viscosidade dinâmica obtida para cada espécie presente na mistura e  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na mistura líquida. Com relação as condições iniciais uma velocidade inicial nula foi considerada, ou seja, antes da realização dos cálculos a velocidade era igual a zero em todo o domínio computacional (Eq. (19)). Na entrada do reator uma velocidade média foi imposta para a direção  $r$  (Eq. (20)) e a pressão manométrica na saída do reator foi considerada nula (Eq. (21)). Além disso, em todas as paredes os componentes de velocidades tangencial e normal foram consideradas iguais a zero (representando paredes rígidas e impermeáveis) (Eq. 22).

$$v(t = 0) = 0 \quad (19)$$

$$v_r(r = 0, \forall \theta, \forall z, t > 0) = \overline{v_{x,in}} \quad (20)$$

$$P(x = L, \forall \theta, \forall z, t > 0) = 0 \quad (21)$$

$$v_{\vec{n}} = v_{\vec{t}} = 0 \quad (22)$$

O transporte da OTC, espécie modelo, foi modelado utilizando a equação da continuidade para as espécies químicas e baseada na Equação (23) (BIRD, STEWARD, LIGHTFOOT, 2004):

$$C_i \left( \frac{\partial x_i}{\partial t} + v_r \frac{\partial x_i}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial x_i}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) = - \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial (r J_{i,r})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial (J_{i,\theta})}{\partial \theta} + \frac{\partial J_{i,z}}{\partial z} \right] - k C_i \quad (23)$$

onde  $C_i$  é a concentração de OTC,  $k$  é a constante da reação química de pseudo-primeira ordem e  $J_{i(r,\theta,z)}$  representa o fluxo difusivo das espécies químicas nas coordenadas  $r, \theta$  e  $z$ .

As Equações (24) a (26) descrevem o fluxo difusivo a partir da lei de Fick:

$$J_{i,r} = -C_i D_{in} \frac{\partial x_i}{\partial r} \quad (24)$$

$$J_{i,\theta} = -C_i D_{in} \frac{1}{r} \frac{\partial x_i}{\partial \theta} \quad (25)$$

$$J_{i,z} = -C_i D_{in} \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (26)$$

onde  $D_{in}$  corresponde à difusividade da mistura, expressa pela Equação (27) (MCGEE, 1991):

$$D_{in} = \frac{(1 - y_i)}{\sum_{j, j \neq i} \left( \frac{y_j}{D_{ij}} \right)} \quad (27)$$

Para determinar a difusão da mistura de OTC em  $H_2O_2$  ( $D_{ij}$ ) a equação proposta por Wilke-Chang Equação (28) foi utilizada.

$$D_{ij} = 7,4 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{\phi_j M_{w,j} T}}{\mu_j V_i^{0,6}} \quad (28)$$

onde  $\phi_j$  é o parâmetro de associação utilizado para o solvente,  $M_{w,j}$  é a massa molecular do solvente,  $\mu_j$  é a viscosidade da solução,  $V_i$  é o volume molar do soluto no ponto de ebulição normal e  $T$  é a temperatura absoluta. A Tabela 6 apresenta as propriedades físicas dos componentes da mistura.

Tabela 6: Propriedades físicas das espécies.

Espécie	Fórmula Química	$M_i$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$\mu_j^*$ ( $CP$ )	$V_i^*$ ( $cm^3 \cdot mol^{-1}$ )	$\phi_j^*$ (-)	$D_{ij}^{**}$ ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ )	
						$H_2O_2$	$OTC$
Água	$H_2O$	18,01	0,891	18,9	1	$1,73 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-5}$
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2$	460,43	1,17	0,5834	1	-	-
OTC	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	34,01	0,981	0,6909	1	-	-

Fonte: \*WELTY *et al.*, (2008); \*\*calculado pela Eq. (28)

Para a análise da degradação da OTC foi imposta na entrada do fotorreator uma concentração inicial conhecida do composto (Eq. (29)). Foi definida ainda que a condição inicial para a concentração da espécie  $i$  era a mesma que o fluxo de alimentação do fotorreator (Eq. (30)):

$$C_i (r = 0, \forall \theta, \forall z, t > 0) = C_{i,in} \quad (29)$$

$$C_i (t = 0) = C_{i,0} = C_{i,in} \quad (30)$$

### 3.4.1 Procedimento Computacional

As equações apresentadas na Seção 3.4 foram resolvidas no *software* COMSOL Multiphysics® (versão 5.3a) usando o método dos elementos finitos. O computador utilizado para estas simulações apresenta o sistema operacional Windows 64 bits, CPU Intel® Core™ @3,60 GHz e 32 GB de RAM. As simulações foram realizadas no domínio 3D, em estado estacionário e no regime turbulento, o modelo de turbulência k- $\omega$  foi utilizado e este é descrito pelas Equações (31) a (33) que representam a evolução de k e  $\omega$ .

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j k)}{\partial x_j} = \rho P - \beta \rho \omega k + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \sigma_k \frac{\rho k}{\omega} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (31)$$

onde,



$$P = \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (32)$$

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j \omega)}{\partial x_j} = \frac{\gamma\omega}{k} P - \beta\rho\omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \sigma_\omega \frac{\rho k}{\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + \frac{\rho \sigma_d}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (33)$$

O estudo cinético foi avaliado em dois seguimentos, como proposto na Seção 3.1. Uma cinética de pseudo-primeira ordem foi avaliada como reação de referência (Eq. (34)):

$$r_{OTC} = kC_{OTC} \quad (34)$$

Posteriormente ao estudo preliminar e validação do reator FluHelik, a cinética proposta por Espíndola et al. (2019b) (Eq. (35 a 36)) foi dedicada para determinar a fluidodinâmica e o comportamento do campo reacional.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{OTC}(t)}{dt} &= -\frac{V_r}{V_t} \left( \phi_{OTC} e_{OTC,\lambda} + \frac{2K_9 \phi_P e_{p,\lambda} C_{OTC}}{k_2 C_{H_2O_2} + k_9 C_{OTC} + k_{11} (C_{OTC}^0 - C_{OTC})} \right) \\ &\quad - k_{10} C_{H_2O_2} C_{OTC} \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} &= -\frac{V_r}{V_t} \left( \phi_P e_{p,\lambda} + \frac{K_2 \phi_P e_{p,\lambda} C_{H_2O_2}}{k_2 C_{H_2O_2} + k_9 C_{OTC} + k_{11} (C_{OTC}^0 - C_{OTC})} \right) \\ &\quad - k_{10} C_{H_2O_2} C_{OTC} \end{aligned} \quad (36)$$

onde as constantes cinéticas  $k_2, k_9, k_{10}$  e  $k_{11}$  são constantes intrínsecas, ou seja, as contribuições de massa são limitadas pelos parâmetros de transferência, cinética e equilíbrio são considerados nulos.

No campo da irradiação foram consideradas taxas volumétricas locais de absorção de fótons da posição ( $x$ ) e do tempo ( $t$ ), podendo ser determinadas por equações de balanços de energia para a radiação do mili-fotorreator (Eq. (37 a 38)).

