



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Maurício Prätzel Ellwanger

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE REATOR DE
MEMBRANA FOTOCATALÍTICO UTILIZADO NA REMOÇÃO DE
OXITETRACICLINA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS**

Florianópolis/SC

2025

Maurício Prätzel Ellwanger

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC para a obtenção de Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Natan Padoin

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Florianópolis/SC

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Ellwanger, Maurício Prätzel
MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE REATOR DE
MEMBRANA FOTOCATALÍTICO UTILIZADO NA REMOÇÃO DE
OXITETRACICLINA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS / Maurício
Prätzel Ellwanger ; orientador, Natan Padoin,
coorientadora, Cíntia Soares, 2025.
92 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Fotocatálise. 3. Reator de
Membrana. 4. Oxitetraciclina. 5. CFD. I. Padoin, Natan.
II. Soares, Cíntia. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

Maurício Prätzel Ellwanger

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE REATOR DE
MEMBRANA FOTOCATALÍTICO UTILIZADO NA REMOÇÃO DE
OXITETRACICLINA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS**

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

Dr.^a Tatiana Matiazzo
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Vivien Rossbach
Universidade Federal de Santa Catarina

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 pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



Documento assinado digitalmente
Agenor Furigo Junior
Data: 23/12/2025 05:30:16-0300
CPF: ***.789.438-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Documento assinado digitalmente
Natan Padoin
Data: 22/12/2025 02:46:30-0300
CPF: ***.583.829-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Natan Padoin
Orientador

Florianópolis, 2025.

Dedicado à minha família, que é sempre tão importante
na minha jornada!

Agradecimentos

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) e, especialmente, ao Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) pelo suporte e fornecimento de toda infraestrutura necessária à realização deste trabalho.

Aos professores orientadores, Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares e Prof. Dr. Natan Padoin, pela confiança, instruções, compartilhamento de conhecimento e encorajamento.

Ao meu pai Artur e minha mãe Rossane, pelo amor incondicional e pela vida. Tenho muita honra e orgulho de ser filho de vocês. Gratidão por tudo.

À minha esposa Manuela Pozza Ellwanger por estar sempre ao meu lado.

Por fim, a Deus, o grande criador do universo.

O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.

Isaac Newton

Resumo

O uso intensivo de antibióticos como a oxitetraciclina (OTC) em aplicações humanas e veterinárias leva à sua liberação contínua em ambientes aquáticos, contribuindo para o surgimento da resistência antimicrobiana. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial a fotocatalise heterogênea em reatores de membrana, mostram-se promissores para a degradação de contaminantes. Neste estudo, foi desenvolvido, verificado e validado um modelo de Fluidodinâmica Computacional (CFD) de um reator de membrana tubo-dentro-de-tubo, incluindo um termo efetivo de dispersão axial na região anular. A verificação numérica considerou refinamento de malha e o Índice de Convergência de Malha (GCI). A validação experimental, baseada em ensaios de resposta a degrau com traçador passivo, resultou em $RMSE = 0,0706$, $MAE = 6,021\%$ e $MaxAE = 15,53\%$, valores compatíveis com validações em escala de reator e que sustentam a plausibilidade do coeficiente de dispersão calibrado. Após a verificação/validação fluidodinâmica, diferentes arranjos de lâmpadas UV-C foram analisados para estimar o campo de irradiância no reator e obter valores médios representativos. As simulações indicaram forte efeito da irradiância média sobre a conversão da OTC (e a velocidade aparente de degradação): a conversão aumentou de 2,8% a $60 \text{ W} \cdot \text{m}^2$ para 47,3% a $1200 \text{ W} \cdot \text{m}^2$, atingindo 97,5% a $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^2$. Nas mesmas condições, o consumo de H_2O_2 permaneceu $<1\%$ porque foi dosado em excesso em relação à demanda reacional, indicando que a etapa limitante foi a disponibilidade de luz no meio reacional, e não o oxidante. Em síntese, o estudo demonstra que a irradiância é o principal determinante do desempenho fotocatalítico neste reator, enquanto a dosagem de peróxido, nas faixas avaliadas, teve pouca influência adicional. A fluidodinâmica validada com análises ópticas e fotocinéticas fornece uma referência útil para futuros estudos experimentais e para o aprimoramento do projeto de sistemas fotocatalíticos.

Palavras-chave: Fotocatálise. Reator de Membrana. Oxitetraciclina. CFD.

Abstract

The intensive use of antibiotics such as oxytetracycline (OTC) in human and veterinary applications leads to their continuous release into aquatic environments, contributing to the emergence of antimicrobial resistance. Advanced Oxidation Processes (AOPs), especially heterogeneous photocatalysis in membrane reactors, have shown promise for contaminant degradation. In this work, a Computational Fluid Dynamics (CFD) model of a tube-in-tube membrane reactor was developed, verified, and validated, including an effective axial-dispersion term in the annular region. Numerical verification considered mesh refinement and the Grid Convergence Index (GCI). Experimental validation, based on step-response tests with a passive tracer, yielded $RMSE = 0.0706$, $MAE = 6.021\%$, and $MaxAE = 15.53\%$, values consistent with reactor-scale validations and supporting the plausibility of the calibrated dispersion coefficient. After hydrodynamic verification/validation, different UV-C lamp arrangements were analysed to estimate the reactor irradiance field and obtain representative mean values. The simulations indicated a strong effect of mean irradiance on OTC conversion (and on the apparent degradation rate): conversion increased from 2.8% at $60 \text{ W} \cdot \text{m}^2$ to 47.3% at $1200 \text{ W} \cdot \text{m}^2$, reaching 97.5% at $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^2$. Under the same conditions, HO consumption remained $<1\%$ because it was dosed in excess relative to the reaction demand, indicating that the rate-limiting factor was light availability in the reaction medium rather than oxidant availability. In summary, the study shows that irradiance is the primary determinant of photocatalytic performance in this reactor, whereas peroxide dosage, within the ranges evaluated, had little additional influence. The hydrodynamics validated with optical and photokinetic analyses provide a useful reference for future experimental studies and for improving the design of photocatalytic systems.