$$e_{OTC,\lambda}(x,t) = \frac{E_{0,W}^{\lambda}}{L_R} \left( \frac{\varepsilon_{OTC} C_{OTC}}{\varepsilon_{OTC} C_{OTC} + \varepsilon_p C_{H_2O_2}} \right) \times \{1 - \exp[-\ln 10 L_R (\varepsilon_{OTC} C_{OTC} + \varepsilon_p C_{H_2O_2})]\} \quad (37)$$

$$e_{p,\lambda}(x,t) = \frac{E_{0,W}^{\lambda}}{L_R} \left( \frac{\varepsilon_p C_{H_2O_2}}{\varepsilon_{OTC} C_{OTC} + \varepsilon_p C_{H_2O_2}} \right) \times \{1 - \exp[-\ln 10 L_R (\varepsilon_{OTC} C_{OTC} + \varepsilon_p C_{H_2O_2})]\} \quad (38)$$

onde  $E_{0,W}^{\lambda}$  é o fluxo de fótons presentes no reator ( $W \cdot m^{-3}$ ),  $L_R$  é o comprimento do reator (0,3 cm) e  $\varepsilon_{OTC}$  e  $\varepsilon_p$  são as absorvâncias molares do  $OTC$  e de  $H_2O_2$ , respectivamente. As considerações realizadas para a determinação do campo de irradiação foram de que tanto a  $OTC$  quando o  $H_2O_2$  absorvem radiação.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a validação do modelo matemático, os resultados provenientes da simulação numérica foram comparados com os resultados experimentais obtidos por Espíndola et al. (2019b). A validação do modelo foi realizada a partir da variação da concentração de  $H_2O_2$ , uma velocidade de alimentação de  $0,98 \text{ m/s}$  e uma irradiação de  $6 \text{ W}$  foi estipulada. Na Figura 5 é possível observar graficamente uma comparação entre o resultado simulado e o experimental em termos de razão de concentrado (concentração de OTC) e pela quantidade de energia acumulada no sistema (Eq. 39 e 40):

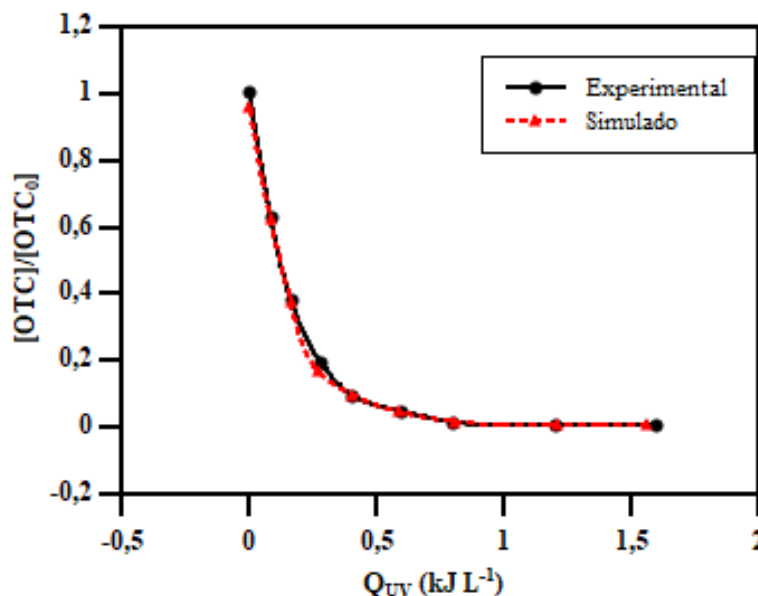
$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + pf \frac{\Delta t_n}{V_{solução}} \quad (39)$$

$$\frac{[OTC]}{[OTC_0]} = \text{razão de concentrado} \quad (40)$$

onde  $Q_{UV,n}$  refere-se à quantidade de energia acumulada no sistema,  $Q_{UV,n-1}$  refere-se a quantidade de energia acumulada no instante  $t_{n-1}$ ,  $pf$  corresponde ao fluxo fotônico,  $\Delta t_n$  refere-se ao tempo correspondente no instante  $n$  e  $V_{solução}$  é o volume da solução.

Com base na Figura 5, é possível observar que os resultados alcançados apresentam uma excelente correlação entre o obtido experimentalmente e a simulação. O erro estimado para tal foi menor que 5% quando avaliados os pontos de maiores divergências. Assim, pode-se concluir que o modelo proposto para esta simulação representa de forma adequada a taxa de degradação da OTC para diferentes concentrações de  $H_2O_2$ .

Figura 5: Quantidade de energia acumulada ( $Q_{UV}$ ) dado em função da razão de concentração de OTC ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$   $I = 6 \text{ W}$ ). Comparação entre experimental e simulado.

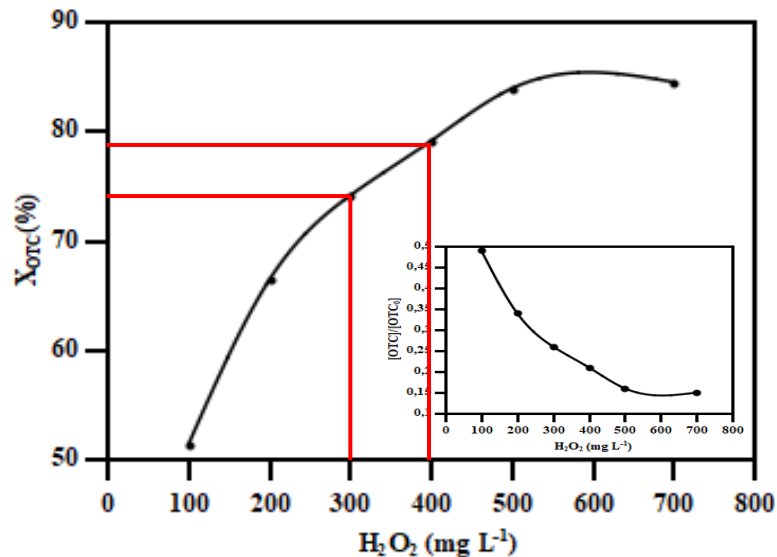


Fonte: Autor (2020)

Por sua vez, a Figura 6 apresenta uma análise em termos de dependência da concentração de OTC com o agente oxidante ( $H_2O_2$ ). Os dados foram calculados a partir da equação de conversão da OTC (Eq. (38)) (FOGLER, SCOTT, 1995). Foram realizadas simulações com diferentes concentrações do agente oxidante a fim de se determinar as condições limitantes de operação do fotorreator. Foi observado que, para tais condições (com uma potência de  $6 \text{ W}$  e uma velocidade de alimentação de  $0,98 \text{ m/s}$ ), são necessárias altas demandas de concentração de  $H_2O_2$  para obter conversões da degradação de OTC superiores a 50%, a concentração ideal de  $H_2O_2$  foi considerada como de  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , na qual uma conversão máxima da OTC é atingida, e cerca de 74% da OTC é degradada. Enquanto isso, avaliando-se concentrações mais elevadas do agente oxidante (a partir de  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foram notadas baixas alterações na conversão da OTC, o que pode ser explicado pela capacidade do  $H_2O_2$  em extinguir o radical hidroxila ( $OH \bullet$ ) quando em excesso na solução. Além de que, altas concentrações de agente oxidante utilizadas na reação de degradação da OTC acrescentará ao processo uma etapa de purificação pós tratamento para a retirada do  $H_2O_2$  antes de realizar a deposição do efluente no meio ambiente. O mesmo efeito foi encontrado na análise proposta por Espíndola et al. (2019b).

$$X(\%) = \frac{C_{OTC_0} - C_{OTC}}{C_{OTC_0}} \times 100 \quad (38)$$

Figura 6: Efeito do agente oxidante  $H_2O_2$  ( $Q = 100 L \cdot h^{-1}$ ) em função da conversão de OTC ( $X_{OTC}(\%)$ ).



Fonte: Autor (2020)

É importante enfatizar que quando o processo demanda altas concentrações de  $H_2O_2$ , uma etapa adicional de purificação do efluente após a reação fotoquímica deve ser acrescentada. A resolução do CONAMA n.º 357, de março de 2005, normatiza que:

para que um efluente seja liberado ao meio ambiente, ele deve apresentar as condições mínimas pré-estabelecidas pela norma, sendo proibida a liberação em níveis superiores aos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana.

Desta forma, deve-se buscar alternativas para eliminar a etapa de purificação do efluente, como trabalhar com altos níveis de radiação UV ou otimizar os parâmetros operacionais, a exemplo do tempo de residência

Na busca da otimização do processo, as simulações tornaram-se uma ferramenta indispensável no estudo do campo reacional e diferentes condições foram levadas em consideração como a influência da luz para a reação fotoquímica e os parâmetros de reação. Concentração do peróxido, velocidade de reação e intensidade luminosa foram rearranjadas

visando-se obter maiores conversões. Assim foram propostos dois planejamentos experimentais  $2^2$  com triplicata no ponto central, implementados no *software Statistica* versão 7.0, levando em consideração as vazões de entrada e as concentrações de agentes oxidantes. Nas Tabelas 7 e 8 estão presentes as matrizes do planejamento experimental em relação as concentrações de agente oxidante, velocidade de alimentação, dados de irradiação e as taxas de degradação da OTC implementadas no estudo, respectivamente.

Tabela 7: Matriz de planejamento experimental para velocidade de alimentação ( $v_y$ )  $2^2$  com triplicata no ponto central.

<b>Velocidade de alimentação (m/s)</b>	<b><math>[H_2O_2]</math> (<math>mol \cdot m^{-3}</math>)</b>	<b>(%)</b>
0,98	0,0088	74,16
0,98	0,0058	63,77
0,49	0,0088	86,65
0,49	0,0058	79,74
0,735	0,0073	75,37
0,735	0,0073	75,37
0,735	0,0073	75,37

Fonte: Autor (2020)

Tabela 8: Matriz de planejamento experimental para intensidade de radiação  $I$   $2^2$  com triplicata no ponto central.

<b>Irradiância (kW)</b>	<b><math>[H_2O_2]</math> (<math>mol \cdot m^{-3}</math>)</b>	<b>(%)</b>
1	0,00058	90,68
1	0,00015	45,99
3	0,00058	99,05
3	0,00015	86,78
2	0,000365	82,79
2	0,000365	82,79
2	0,000365	82,79

Fonte: Autor (2020)

Após os resultados dos planejamentos experimentais, foram realizadas análises estatísticas dos efeitos das variáveis estudadas como demonstrados nas Tabelas 9 e 10. A

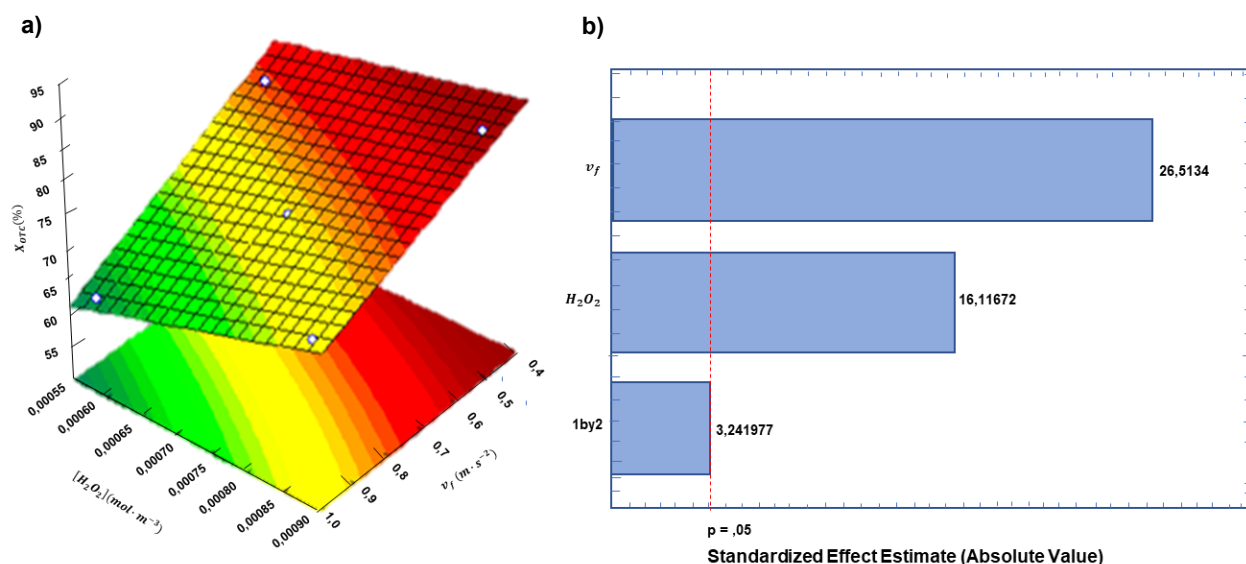
análise de Variância (ANOVA) foi utilizada para determinação dos índices estatísticos. As Figuras 7 (a) e (b) juntamente com a Tabela 9 apresentam um estudo do efeito da velocidade inicial de alimentação do reator. Foi possível determinar uma velocidade média que proporcionasse maiores tempos de residência, bem como um maior grau de agitação e contato com a radiação UV, proporcionando maiores conversões com menores concentrações de  $H_2O_2$ .

Tabela 9: Cálculo dos efeitos e índices estatísticos no estudo da velocidade de alimentação.

Fatores	Média	Desvio Padrão	Valor de p	Limites de confiança	
				-95%	+95%
<b>(A) Velocidade de alimentação</b>	0,72159	0,075609	0,000068	0,70576	0,73743
<b>(B) [<math>H_2O_2</math>]</b>	0,00735	0,000463	0,000004	0,00725	0,00745
<b>(C) (%)</b>	76,31155	2,587549	0	75,77586	76,84723

Fonte: Autor, 2020.

Figura 7: Avaliação da contribuição da velocidade e da concentração do agente oxidante  $H_2O_2$  sobre a conversão da degradação do OTC: (a) superfície de resposta, (b) diagrama de Pareto



Fonte: Autor (2020)

Com base no planejamento experimental apresentado nas Figuras 7 (a) e (b) e Tabela 9, é notório que a redução da vazão de efluente a ser tratado pode ser considerada uma variável determinante na conversão da OTC. Menores concentrações de agente oxidante são necessárias para obter conversões na ordem de 80%, conforme observado nas simulações e corroborado pelos dados experimentais obtidos por Espíndola et al. (2019b). Os dados obtidos no planejamento experimental (Figura 7 (a)), apresentam uma concentração ótima de  $H_2O_2$  em cerca de  $185 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , quando aplicada uma velocidade de alimentação  $v_y = 0,5 \text{ m/s}$ . Para este estudo, as conversões permaneceram na mesma margem quando utilizadas altas concentrações, como de  $300 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  (cerca de 74%). Com base no gráfico de Pareto (Figura 5 (b)) e na Tabela 9, pode-se determinar que o estudo do conjunto de variáveis, velocidade de alimentação e concentração de  $H_2O_2$ , são fundamentais para a otimização do processo, conforme observado no ajuste ( $1by2$ ) < 0,5 avaliado em um nível de confiança de 95%, obtendo assim uma interação entre as variáveis de forma significativa, como visto a partir dos índices estatísticos apresentados. O delineamento experimental apresentou um  $R^2$  de 0,9968, garantindo uma boa correlação dos resultados obtidos.

Nas Figuras 8 (a) e (b), assim como na Tabela 10, pode-se observar os resultados provenientes de um planejamento experimental levando em conta a intensidade de radiação