Keywords: Photocatalysis. Membrane Reactor. Oxytetracycline. CFD.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Fórmula Estrutural do OTC	2
Figura 2 – Visão geral e classificação de diferentes AOPs. Processos individuais são marcados como escala real (branco), investigados em laboratório ou em escala piloto (cinza), e testados somente em laboratório (preto) . . .	8
Figura 3 – Representação esquemática das bandas de energia para: (A) condutores com banda de valência parcialmente preenchida; (B) condutores com bandas de valência sobrepostas; (C) isolantes; (D) semicondutores . . .	10
Figura 4 – Representação esquemática de uma excitação típica de elétrons de uma VB totalmente preenchida no TiO_2 para a não ocupada CB via excitação banda-banda	11
Figura 5 – Importante processo na fotocatalise com TiO_2 : geração do par elétron-buraco, transferência de carga, recombinação do par elétron-buraco no <i>bulk</i> ou na superfície, e a química com o elétron ou o buraco na superfície	12
Figura 6 – Decaimento de OTC e variação da toxicidade em processo de fotólise direta com UV, em água ultrapura a pH 8.0, $[OTC]_0 = 50 \mu M$ e $[H_2O_2]_0 = 1 mM$	15
Figura 7 – Decaimento de OTC e variação da toxicidade em processo de UV/ H_2O_2 , em água ultrapura a pH 8.0, $[OTC]_0 = 50 \mu M$ e $[H_2O_2]_0 = 1 mM$. . .	16
Figura 8 – Representação esquemática e comparação entre sistemas batelada e de um micro-reator de fluxo contínuo	17
Figura 9 – Tipos de reatores utilizados em fotocatalise heterogênea de fluxo contínuo. A) Reatores de leito fixo e subcategorias de (i) leito empacotado, (ii) leito fluidizado e (iii) leito misto/híbrido. B) Reatores revestidos com fotocatalisador e imobilizado na superfície. C) Reatores em suspensão que possuem o fotocatalisador fluindo livremente no canal do reator	18
Figura 10 – O volume de controle representativo (r.e.v.): A figura ilustra o tamanho relativo entre o domínio do escoamento e dos poros	22
Figura 11 – Esquema do processo no reator <i>tube-in-tube</i> utilizado na modelagem . .	32
Figura 12 – Esquema do reator <i>tube-in-tube</i> utilizado na modelagem com suas principais dimensões	33
Figura 13 – Esquema do flange do reator <i>tube-in-tube</i> utilizado na modelagem . . .	33
Figura 14 – Reator base para o estudo. Em (a) temos os componentes do reator: (1) são as flanges em polipropileno, (2) o tubo externo de quartzo, (3) é a membrana de ultrafiltração de $\gamma-Al_2O_3$ e (4) as lâmpadas UV. Em (b) temos o aparato completo do reator	34

Figura 15 – Diagrama do protótipo em escala laboratorial	34
Figura 16 – Níveis de refinamento da malha (grosseira, normal e fina) do domínio tubo-dentro-de-tubo (lúmen, membrana e zona de reação anular) usados para a verificação por GCI	42
Figura 17 – Magnitude da velocidade ao longo do eixo do reator dentro da zona de reação anular para três níveis de malha - grosseira, normal e fina - a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. As curvas se sobrepõem de forma próxima, indicando previsões independentes de malha	43
Figura 18 – Grid Convergence Index (GCI) resolvido no tempo para a concentração do traçador na saída, a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Apenas pontos convergentes são mostrados (a amostra em $t = 0 \text{ s}$ é excluída). Símbolos sólidos: GCI_{21} (fina/média); símbolos abertos: GCI_{32} (média/grosseira). A ordenada é logarítmica; valores maiores em regiões iniciais/finais refletem regiões de baixo sinal	44
Figura 19 – Linhas de corrente no reator: escoamento helicoidal ascendente à esquerda (próximo ao injetor) que decai gradualmente, convergindo para um escoamento axial a jusante	45
Figura 20 – Resposta em degrau na saída a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$: simulação versus experimento. Curvas mostradas: Azul - Grosseira (D_{ab}), Grosseira (D_{ARZ}), Normal (D_{ARZ}), Fina (D_{ARZ}) e Dados experimentais	46
Figura 21 – Arranjo com quatro lâmpadas UV — vista superior do campo de raios (escala linear $29\text{--}131 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$	46
Figura 22 – Arranjo com quatro lâmpadas UV — vista lateral inclinada do campo de raios	47
Figura 23 – <i>Spotlight</i> com difusor e cobertura refletiva — corte transversal (escala logarítmica $10^{-14}\text{--}10^{13} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$	48
Figura 24 – <i>Spotlight</i> com difusor e cobertura refletiva — corte longitudinal	48
Figura 25 – Conversão de OTC em função da irradiância média incidente	50
Figura 26 – Concentrações residuais de OTC (curva vermelha contínua, eixo esquerdo) e H_2O_2 (curva azul tracejada, eixo direito) em função da irradiância média incidente	51

Lista de tabelas

Tabela 1 – Produtos de oxidação da OTC no processo de UV/ H_2O_2 identificados por análise de GC-MS	15
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de compostos selecionados e seus respectivos coeficientes de difusão em água, calculados conforme Wilke e Chang (1955).	21
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas da cinética de fotólise UV/ H_2O_2 . As taxas de absorção de fótons pela OTC são todas médias, volumétricas e locais	26
Tabela 4 – Características do reator <i>tube-in-tube</i>	31
Tabela 5 – Configurações de malha usadas para a verificação com GCI — total de elementos tetraédricos e tamanho representativo da malha h	41
Tabela 6 – Resultados de concentração de saída e conversão para OTC e H_2O_2 em diferentes irradiâncias médias	49

Lista de abreviaturas e siglas

ARBs: bactérias resistentes a antibióticos

ARGs: genes resistentes a antibióticos

AOPs: processos oxidativos avançados

pAOP: processos oxidativos avançados físicos

cAOP: processos oxidativos avançados catalisados

eAOP: processos oxidativos avançados à base de elétrons

CECs: contaminantes emergentes

TC: tetraciclina

VB: banda de valência

CB: banda de condução

GC-MS: cromatografia gasosa e espectrometria de massa

OTC: oxitetraciclina

CFD: fluidodinâmica computacional

UV: luz ultravioleta

RTE: equação governante da transferência de radiação

DOM: método das ordenadas discretas

DTR: distribuição de tempo de residência em reatores

r.e.v.: volume de controle representativo

CFD: fluidodinâmica computacional

TDS: modelo de transporte de espécies diluídas no *Comsol Multiphysics*

DL: modelo da lei de Darcy no no *Comsol Multiphysics*

FP: modelo de escoamento livre e em meios porosos no *Comsol Multiphysics*

ARZ: região anular de reação

BPR: regulador de contra-pressão

DTR: distribuição do tempo de residência

LSM: least squares method (método dos mínimos quadrados)

Lista de símbolos

E_G : bandgap

h^+ : lacunas na banda de valência

h_{tr}^+ : lacunas presas na banda de valência

H_2O_2 : peróxido de hidrogênio

TiO_2 : dióxido de titânio

e^- : elétron na banda de condução

(ads): adsorvido

$h\nu$: energia do fóton de luz

ρ : massa específica [$kg \cdot m^{-3}$]

$\rho_{(273K)}$: massa específica a 273 K

v : velocidade média

$\vec{v}$: vetor velocidade

$\bar{u}$: velocidade média axial [$m \cdot s^{-1}$]

d_H : diâmetro hidráulico

D : diâmetro do tubo

μ : viscosidade dinâmica [$Pa \cdot s$]

ν_t : viscosidade cinemática turbulenta

Re: número de Reynolds

Q : vazão média

A_{CS} : área da seção transversal ao escoamento

κ : razão entre o raio externo do tubo interno e o raio interno do tubo externo

$\nabla \cdot ()$: operador divergente

$\vec{\nabla}$: operador gradiente

p : pressão $[Pa]$

v_i : velocidade na direção i (para $i = x, y, z$)