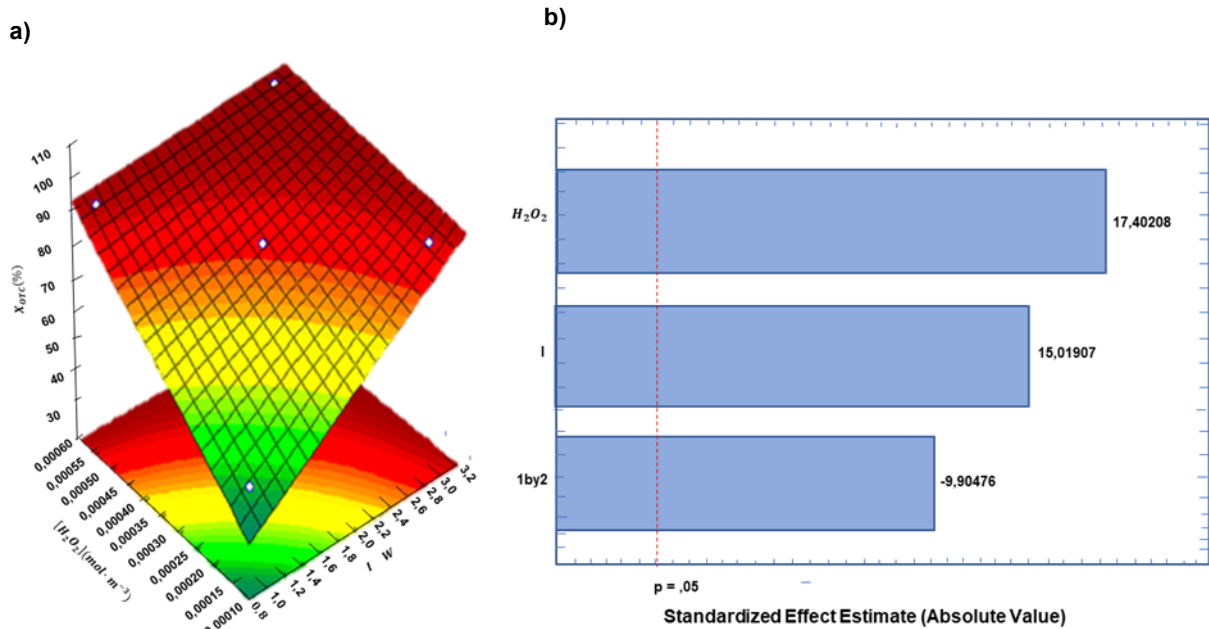
UV, para intensidades superiores a 2 kW e uma velocidade de alimentação de ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$ ). As concentrações de  $H_2O_2$  apresentam-se em níveis ainda menores em relação ao estudo da velocidade de alimentação, assumindo valores de  $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  mantendo a conversão na margem dos 90%. O ajuste encontrado para este planejamento mostrou-se efetivo com um  $R^2$  de 0,9872. Com base no gráfico de Pareto (Figura 8 (b)) e na Tabela 10, é notório uma concordância entre as variáveis apresentadas, demonstrando condições únicas para a otimização do fotorreator. Um ajuste (1by2) inferior a 0,5 foi encontrado, com base em um nível de confiança de 95% do processo. Sendo assim, as variáveis são consideradas determinantes para o estudo, demonstrando resultados significativos quanto a degradação da OTC. Ainda com base nos resultados obtidos, estima-se que para irradiações superiores a 2 kW a dependência da reação fotoquímica com o agente oxidante decai para níveis ainda mais baixos, tornando a etapa de purificação do efluente dispensável, já que os níveis de  $H_2O_2$  apresentam-se em concentrações menores que os regulamentados.

Tabela 10: Cálculo dos efeitos e índices estatísticos no estudo da intensidade de radiação.

Fatores	Média	Desvio Padrão	Valor de p	Limites de confiança	
				-95%	+95%
<b>(A) Irradiância</b>	2,08556	0,74721	0,000641	2,02430	2,14703
<b>(B) [<math>H_2O_2</math>]</b>	0,00039	0,00016	0,001513	0,00037	0,00040
<b>(C) (%)</b>	84,50689	12,81919	0,000014	83,45412	85,55965

Fonte: Autor (2020)

Figura 8: Avaliação da contribuição da irradiação ( $I$ ) e da concentração de oxidante  $H_2O_2$  em relação à conversão da OTC em reação química (a) superfície de resposta, (b) diagrama de Pareto.

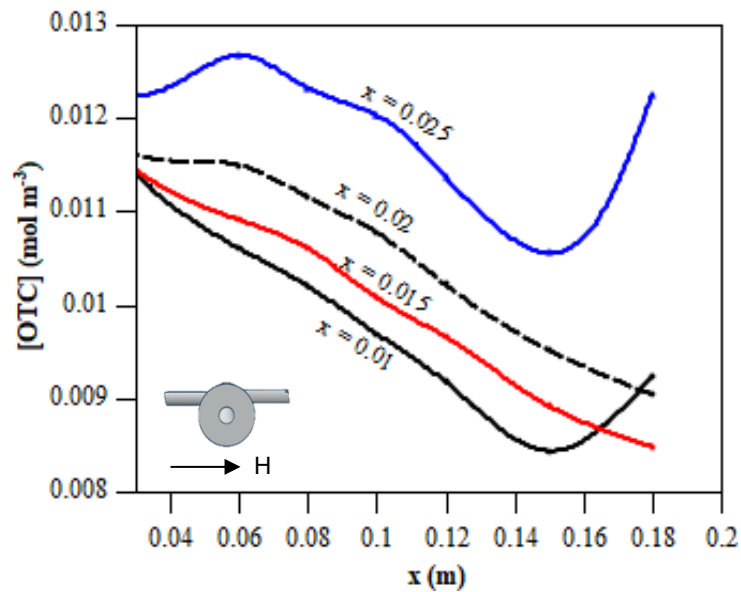


Fonte: Autor (2020)

O uso da simulação possui vantagens significativas no campo do estudo reacional, possibilitando a avaliação de não idealidades decorrentes do escoamento reativo dentro do reator, além de proporcionar dados que permitem avaliar a performance do mesmo. Dessa forma, otimizações no escoamento, irradiação e concentração de  $H_2O_2$  podem ser alcançadas.

A Figura 9 apresenta os perfis de concentração da OTC ao longo de toda a largura do reator,  $0 < x < H$ , em  $x = 0,01, 0,015, 0,020$  e  $0,025$  m. É possível observar um decaimento na concentração da OTC durante toda a extensão do reator. Os perfis demonstram uma maior degradação dos poluentes nos pontos de maior intensidade luminosa e também de maior intensidade turbulenta ( $x = 0,01$  e  $0,025$  m), ou seja, nas regiões próximas a lâmpada UV e próximas as paredes do fotoreator. Embora as paredes do reator apresentem menores graus de irradiação, o aumento do grau de turbulência permite uma maior interação entre o fluido e a radiação UV, que graças ao movimento helicoidal acaba ocasionando bons níveis de degradação nessa área.

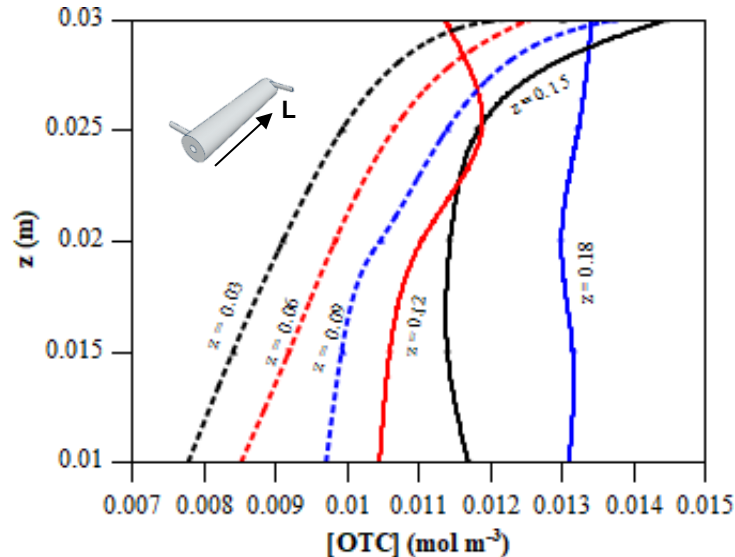
Figura 9: Perfis de concentração de OTC ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$  e  $I = 6 \text{ W}$ ) em  $0 < x < H$  em  $x = 0,01$ ,  $0,015$ ,  $0,020$ , e  $0,025 \text{ m}$ .



Fonte: Autor (2020)

Na Figura 10 são apresentados os perfis de concentração obtidos para o comprimento do fotorreator com  $0 < z < L$  em  $z = 0,03$ ,  $0,06$ ,  $0,09$ ,  $0,12$ ,  $0,15$  e  $0,18 \text{ m}$ . É possível observar que o perfil de concentração da OTC apresenta um comportamento semelhante em quase todo o comprimento do fotorreator, demonstrando um decaimento constante, exceto nas regiões próximas à saída do reator ( $z = 0,12$  e  $0,18 \text{ m}$ ). Nessas regiões, pode-se observar uma mudança no fluxo do fluido (ver Figura 9), o que causa alterações no perfil de escoamento, causando menores taxas de degradação nestas áreas.