S_{Mx} : termo fonte na direção i (para $i = x, y, z$)

$D_{\alpha B}$: coeficiente de difusão de A em B

$\tilde{V}_\alpha^{0,6}$: volume molar do soluto A de um líquido na sua temperatura normal de ebulição

ψ_B : fator de associação do solvente

T : temperatura absoluta em Kelvin

M_B : massa molar do solvente

M_α : massa molar do soluto α

CV : volume de controle

$I(\vec{r}, \vec{s})$: intensidade da radiação em um dado local indicado pelo vetor posição

$\vec{r}$: vetor direção

$\vec{s}$: vetor posição

$\vec{n}$: vetor normal à superfície

$\vec{s}_i$: vetor de todas as possíveis direções

$(q_{rad} \cdot \vec{n})$: fluxo de calor radiativo líquido

I_- : intensidade incidente

I_+ : intensidade que sai

q_- : fluxo radiativo incidente

q_+ : fluxo radiativo que sai

κ_{abs} : coeficiente de absorção de energia radiativa

Ω : área superficial de volume de controle esférico

σ_S : coeficiente de espalhamento de energia radiativa

Φ : função de espalhamento de fase

S_h : geração líquida de energia não radiativa (termo fonte)

$S_{h,rad}$: geração líquida de energia radiativa (termo fonte)

$q_{conv}^{\rightarrow}$: fluxo de energia convectiva

$q_{dif}^{\rightarrow}$: fluxo de energia difusiva

$q_{rad}^{\rightarrow}$: fluxo de energia radiativa

w_{α} : fração mássica da espécie α na mistura

r_{α} : velocidade de produção da espécie química α

κ_p : permeabilidade do meio poroso

p_p : pressão no poro

$\vec{v}_{Darcy}$: velocidade de Darcy

$\vec{v}_p$: velocidade real no meio poroso

d_p : diâmetro da partícula

a : parâmetro da geometria microscópica do material poroso

ϕ : porosidade do leito poroso

$\phi_{QT-External}$: diâmetro externo do tubo de quartzo

$\phi_{QT-Internal}$: diâmetro interno do tubo de quartzo

$\phi_{UM-External}$: diâmetro externo da membrana de ultrafiltração

$\phi_{UM-Internal}$: diâmetro interno da membrana de ultrafiltração

λ_{Max} : comprimento de onda máximo

$Q_{LAM-MAX}$: máxima vazão aceitável para regime laminar

D_{efi} : difusividade efetiva do composto i no meio poroso

K_r : fator restritivo

d_m : diâmetro molecular do soluto

τ : tortuosidade

BPs: subprodutos – *byproducts*

BP: subproduto

ϕ_{OTC} : *quantum yield* de OTC a 254 nm

ϕ_P : *quantum yield* de H_2O_2 a 254 nm

$e_{OTC,\lambda}$: taxa média volumétrica local de absorção de fótons pelo OTC

$e_{H_2O_2,\lambda}$: taxa média volumétrica local de absorção de fótons pelo H_2O_2

k_2 : constante cinética da reação 2.2

k_9 : constante cinética da reação 2.9

k_{10} : constante cinética da reação 2.10

k_{11} : constante cinética da reação 2.11

V_R : volume do mini-reator (experimento cinético)

V_T : volume total do sistema (experimento cinético)

C_{OTC}^0 : concentração inicial de OTC

C_{OTC} : concentração de OTC no tempo t

$C_{H_2O_2}$: concentração de H_2O_2 no tempo t

$C_{OTC|s}$: concentração média de OTC na saída do reator

$C_{H_2O_2|s}$: concentração média de H_2O_2 na saída do reator

$\vec{v}|_s$: velocidade média do fluido na saída do reator

μ_t : viscosidade dinâmica turbulenta

Sc_t : número turbulento de Schmidt

C : concentração do traçador [adim.] ou $[kg \cdot m^{-3}]$

Φ : concentração adimensional, $\Phi = C/C_0$

D_{ab} : difusividade molecular $[m^2 \cdot s^{-1}]$

D_{ARZ} : coeficiente de dispersão axial efetivo (anular) $[m^2 \cdot s^{-1}]$

D : tensor de difusão efetiva $[m^2 \cdot s^{-1}]$

K : permeabilidade (membrana) $[m^2]$

D_h : diâmetro hidráulico $[m]$

Re , Pe_m , Pe_{eff} : números adimensionais

h : tamanho representativo da malha $[m]$

r_{21}, r_{32} : razões de refinamento h_2/h_1 , h_3/h_2

ϕ : quantidade de interesse (QoI)

p : ordem observada de convergência

$\phi_{\text{ext},21}$: extrapolação de Richardson

GCI_{21} : índice de convergência de malha

F_s : fator de segurança do GCI ($F_s = 1,25$)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	3
1.1.1	Objetivo Geral	3
1.1.2	Objetivos Específicos	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Contaminantes Emergentes	5
2.1.1	Oxitetraciclina	5
2.2	Processos Oxidativos Avançados	7
2.2.1	Fotólise UV/ H_2O_2	7
2.2.1.1	Reações características da fotólise UV/ H_2O_2	8
2.2.2	Fotocatálise/UV/ H_2O_2	9
2.2.2.1	Materiais condutores, isolantes e semi-condutores	9
2.2.2.2	Utilização TiO_2 no processo de fotocatalise	10
2.2.2.3	Utilização de H_2O_2 na fotocatalise com TiO_2	12
2.2.3	Degradação de OTC por AOPs	14
2.2.3.1	Toxicidade em efluentes	14
2.2.3.2	Compostos da degradação de OTC por AOPs	14
2.2.3.3	Mecanismos de degradação de OTC por AOPs	15
2.2.4	Reatores de AOPs	16
2.2.4.1	Distribuição de tempo de residência em reatores	17
2.3	Modelagem Matemática	19
2.3.1	Equações governantes do escoamento de fluidos - Massa e Momento	19
2.3.2	Modelagem óptica	20
2.3.3	Balanço da espécie química	20
2.3.4	Escoamento em meios porosos	21
2.3.5	Regimes de escoamento	23
2.3.5.1	Regimes turbulentos	24
2.3.6	Cinéticas de reação	26
2.3.6.1	Fotólise UV/ H_2O_2	26
2.4	Simulação Numérica e CFD	27
2.4.1	Verificação	28
2.4.2	Validação	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Reator <i>tube-in-tube</i>, suas dimensões e aparato experimental	30