Figura 10: Perfis de concentração da OTC ( $v_y = 0,98 \text{ m/s}$  e  $I = 6 \text{ W}$ ) em  $0 < z < L$  em  $z = 0,03, 0,06, 0,09, 0,12, 0,15$  e  $0,18 \text{ m}$ .



Fonte: Autor (2020)

Para este estudo, a proposta de uma irradiação homogênea localizada na região anular concêntrica do reator possibilitou que a radiação atingisse toda a área de escoamento tornando-a o mais próximo possível da abordagem experimental. A ferramenta computacional possibilitou, ainda, vantagens na busca da otimização do processo. Além disso, o código CFD oferece também a oportunidade de avaliar diferenças geométricas e de escala do reator, fornecendo dados que permitem a obtenção de condições mais favoráveis para a maximização das conversões do processo. Na Figura 11, perfis de degradação da OTC em diferentes configurações geométricas são apresentados. As geometrias foram propostas a partir de variações do FluHelik estudadas anteriormente Azevedo et al., 2009; Singh e Ghaly, 2007; Sozzi e Taghipour, 2006b) e aqui representadas pelas conformações U, U-tangencial e S-tangencial, estes reatores permitem a obtenção de um escoamento helicoidal e graças a posição da lâmpada apresenta também um perfil de radiação uniforme, essas características tornam possível a comparação das taxas de degradação da OTC nestes reatores. Pôde-se ainda, utilizando as simulações por CFD, determinar os dados de turbulência nos reatores e, assim, determinar a melhor conformação geométrica. Com a Equação (41) desenvolvida por Dryden e Kuethé (1930) é possível determinar o grau de turbulência de cada fotorreator.

$$I (\%) = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}} k}{u_{m\u00e9dia}} \times 100 \quad (41)$$

As simulações por CFD demonstraram conversões baixas entre as variações geométricas propostas quando comparadas ao microrreator FluHelik. Mantendo-se as condições operacionais constantes e o modelo de turbulência já abordado k- $\omega$ , a hidrodinâmica do escoamento é diretamente afetada, possibilitando assim gerar menores graus de turbulência como pode ser visto na Tabela 11.

Tabela 11: Comparação entre os graus de turbulência nos fotorreatores.

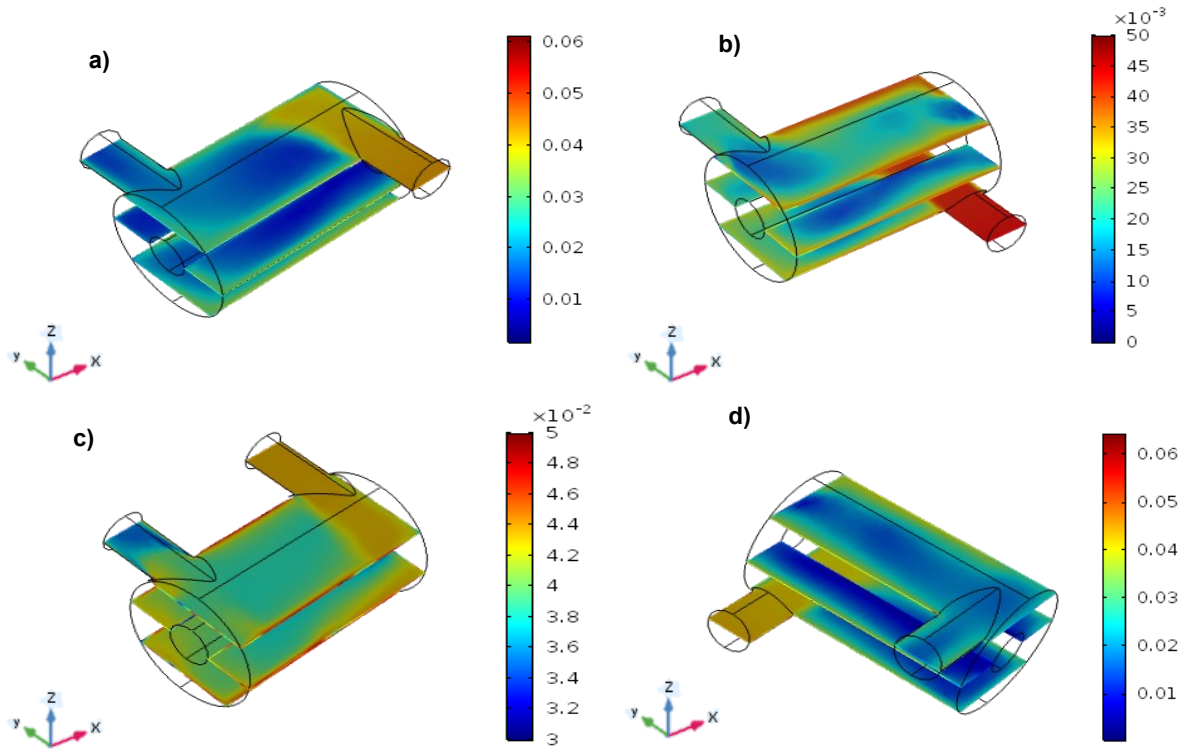
<b>Geometria</b>	<b><math>k^*</math> (<math>m^2 \cdot s^{-2}</math>)</b>	<b>Intensidade de Turbulência (%)</b>
FluHelik	0,0055	6,16
S-Tangencial	0,0024	4,16
U- Tangencial	0,0025	4,20
U	0,0022	3,97

Fonte: Autor (2020)

Com base nos dados apresentados na Tabela 11, pode-se observar que o FluHelik apresenta um maior grau de mistura quando comparado com as outras geometrias. O grau de turbulência promovido é cerca de 40 a 50% maior que as geometrias S-Tangencial, U-tangencial e U. A localização das entradas e saídas favorecem o maior grau de mistura, assim como a formação do movimento helicoidal, permitindo avaliar que maiores conversões na degradação da OTC podem ser geradas com diferentes conformações estruturais. Com base nos resultados obtidos a partir das simulações CFD, conversões de 63, 67 e 54% foram obtidas nas geometrias S e U-tangencial e U, respectivamente, enquanto o FluHelik apresentou uma conversão de 74%.

Dados os gráficos dos perfis de concentração em diferentes geometrias (Figura 11), é possível observar a formação de perfis homogêneos de degradação em todas as configurações. Pode-se notar que a fonte de irradiação localizada no eixo central fornece um nível de radiação proporcional ao comprimento dos reatores. É possível também avaliar que a posição da entrada na configuração do fotorreator exerce grande influência na degradação do contaminante.