3.2	Domínios, geometria e coordenadas	35
3.3	Propriedades físicas e hipóteses de modelagem	35
3.4	Equações governantes	35
3.4.1	Continuidade e quantidade de movimento (livre e poroso)	35
3.4.2	Transporte do traçador passivo	35
3.4.3	Observação sobre a plausibilidade física de D_{ARZ}	36
3.4.4	Condições de contorno e iniciais	36
3.4.4.1	Fluidodinâmica	36
3.4.4.2	Transporte do traçador (<i>step input</i>)	36
3.4.5	Escalas e números adimensionais	37
3.4.6	Discretização, malhas e métrica de tamanho	37
3.4.6.1	Malhas	37
3.4.6.2	Tamanho representativo h	37
3.4.7	Configuração numérica e solução	37
3.4.8	Verificação de malha via GCI (Richardson Extrapolation)	37
3.4.8.1	Variáveis de interesse e amostragem temporal	38
3.4.8.2	Ordem observada e extrapolação de Richardson	38
3.4.8.3	GCI na malha fina e indicador assintótico	38
3.4.9	Validação (<i>step response</i>) e métricas de erro	38
3.4.9.1	Sinal comparado	38
3.4.9.2	Métricas	39
3.4.10	Modelagem óptica do reator e cenários de iluminação	39
3.4.10.1	Propriedades ópticas do meio	39
3.4.10.2	Condições de contorno	39
3.4.10.3	Potência e amostragem	40
3.4.10.4	Cálculo da irradiância média e conversão em fluxo de fótons	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Resultados	41
4.1.1	Independência de malha e verificação	41
4.1.2	Resultados de velocidade — GCI	41
4.1.3	Resultados de concentração do traçador na saída — GCI	42
4.1.4	Caracterização do campo de escoamento	43
4.1.5	Resposta em degrau na saída: transporte do traçador e validação	44
4.1.6	Resultados da modelagem óptica	45
4.1.7	Efeito da irradiância média na conversão e concentrações residuais	49
4.2	Discussão	50
4.2.1	Coeficiente de dispersão axial — plausibilidade física	50
4.2.2	Verificação via GCI	51
4.2.3	Validação experimental	52

4.2.4	Modelagem óptica	52
4.2.5	Influência da irradiância e implicações operacionais	53
4.2.6	Fotólise vs. fotocatalise: potencial de sinergia	53
4.2.7	Dosagem de H ₂ O ₂ : excesso, custo e efeitos de sequestro	54
4.2.8	Limitações	54
5	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

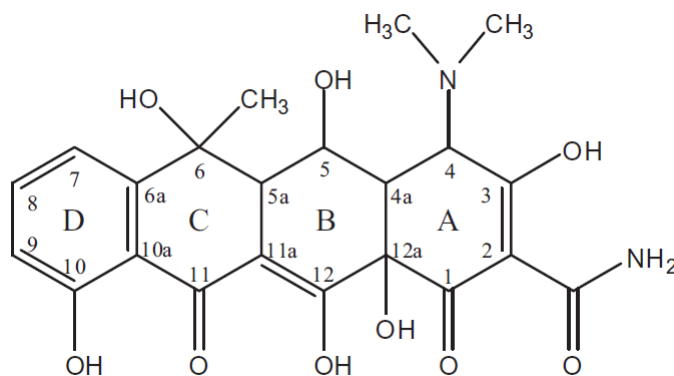
O uso intensivo de antibióticos, pelos seres humanos e as atividades agropecuárias, resultam na liberação contínua desses no meio ambiente (BATT; SNOW; AGA, 2006; BROWN et al., 2006; DIAZ-CRUZ; ALDA; BARCELO, 2003; KUMMERER, 2009b). A maior preocupação com a liberação de antibióticos no meio ambiente está relacionada com o desenvolvimento de genes resistentes a antibióticos (ARG) e bactérias resistentes a antibióticos (ARB), que reduzem o potencial terapêutico dos antibióticos contra patógenos humanos e animais (KEMPER, 2008; ZHANG et al., 2009).

Efluentes de plantas de tratamento de águas residuais urbanas são suspeitos de serem a principal fonte antropogênica de antibióticos (cabe destacar que nenhum nível máximo de contaminante foi definido tanto pela União Europeia ou algum outro órgão ou instituição internacional), ARGs e ARBs no meio ambiente (SILVA et al., 2006; FIGUEIRA; SERRA; MANAIA, 2011; KUMMERER, 2009b; LUPO; COYNE; BERENDONK, 2012). O processo de tratamento biológico da água resulta em um ambiente com potencial adequado para o desenvolvimento e proliferação de resistência em bactérias, pois as bactérias são continuamente misturadas a antibióticos em concentração de sub-inibição (DAVIES; SPIEGELMAN; YIM, 2006; AUERBACH; SEYFRIED; MCMAHON, 2007; SILVA et al., 2006)

Oxitetraciclina (OTC), por exemplo, é um antibiótico utilizado em gado para a prevenção de doenças e promoção de crescimento no mundo inteiro (SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006; KEMPER, 2008). Nos Estados Unidos, é um dos dez antibióticos promotores de crescimento aprovados (YANG; CARLSON, 2003). A maior parte do OTC é excretado sem sofrer atividade metabólica, ocasionando a sua detecção frequente em águas superficiais, de esgoto, lençóis freáticos e água potável ao redor do mundo (KUMMERER, 2009a; HIRSCH et al., 1999; SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006; MOMPELAT; BOT; THOMAS, 2009; RIZZO et al., 2013). Até $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$ foram detectados em águas superficiais nos Estados Unidos (KOLPIN et al., 2002), enquanto que entre $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $800 \mu\text{g L}^{-1}$ foram reportados em efluentes de tratamento de água de um dos maiores produtores de OTC da China (LI et al., 2008). A ocorrência de OTC em ambientes naturais pode afetar a seleção genética de variantes de micro-organismos, resultando no desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes a antibióticos, o que pode acarretar riscos ao ecossistema e à saúde humana (KUMMERER, 2009b; HIRSCH et al., 1999; SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006; MARTINEZ, 2009; RIZZO et al., 2013). Portanto, torna-se relevante remover esses compostos da água contaminada. Tratamentos convencionais, como biodegradação e cloração, não conseguem eficientemente remover OTC devido

a suas características bio-resistentes e estabilidade química (Figura 1) (WATKINSON; MURBY; COSTANZO, 2007; TERNES et al., 2002). Logo, mostra-se de suma importância desenvolver tecnologias mais eficientes e ambientalmente amigáveis para a remoção desse micro-contaminante. Nesse contexto, processos oxidativos avançados (AOPs) - através da geração de radicais livres altamente reativos, como por exemplo, o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) e radical sulfato ($\text{SO}_4^-\cdot$) - são considerados como altamente promissores para a destruição de poluentes orgânicos recalcitrantes (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; HE et al., 2014). AOPs baseados na formação do radical hidroxila são mais tradicionais e altamente eficientes, porque o $\text{OH}\cdot$ é um oxidante não seletivo (com potencial de 2,72 V dependendo das condições experimentais) (SHAH et al., 2013). Um grande número de tecnologias podem ser utilizadas para gerar o radical $\text{OH}\cdot$, incluindo processo Fenton, processo foto-Fenton, UV/ H_2O_2 e fotocatalise.

Figura 1 – Fórmula Estrutural do OTC



Fonte: Liu et al. (2016).