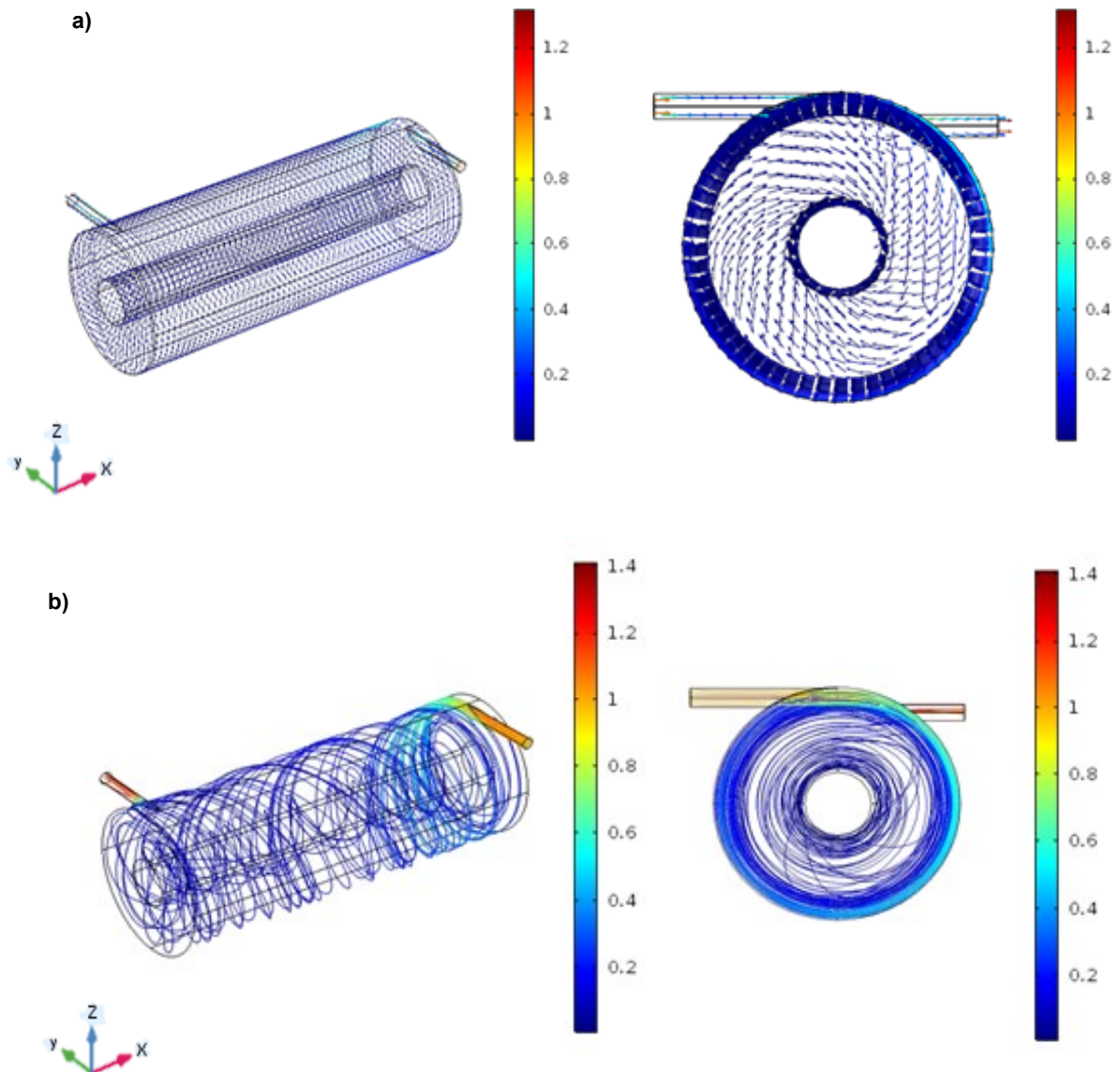
Figura 11: Comparação dos perfis de concentração molar ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) para as geometrias, (a) Fotorreator FluHelik, (b) S-tangencial, (c) em forma de U, (d) U-tangencial.



Fonte: Autor (2020)

A geometria angular é projetada de modo a obter um maior grau de mistura, ou seja, um maior grau de turbulência, fornecendo um escoamento helicoidal que permite um maior contato entre o efluente e a fonte de irradiação. As Figuras 12 (a) e (b) apresentam o escoamento no reator em forma de linhas de corrente e de vetores, a partir da alimentação do fluido com  $v_y = 0,98 \text{ m/s}$ , possibilitando visualizar os caminhos que o fluido percorre. Além de observar os caminhos de preferência do fluido durante o escoamento foi possível corroborar com estes dados os resultados obtidos através dos perfis de concentração das Figuras 9 e 10. Nota-se que as regiões de maior degradação (próximas as paredes do reator e região onde a lâmpada está alocada,  $x = 0,01$  e  $0,025 \text{ m}$ ) apresentam um maior fluxo assim como a ocorrência de uma mudança/quebra no perfil de escoamento no fim do reator, ocasionando assim a diminuição na taxa de degradação observada na Figura 10.

Figura 12: Avaliação da fluidodinâmica do fotorreator FluHelik: (a) percurso do fluido na forma de vetores, (b) movimento do fluido na forma de linhas de corrente.

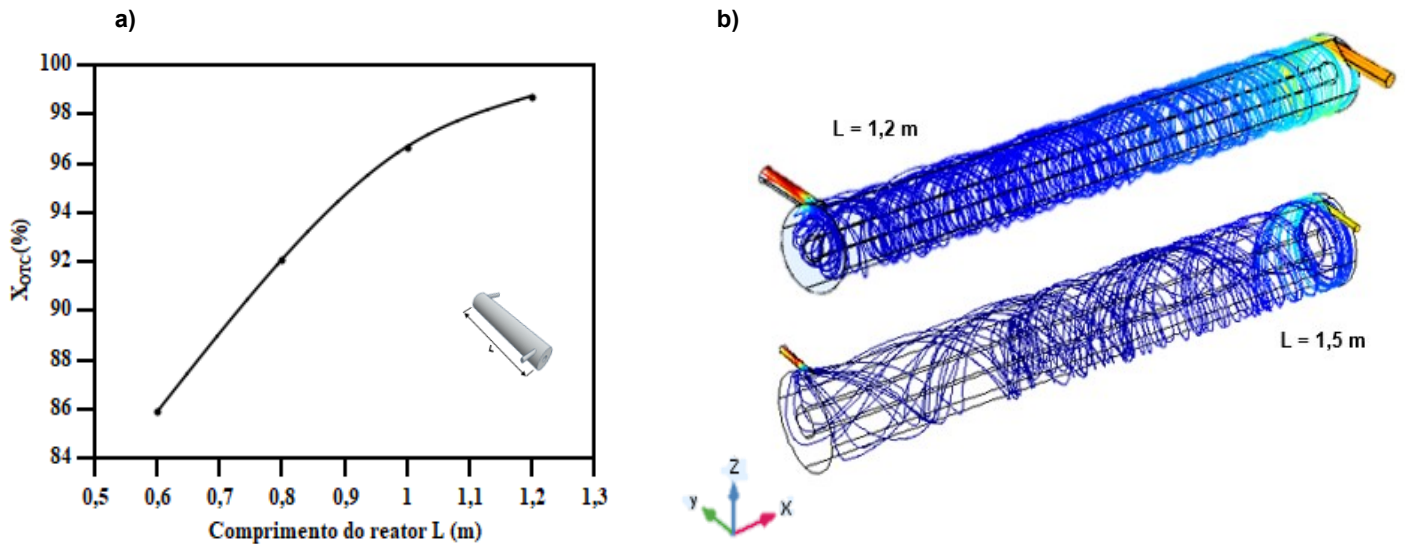


Fonte: Autor (2020)

Analisando os resultados encontrados e atestando que a geometria capaz de fornecer a melhor condição de degradação é realmente o reator proposto neste trabalho, foram então analisadas as possíveis otimizações a serem realizadas no referido reator, para tal as condições operacionais ótimas obtidas nos resultados do planejamento experimental foram utilizadas uma velocidade de alimentação de  $v_y = 0,4 \text{ m/s}$ , a concentração de agente

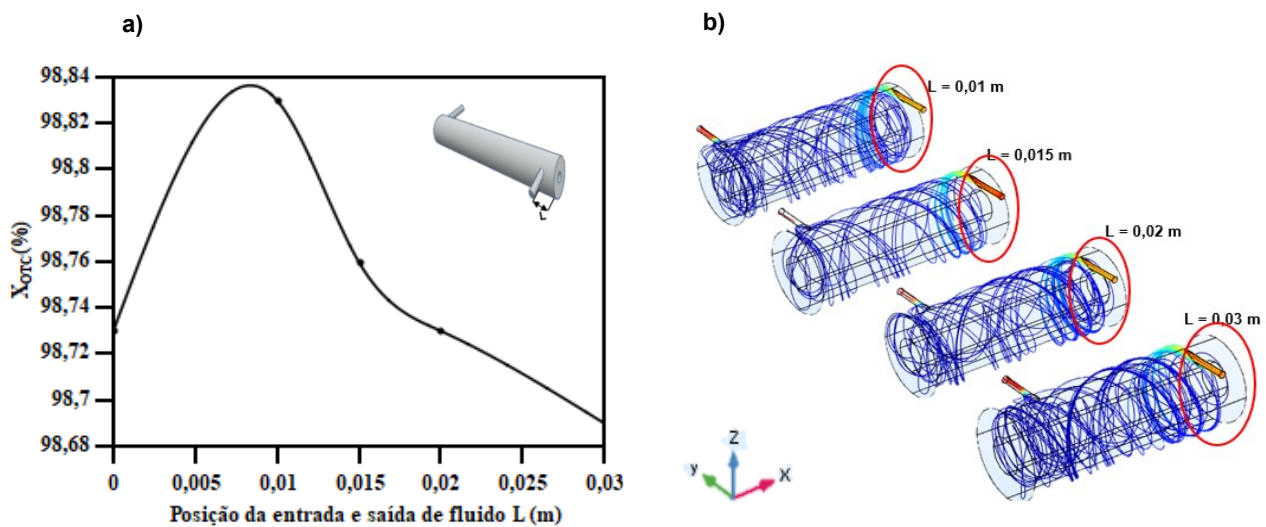
oxidante foi de  $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e uma fonte de irradiação de  $2 \text{ kW}$ . As Figuras 13 a 15 apresentam gráficos que demonstram a influência do comprimento, da posição da alimentação e de saída de fluido e da variação do diâmetro interno do reator.