Adicionalmente, é fundamental verificar a forma como será realizado o processo de fotocatalise, pois existem inúmeros tipos de configurações e parâmetros que podem ser testados. O processo fotocatalítico foi previamente investigado em reatores do tipo solarbox, micro-reatores, reatores do tipo batelada, Fluhelik, Tube-in-Tube, dentre outras configurações (PEREIRA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2022; JIA et al., 2022; ESPINDOLA et al., 2019a; CASTELLANOS et al., 2020; FERREIRA, 2005).

Nesse intuito, a utilização 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, 2006; LIMA, 2020).

Diante desse contexto, este trabalho busca contribuir para a compreensão e aprimoramento de reatores de membrana fotocatalíticos aplicados à degradação de antibióticos em efluentes aquosos. A partir da modelagem e simulação computacional em escala de reator,

aliando verificação e validação fluidodinâmica a análises ópticas e cinéticas, pretende-se oferecer subsídios técnicos que permitam não apenas o entendimento dos fenômenos envolvidos, mas também a orientação de futuras estratégias de projeto e operação de sistemas mais eficientes e sustentáveis para o tratamento de contaminantes emergentes

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar se a modelagem e simulação numérica de um reator de membrana tubodentro-de-tubo, integrando a fluidodinâmica com análises ópticas e fotocinéticas, pode representar adequadamente os fenômenos de transporte e degradação da oxitetraciclina sob diferentes condições de irradiância, de modo a subsidiar o projeto e a otimização de sistemas fotocatalíticos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Considerando o desenvolvimento do trabalho e o objetivo geral, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

1. Investigar se a simulação numérica do escoamento laminar e do transporte de um traçador passivo no reator de membrana é capaz de reproduzir as condições experimentais.
2. Avaliar se o estudo de independência de malha e a aplicação do Índice de Convergência de Malha (GCI) asseguram a confiabilidade numérica do modelo.
3. Verificar se a resposta ao traçador prevista pelo modelo fluidodinâmico é consistente com os dados experimentais disponíveis.
4. Analisar se a modelagem óptica do reator fornece estimativas plausíveis do campo e do fluxo médio de fótons absorvidos em diferentes cenários de iluminação.
5. Investigar se as simulações do processo UV/H₂O₂ permitem identificar tendências claras na degradação da oxitetraciclina sob distintas condições de irradiância.
6. Discutir se os resultados obtidos oferecem subsídios relevantes para a operação e o projeto de reatores fotocatalíticos destinados ao tratamento de águas residuais.

A escolha da OTC como composto-modelo decorre de (i) uso extensivo e frequente detecção em matrizes aquosas, (ii) potencial de seleção de resistência e (iii) desafios de remoção impostos por sua especiação ácido-base, características que a tornam representativa para estudos de AOPs em efluentes reais.

Assim, o encadeamento metodológico segue de CECs/OTC para AOPs, avança à avaliação reacional em reatores, e culmina na modelagem CFD e óptica.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Contaminantes Emergentes

Contaminantes Emergentes (CECs) são tipicamente divididos em químicos, como geralmente são conhecidos, e também como CECs biológicos, como os patógenos (PAS-TORINO; GINEBRED, 2021). CECs se caracterizam por um vasto conjunto de contaminantes que levantam preocupações e usualmente possuem as seguintes características (STARLING; AMORIM; LEAO, 2019; BARCELO, 2008):

- somente foram descobertos na água recentemente; ou
- foram detectados em concentrações mais altas que o esperado na água; e/ou
- representam risco à saúde humana e ao meio ambiente de forma ainda não completamente compreendida.

CECs se entendem como as substâncias químicas naturais e artificiais, assim como seus subprodutos, compostos por fármacos, produtos de cuidado pessoal, retardantes de chama, pesticidas, adoçantes artificiais, nanopartículas, microplásticos e seus respectivos produtos de transformação. Além disso, esta classe inclui, também, bactérias resistentes a antibióticos (ARBs), genes resistentes a antibióticos (ARGs) e, mais recentemente, o vírus SARS-CoV-2 (JELIC et al., 2011; PICÓ; BARCELÓ, 2021).

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 (LIMA, 2020; MAIA, 2007).

Entre os CECs, os antibióticos se destacam pela ubiquidade ambiental e pelo potencial de pressão seletiva sobre comunidades microbianas, motivando a discussão específica a seguir.

Dentre os antibióticos avaliados, a oxitetraciclina (OTC) destaca-se pelo uso intensivo e pelo seu caráter anfótero (forma zwitteriônica), que influencia transporte e reatividade em meio aquoso, motivando sua análise específica a seguir.

2.1.1 Oxitetraciclina

Antibióticos são aplicados na profilaxia de doenças humanas em animais e seres humanos e têm, cada vez mais, atraído a atenção devido a problemas ambientais (CHENG et

al., 2017). Grandes quantidades de compostos farmacêuticos são produzidos e consumidos por criação animal em todo o mundo. Esses, além de promover o crescimento, também atuam como bactericidas na prevenção e tratamento de doenças dos animais e seres humanos. Estima-se que entre 100.000 e 200.000 toneladas de antibióticos são utilizadas todo ano ao redor do mundo, sendo mais de 25% deste total na China (CHENG et al., 2016). A oxitetraciclina (OTC) é o mais comum dos antibióticos baseados em tetraciclinas (TCs), um grupo que inclui OTC, tetraciclina (TC) e clorotetraciclina (CTC) (BOUND; VOULVOULIS, 2006). OTC é uma complexa macromolécula orgânica iônica zwitterion e consiste em quatro anéis com um número de grupos funcionais ionizáveis (Fig. 1). Os anéis B, C e D absorvem principalmente luz em comprimentos de onda de 250 nm a 300 nm e 340 nm a 380 nm. OTC é uma molécula orgânica anfotérica (zwitteriônica), composta por quatro anéis e diversos grupos funcionais ionizáveis (Figura 1). Os anéis B, C e D apresentam bandas de absorção principalmente nas faixas 250–300nm e 340–380nm.

OTC é muito utilizada em gados. No entanto, devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade e eficiência, é também utilizada na aquicultura. Como aditivo de ração animal, seu teor pode chegar em níveis de até $mg \cdot kg^{-1}$ (BRAMBILLA et al., 2007). Através da alimentação, a maior parte da OTC não é absorvida pelo intestino do animal, ou seja, de 30-90% do antibiótico utilizado para a produção de gado são excretadas na forma original (ALCOCK; SWEETMAN; JONES, 1999). OTC foi também detectada em ambientes terrestres e aquáticos.

Segundo Martinez-Carballo et al. (2007), foi detectada contaminação em águas superficiais na Áustria no valor de $46.91 \text{ } mg \cdot L^{-1}$. Wu et al. (2015) reportaram que a concentração de OTC chegou a $425 \text{ } ng \cdot L^{-1}$ em lixiviados de Shanghai, na China, sendo o maior valor entre os antibióticos baseados em TC. O risco que a OTC representa para ambientes aquáticos na China foi o décimo primeiro mais alto entre 85 fármacos (CHEN et al., 2015; PHAM; KIM; KO, 2018). Jacobsen et al. (2004) reportaram que resíduos de OTC foram encontrados no solo. Apesar de estarem em concentrações muito baixas, a sua emergência com alta frequência pode causar a resistência de populações de bactérias (ARABPOUR; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2016; BELKACEM; BOUAFIA; CHABANI, 2017) e promover a produção de ARGs (XU et al., 2016). Por conseguinte, podem ser transferidos para plantações e gradualmente adentrar na cadeia alimentar, afetando a segurança dos alimentos e a saúde humana. Portanto, cada vez mais, dá-se atenção à remoção de antibióticos, como a OTC, do meio ambiente.

A persistência química da OTC favorece a seleção de bactérias resistentes (ARBs) e a disseminação de genes de resistência (ARGs) em concentrações subinibitórias. Resíduos no efluente e no lodo podem seguir o trajeto efluente/lodo → solo → plantas → cadeia alimentar, ampliando a exposição ambiental e humana. Diante disso, impõe-se o emprego de processos de tratamento avançado capazes de reduzir a carga e a bioatividade de

antibióticos antes da disposição ou do reuso.

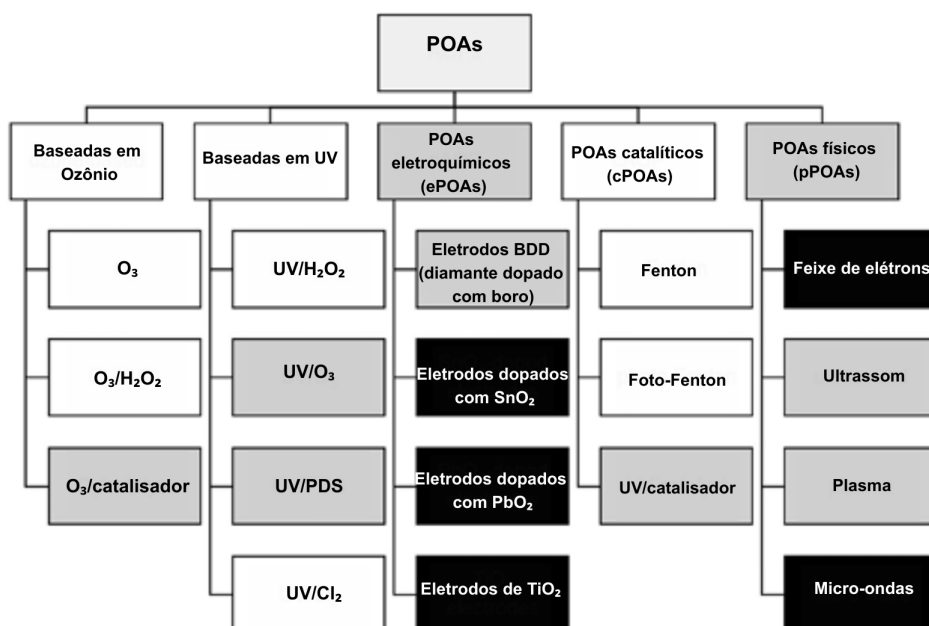
2.2 Processos Oxidativos Avançados

A aplicação de processos oxidativos avançados (AOPs) tem se mostrado uma forma eficiente e viável de atenuação para a oxidação de uma grande gama de compostos orgânicos em concentrações traço (COMNINELLIS et al., 2008; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; YANG et al., 2014; GIANNAKIS et al., 2015; STEFAN, 2018). De acordo com a definição de Bolton et al. (1996) e Bolton et al. (2001), AOPs são baseados na geração *in situ* de fortes oxidantes para a oxidação de compostos orgânicos. Isso inclui processos baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que constituem a maior parte dos processos de AOPs disponíveis, mas também podem ser utilizadas outras espécies oxidantes como radicais sulfato ou cloreto. Existem inúmeros processos e tecnologias diferentes investigados para utilização com AOPs (Figura 2). Muitos AOPs, especialmente aqueles envolvendo ozonização e radiação UV, já estão bem implementados e estabelecidos em plantas reais de tratamento de água. No entanto, novos estudos envolvendo AOPs para tratamento de água aparecem diariamente (i.e., AOP eletroquímico, plasma, feixe de elétrons, ultra-som e micro-ondas) sendo reportados por vários pesquisadores (STEFAN, 2018). Para baixas concentrações de contaminantes (tipicamente $< 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), a cinética de destruição de compostos orgânicos por AOPs geralmente é descrita fenomenologicamente por simples expressões de pseudo-primeira ordem (MIKLOS et al., 2018). Neste estudo aprofunda-se mais especialmente nos AOPs de fotólise UV/ H_2O_2 e fotocatalise/UV/ H_2O_2 . Nessa direção, os Processos Oxidativos Avançados (AOPs) se destacam pela geração *in situ* de espécies reativas com alto potencial de oxidação de micropoluentes. Entre as variantes, UV/ H_2O_2 e fotocatalise heterogênea têm ampla aplicação em água. A seguir, apresenta-se primeiro a fotólise UV/ H_2O_2 e, na sequência, a fotocatalise.

2.2.1 Fotólise UV/ H_2O_2

Dentre os diferentes AOPs, o que utiliza luz UV e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi o primeiro a ser utilizado no tratamento de água (LITTER, 2005). Esse processo ocorre em duas etapas principais: produção de radicais hidroxila pela fotólise direta de H_2O_2 e oxidação dos compostos orgânicos através desses radicais. Em alguns casos, a energia da luz é suficiente para quebrar a ligação química das moléculas orgânicas, resultando em sua degradação. O processo UV/ H_2O_2 é muito eficiente na degradação de vários poluentes orgânicos. Muitas aplicações de sucesso com UV/ H_2O_2 podem ser encontradas na literatura, por exemplo, o trabalho de Beltran, Gonzalez e Gonzalez (1997), para a oxidação de fenóis, Cater et al. (2000) para o tratamento de lençóis freáticos contaminados com gasolina, Arslan et al. (2000) para o tratamento de efluentes contaminados com corantes, Einschlag et al. (2002) para a oxidação de compostos nitro-aromáticos, e também

Figura 2 – Visão geral e classificação de diferentes AOPs. Processos individuais são marcados como escala real (branco), investigados em laboratório ou em escala piloto (cinza), e testados somente em laboratório (preto)



Fonte: Adaptado de Miklos et al. (2018).

o trabalho de Gao, Deng e Zhao (2009) para o tratamento de águas contaminadas com ametrina.

A vantagem dos processos com UV/H₂O₂ reside no fato de que somente é necessário adicionar o produto químico, que é facilmente convertido para O₂ e H₂O. Apesar da difusão dos processos UV/H₂O₂, a maior parte é utilizada na degradação de contaminantes específicos, presentes somente em matrizes limpas, o que não é o caso de efluentes industriais. Em um trabalho desenvolvido por Diya'uddeen, Daud e Abdul Aziz (2011) demonstrou-se que a composição do efluente pode reduzir a eficiência da luz UV e até mesmo inviabilizar sua aplicação. A presença de substâncias descolorantes e sólidos suspensos pode reduzir a eficiência do processo, devido à absorção ou redução da transmitância da luz UV. Isto faz necessária a utilização de sistemas de pré-tratamento, de forma a aumentar a degradação de contaminantes. Muitas tecnologias de pré-tratamento foram utilizadas na aplicação de sistemas UV/H₂O₂. No entanto, a melhor opção não é aquela que melhora somente a eficiência do processo de AOPs, mas aquela que melhora a eficiência global do sistema.