Figura 13: Avaliação da influência do comprimento do reator na conversão da OTC.



Fonte: Autor (2020)

Figura 14: Avaliação da influência das posições dos tubos de entrada e de saída na conversão da OTC.



Fonte: Autor (2020)

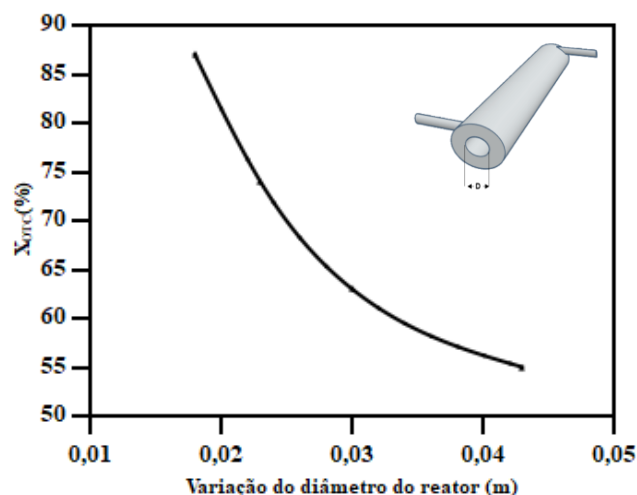


De acordo com as Figura 13 (a), foi possível observar que a máxima degradação foi obtida para um comprimento de 1,2 m (98,7%). Na Figura 13 (b) é possível notar que quando empregados altas variações no comprimento do fotorreator, o perfil de escoamento helicoidal é alterado, tornando-se assim uma propriedade negativa para a reação, isto pode ocasionar uma diminuição na taxa de degradação já que o fluido não estará em contato com a radiação de forma uniforme além de que também ocorrerá uma diminuição nos índices de turbulência e homogeneização da mistura. Foram testadas escalas de  $L = 0,6, 0,8, 1,0$  e  $1,2$  m de comprimento, comprimentos superiores a 1,2 m proporcionaram a quebra do movimento helicoidal. Os dados de operação para a concentração de poluente e agente oxidante foram mantidas, enquanto a velocidade de alimentação foi de  $0,98 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Na Figura 14 (a) e (b) foram avaliadas as posições dos tubos de entrada e de saída. Foi observado que a melhor conformação é a proposta neste trabalho, apresentando melhores dados de conversão e grau de turbulência quando exposto a  $L_1 = 0,1$  m, mantendo-se o comprimento em sua escala ótima ( $L = 1,2$  m), foi possível notar ainda de acordo com a Figura 14 (b) que quando alterada a posição de entrada e saída do fluido há a ocorrência de zonas mortas o que diminuirá a área de escoamento efetivo bem como as taxas de degradação da OTC.

A Figura 15 apresenta os dados de conversão para a degradação do contaminante em relação ao diâmetro interno do reator.

Figura 15: Avaliação da influência do diâmetro interno na conversão da OTC.



Fonte: Autor (2020)

Foi possível notar, com base na Figura 15, que com a diminuição da área de escoamento ocorreu uma atenuação na taxa de degradação. Foram avaliados os diâmetros de  $d = 0,018, 0,023, 0,03$  e  $0,043$  m. Com a redução da área de escoamento reativo a uniformidade da radiação em todo o reator também é afetada. Há ainda a ocorrência de menores níveis de intensidade de turbulência e homogeneização da mistura, o que acaba ocasionando um abatimento na taxa de degradação do contaminante. Sendo assim o indicado é que menores  $\Delta d$  sejam utilizados maximizando assim as taxas de degradação da OTC.

## 5 CONCLUSÕES

Dentre as contribuições deste trabalho destacam-se a validação do modelo matemático que representa a fluidodinâmica do milireator FluHelik, operando em regime turbulento, para a degradação da oxitetraciclina. Para a validação foram observadas as concentrações de saída, ou seja, as conversões obtidas após a reação fotoquímica.

Este estudo demonstrou, ainda, que a ferramenta de CFD pode ser aplicada com sucesso na investigação da dinâmica de fluidos aplicada a milireatores. O modelo com escoamento helicoidal desenvolvido apresentou um bom acordo na análise fluidodinâmica e reacional, apresentando concordância entre o experimental e o simulado.

Foram avaliados os efeitos de diferentes cenários operacionais através de planejamentos experimentais, como alterações na concentração de agente oxidante, na velocidade de alimentação e na intensidade de irradiação. Foi possível concluir que estas variáveis contribuem fortemente para a eficiência da remoção da OTC. Com a diminuição da velocidade e, por consequência, o aumento do tempo de residência, bem como, com o aumento da intensidade de radiação, foi possível obter uma diminuição significativa na quantidade de agente oxidante utilizado, não havendo a necessidade de existir uma etapa de purificação do efluente para a retirada do  $H_2O_2$ , permanecendo nas mesmas condições de conversão.

O efeito das características geométricas também foi abordado, ou seja, a altura do reator e a posição dos tubos de entrada e de saída de fluido. Um comportamento homogêneo foi encontrado em relação a degradação da OTC.

A simulação por código de CFD permitiu, ainda, a comparação entre geometrias na qual foram avaliados os graus de turbulência e conversões na degradação do fármaco. Foi possível também determinar que o FluHelik se apresenta como uma alternativa promissora quando levado em consideração o tratamento de efluentes líquidos em relação as geometrias propostas.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação do desempenho do modelo CFD com a inclusão do campo de irradiação, considerando a não uniformidade ao longo de todo o reator;
- Consideração de diferentes arranjos de luz;
- Investigação dos campos de velocidade buscando os modelos que melhor se ajustam a hidrodinâmica do sistema;
- Configurações em série e paralelo;
- Desenvolvimento do reator FluHelik na escala piloto baseada nos resultados das simulações numéricas para o desenvolvimento experimental da degradação da OTC.
- Escalonamento do fotorreator; e
- Desenvolvimento do reator FluHelik na escala piloto baseada nos resultados das simulações numéricas para o desenvolvimento experimental da degradação da OTC.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD TERMIZI, S. N. A. et al. Numerical Simulation of Biodiesel Synthesis in T- Channel Microreactor. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 864, p. 012191, 2020.
- AN, T. et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3–4, p. 288–294, 2010.
- AZEVEDO, E. B. et al. TiO<sub>2</sub>-Photocatalyzed degradation of phenol in saline media in an annular reactor: Hydrodynamics, lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 75–87, 2009.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte, Segunda Edição**. [s.l: s.n.].
- BOYJOO, Y.; ANG, M.; PAREEK, V. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. **Chemical Engineering Science**, v. 101, p. 764–784, 2013.
- BRAMBILLA, G. et al. Oxytetracycline as environmental contaminant in arable lands. **Analytica Chimica Acta**, v. 586, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 326–329, 2007.
- CAIANELO, M.; CAMPOS, D. DEGRADAÇÃO DE GATIFLOXACINA POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS. 2018.
- CHIAYVAREESAJJA., S; CHANDUMPAL., A; THEAPPARAT., Y; FAROONGSARNG ., D. The complete analysis of oxytetracycline pharmacokinetics in farmed Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*). **Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics**, v. 29, n. 5, p. 409–414, 2006.
- CHOPRA, I.; ROBERTS, M. Tetracycline Antibiotics : Mode of Action , Applications , Molecular Biology , and Epidemiology of Bacterial Resistance. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 65, n. 2, p. 232–260, 2001.
- COENEN, T. et al. Modeling and geometry optimization of photochemical reactors: Single- and multi-lamp reactors for UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AOP systems. **Chemical Engineering Science**, v. 96, p. 174–189, 2013.
- COSTA, R. A. et al. SS symmetry Microreactor using Soybean Peroxidase. 2020.
- ESPÍNDOLA, J. C. et al. An innovative photoreactor, FluHelik, to promote UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photochemical reactions: Tertiary treatment of an urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 667, p. 197–207, 2019a.