2.2.1.1 Reações características da fotólise UV/H₂O₂

As reações características da degradação de OTC em subprodutos (BPs) podem ser encontradas na literatura (ESPINDOLA et al., 2019b).





2.2.2 Fotocatálise/UV/ H_2O_2

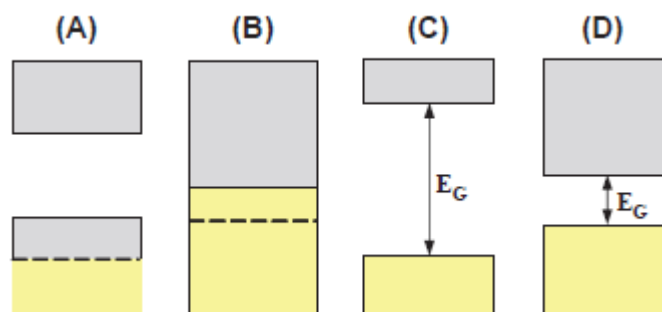
Após a fotólise UV/ H_2O_2 , examina-se a fotocatálise heterogênea, destacando princípios, materiais e implicações reacionais. Para compreendermos melhor como funciona o processo de fotocatálise, primeiramente devemos compreender como funciona a condução de elétrons em sólidos.

2.2.2.1 Materiais condutores, isolantes e semi-condutores

De acordo com Loddo et al. (2018), a teoria dos orbitais moleculares é útil para explicar a estrutura e a geometria de moléculas. O ponto de partida da teoria é considerar que não somente os elétrons da camada de valência, mas sim todos os elétrons das moléculas contribuem para a ligação entre os átomos. Elétrons não existem na molécula pela soma dos diferentes átomos, mas sim são redistribuídos em níveis de energia diferentes, chamados de orbitais moleculares. Os orbitais moleculares ficam centrados ao redor do núcleo da molécula.

Orbitais moleculares de um sólido consistindo de n átomos iguais são obtidos através de uma combinação linear de orbitais atômicos. O número de orbitais moleculares formado é igual ao número de átomos. Ao aumentar o número de átomos, a diferença entre os níveis energéticos diminui e uma banda contínua de energia é formada para valores altos de n . Para determinar se um sólido cristalino é condutor ou isolante, pode-se

Figura 3 – Representação esquemática das bandas de energia para: (A) condutores com banda de valência parcialmente preenchida; (B) condutores com bandas de valência sobrepostas; (C) isolantes; (D) semicondutores



Fonte: Loddo et al. (2018).

aplicar o modelo de banda dos elétrons. De fato, as propriedades de um sólido podem ser determinadas pela diferença dos níveis de energia entre as diferentes bandas e de sua distribuição de elétrons internamente. A banda energética externa mais cheia de elétrons é chamada de banda de valência (VB).

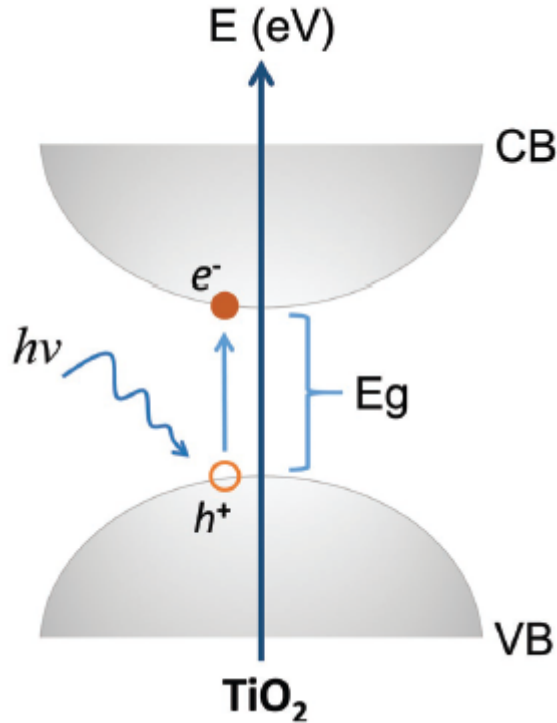
Em materiais condutores, a VB é totalmente ou parcialmente preenchida e se sobrepõe com níveis de bandas de energia mais altos. Nesse caso, elétrons podem se mover livremente, permitindo a condução, como é o caso de metais. Quando o material é isolante, a VB é totalmente preenchida, mas é separada por um *gap* de alta energia até a próxima banda vazia. Nesse caso, os elétrons ficam impossibilitados de se movimentar mesmo que se aplique campos elétricos de alta intensidade. Por fim, se o *gap* dos níveis energéticos proibidos não forem tão altos, alguns elétrons podem passar para a banda de energia vazia através de alguma excitação (e.g., térmica ou luminosa) e o material se comporta como um condutor fraco, i.e., como um semicondutor. A banda vazia, que permite a livre movimentação de elétrons, é chamada da banda de condução (CB). A diferença de energia entre o nível mais alto da VB e o mais baixo da CB é chamado de *bandgap* (E_G). Um material é considerado um semicondutor quando o valor de ($E_G \leq 3$ eV). A Figura 3 mostra a posição das diferentes bandas de energia em diferentes materiais.

Ainda segundo Loddo et al. (2018), alguns tipos de impurezas e imperfeições podem afetar drasticamente o efeito das propriedades elétricas de um semicondutor. A condutividade de um semicondutor pode ser aumentada significativamente ao adicionar átomos heterogêneos em sua matriz estrutural (técnica conhecida como doping). Estes fazem elétrons ficarem disponíveis na CB e adicionam buracos na VB.

2.2.2.2 Utilização TiO_2 no processo de fotocatalise

A fotocatalise com TiO_2 é um processo dependente da luz, composto por múltiplas etapas elementares (GUO et al., 2019), que se inicia com a fotoabsorção na superfície ou

Figura 4 – Representação esquemática de uma excitação típica de elétrons de uma VB totalmente preenchida no TiO_2 para a não ocupada CB via excitação banda-banda



Fonte: Guo et al. (2019).