- ESPÍNDOLA, J. C. et al. Overcoming limitations in photochemical UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems using a milli-photoreactor (NETmix): Oxytetracycline oxidation. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 982–992, 2019b.
- FATTA-KASSINOS, D.; MERIC, S.; NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: Current state of knowledge and future research. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1, p. 251–275, 2011.
- FILHO, H. G. ESTUDO E PROJETO DE REATORES FOTOQUÍMICOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS. n. 2007, p. 80, 2005.
- FILHO, R. W. R.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**, v. 2, n. 3, p. 283–288, 2007.
- FOGLER, H. SCOTT, 1939. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas - 4ªEd.pdf**, 1995.
- GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.
- GUERRA, P. et al. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 235–243, 2014.
- HOFMAN-CARIS, R. C. H. M. et al. Prediction of advanced oxidation performance in various pilot UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactor systems with MP- and LP- and DBD-UV lamps. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 520–528, 2012.
- HOUTMAN, C. J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **Journal of Integrative Environmental Sciences**, v. 7, n. 4, p. 271–295, 2010.
- JACOBSEN, P.; BERGLIND, L. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. **Aquaculture**, v. 70, n. 4, p. 365–370, 1988.
- KATSUMATA, C. P. Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida. p. 118, 2014.
- KULSHRESTHA, P.; GIESE, R. F.; AGA, D. S. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 15, p. 4097–4105, 2004.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009.

- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.
- LI D, YANG M, HU J, REN L, ZHANG Y, L. K. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetrac. **Environmental Toxicology**, v. 27, n. 1, p. 80–86, 2008.
- LIU, D. et al. Evaluation of alternative fluence rate distribution models. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 53, n. 6, p. 391–408, 2004.
- MARCELINO, R. B. P. Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos. p. 148, 2014.
- MEASUREMENTS, R. L. ,. \_\_. n. 4175, p. 799–800, 1949.
- MOREIRA, F. C. et al. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 105, p. 251–263, 2016.
- NAPOLEÃO, D. C. Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados. 2011.
- NEPEJCHALOVÁ, L. et al. Oxytetracycline assay in pond sediment. **Acta Veterinaria Brno**, v. 77, n. 3, p. 461–466, 2008.
- NYGAARD, K. et al. Resistance to oxytetracycline, oxolinic acid and furazolidone in bacteria from marine sediments. **Aquaculture**, v. 104, n. 1–2, p. 31–36, 1992.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.
- OPPENLNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. [s.l: s.n.].
- PAREEK, V. K. et al. Computational fluid dynamic (CFD) simulation of a pilot-scale annular bubble column photocatalytic reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3–6, p. 859–865, 2003.
- PAULO, U. D. S.; GASPAROTTO, F. A. **Avaliação ecotoxicológica e microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP Avaliação ecotoxicológica e microbiológica da água de nascentes urbanas no município de Piracicaba-SP**. [s.l: s.n.].
- PERES, J. C. G. Análise De Um Reator Fotoquímico Anular Usando a Fluidodinâmica. p. 132, 2013.
- RABØLLE, M.; SPLIID, N. H. Sorption and mobility of metronidazole, olaquinox, oxytetracycline and tylosin in soil. **Chemosphere**, v. 40, n. 7, p. 715–722, 2000.
- ROMERO, R. L.; ALFANO, O. M.; CASSANO, A. E. Radiation field in an annular, slurry

- photocatalytic reactor. 2. Model and experiments. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 12, p. 2479–2488, 2003.
- SALIM, M. M. F. F. OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS TÊXTEIS VISANDO O REÚSO NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL. 2013.
- SANTANA, H. S. et al. Computational methodology for the development of microdevices and microreactors with ANSYS CFX. **MethodsX**, v. 7, p. 82–103, 2020.
- SAUR, T. et al. Impact of wall shear stress on initial bacterial adhesion in rotating annular reactor. **PLoS ONE**, v. 12, n. 2, p. 1–19, 2017.
- SINGH, J. P.; GHALY, A. E. Effect of flow characteristics on online sterilization of cheese whey in UV reactors. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 142, n. 1, p. 1–16, 2007.
- SOFIA, I.; BARBOSA, O. Modelação do fotoreator FluHelik usando ferramentas de CFD. 2018.
- SOZZI, D. A.; TAGHIPOUR, F. UV reactor performance modeling by Eulerian and Lagrangian methods. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 5, p. 1609–1615, 2006a.
- SOZZI, D. A.; TAGHIPOUR, F. Computational and experimental study of annular photo-reactor hydrodynamics. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 27, n. 6, p. 1043–1053, 2006b.
- VIENO, N. M. et al. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 14, p. 5077–5084, 2007.
- WAMMER, K. H. et al. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 439–448, 2013.
- WOLS, B. A. et al. A Systematic Approach for the Design of UV Reactors Using Computational Fluid Dynamics. **AIChE Journal**, v. 61, n. 3, p. 857–866, 2015.
- WU, Q. et al. Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 153–161, 2016.
- XUE, W. et al. Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 5999–6010, 2010.



## APÊNDICE A

G.C.I código rodado no software GNU Octave 4.2.1

```

clear all;
#####GCI de um unico ponto (variável global)#####

%=====3D=====
%=====MALHAS=====
%Numero de elementos:
N1= 1594180; %MalhaFina
N2= 586428; %MalhaMedia
N3= 188895; %MalhaGrossa
%=====
h1=(1/N1)^(1/3);
h2=(1/N2)^(1/3);
h3=(1/N3)^(1/3);

r21=h2/h1
r32=h3/h2
%=====VARIABEL=====
NomeDaVariavel="Concentration";
f1= 7.94E-03
; %(MalhaFina)
f2=6.88E-03
; %(MalhaMedia)
f3=6.06E-03
; %(MalhaGrossa)
%=====
e32=f3-f2;
e21=f2-f1;

function y=funp(x,e32,e21,r32,r21)
    s=1*sign(e32/e21);
    q=log(((r21^x)-s)/((r32^x)-s));
    y=(abs(log(abs(e32/e21))+q)/(log(r21)))-x;
endfunction

p=fzero(@(x) funp(x,e32,e21,r32,r21), 15)%%%%%%%%

```

```

%f_ex32=((r32^p)*f2-f3)/((r32^p)-1)
f_ex21=((r21^p)*f1-f2)/((r21^p)-1)

%E_a32=abs((f2-f3)/f2)
E_a21=abs((f1-f2)/f1)

%E_ex32=abs((f_ex32-f2)/f_ex32)
E_ex21=abs((f_ex21-f1)/f_ex21)

%GCI32=(1.25*E_a32/((r32^p)-1))*100
GCI21=(1.25*E_a21/((r21^p)-1))*100
GCI32=GCI21*r21**p
%=====GRAFICO=====
xnumber=[0 1/N1 1/N2 1/N3];
ynumber=[f_ex21 f1 f2 f3];
splynumber = interp1 (xnumber,ynumber,[0:1/(50*N1):1/N3], "cubic");
plot(xnumber,ynumber,"xb;","...
      [0:1/(50*N1):1/N3],splynumber,"-r;")
xlabel("1/N");
A=(1/N3)+0.05*(1/N3)
xlim([-1e-10,A]);
ylabel(NomeDaVariavel);

```