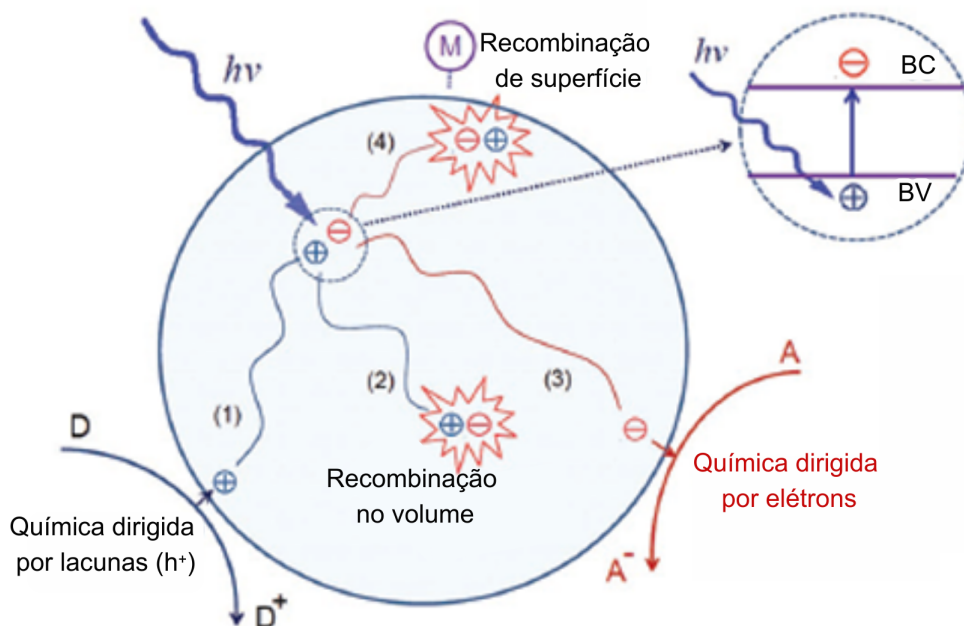
no corpo do TiO_2 (Fig. 4).

Quando o TiO_2 absorve um fóton com energia maior ou igual a sua E_G , os elétrons da VB - que está totalmente preenchida - irão, ao serem excitados, para a CB vazia, deixando buracos (h^+) na VB. O valor do E_G e a posição das fronteiras das bandas de CB e VB vão determinar a capacidade de absorção da luz e o potencial redox do fotocatalisador TiO_2 , respectivamente. Para o fotocatalisador TiO_2 , a geração do par elétron-buraco pode ser escrita da seguinte maneira:



Após a separação do par elétron-buraco, somente os buracos/elétrons que migrarem com sucesso para a superfície tem oportunidades de realizar reações de oxidação ou de redução. (Processos 1 e 3 na Fig. 5) (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Durante o processo de migração, a maior parte dos elétrons e buracos se recombinam na superfície ou no *bulk*, e a energia é então convertida em energia vibracional na matriz dos átomos (fônons) ou fótons (Processos 2 e 4 na Fig. 5). Geralmente, os locais com defeito servem como centros de recombinação para os processos 2 e 4, diminuindo a eficiência do fotocatalisador de TiO_2 .

Figura 5 – Importante processo na fotocatalise com TiO_2 : geração do par elétron-buraco, transferência de carga, recombinação do par elétron-buraco no *bulk* ou na superfície, e a química com o elétron ou o buraco na superfície



Fonte: Adaptado de Guo et al. (2019).

As reações fotocatalíticas podem ser classificadas em duas categorias: *downhill* e *uphill*. Nas reações do tipo *downhill*, a foto-energia absorvida no fotocatalisador é usada para induzir reações termodinamicamente favorecidas (e.g., a decomposição de compostos orgânicos) (RAMADE, 2022). Nas reações do tipo *uphill*, a foto-energia é convertida em energia química. A separação fotocatalítica da H_2O em O_2 e H_2 é uma típica reação *uphill* (MATSUOKA et al., 2007). Do modelo de fotocatalise mais aceito atualmente (Fig. 5), a equação completa da fotocatalise pode ser dividida em duas meia-reações: uma reação de redução induzida pelos elétrons e uma reação de oxidação induzida pelos buracos. Deve-se frisar, também, que uma reação fotocatalítica somente ocorre na superfície do TiO_2 , isso significa que os carregadores de carga produzidos pela foto-excitação devem migrar para a superfície e transferir aos reagentes para realizar as reações. Para tal, as cargas devem passar por separação, termalização, aprisionamento, recombinação e transporte antes que possam iniciar as reações. É importante mencionar que caracterizar esses processos fundamentais representa uma tarefa muito difícil (HENDERSON, 2011).

2.2.2.3 Utilização de H_2O_2 na fotocatalise com TiO_2

De acordo com Loddo et al. (2018), o aprimoramento da atividade fotocatalítica ao se utilizar peróxido de hidrogênio se deve ao fato que é melhor aceptor de elétrons que o oxigênio (potencial de redução do $O_2 = -0,13$ V; o potencial de redução de H_2O_2 é de $0,72$ V).

Na busca de explicar as reações químicas do processo remete-se a Loddo et al. (2018), Ferreira (2005), Hirakawa e Nosaka (2002), pois, além da reação 2.12, temos também:



Note-se que e^- e h^+ referem-se aos elétrons da banda de condução e ao buraco na VB, respectivamente, gerados através do processo de foto excitação realizado na reação 2.12. Por outro lado, h_{tr}^+ na reação 2.23 se refere ao buraco aprisionado com redox igual a 1,5 V (HIRAKAWA; NOSAKA, 2002).

Na presença de peróxido de hidrogênio, mais radicais $OH^\bullet$ podem ser formados na reação entre H_2O_2 e e^- (reação 2.17). No entanto, excesso de H_2O_2 pode aprisionar os radicais hidroxila e formar oxidantes fracos como $HO_2^\bullet$ (reação 2.24). Além disso, pode-se aumentar o teor de oxigênio dissolvido através da reação do peróxido de hidrogênio (reação 2.28):



2.2.3 Degradação de OTC por AOPs

Na degradação de OTC utilizando AOPs, avalia-se inicialmente se o produto resultante da degradação da própria OTC é menos tóxico que o composto inicial.

Ao comparar rotas fotoquímicas, fotólise isolada pode elevar toxicidade, ao passo que UV/H₂O₂ tende a reduzir compostos ativo-biológicos, justificando seu uso como caso-base.

2.2.3.1 Toxicidade em efluentes

De acordo com Parvez, Venkataraman e Mukherji (2006), a medida de toxicidade em efluentes, sedimentos e corpos de água contaminados é relevante no monitoramento da poluição ambiental. Comumente, um agregado de parâmetros foi utilizado para monitoramento ambiental como, por exemplo, concentração de oxigênio dissolvido e demanda química de oxigênio. Tais análises são limitadas e indicam apenas a natureza do poluente, mas não indicam nada sobre seus efeitos biológicos.

Diversos estudos abordam o desenvolvimento de bioensaios rápidos para monitorar e avaliar a descarga de materiais tóxicos. Tradicionalmente, crustáceos, peixes e algas são utilizados para medir a toxicidade de um ambiente aquático. No entanto, os testes baseados nesses organismos necessitam de um longo tempo de exposição e um grande volume de amostras. Consequentemente, medidas de toxicidade baseadas em microorganismos têm sido crescentemente empregadas. Os ensaios com bactérias tendem a se enquadrar em cinco categorias: crescimento populacional, consumo de substrato, respiração, inibição de ATP-luminescência e inibição de ATP-bioluminescência. Ensaios com inibição por bioluminescência incluem *Vibrio fischeri*/*Photobacterium phosphoreum*, *Vibrio harveyi* e *Pseudomonas fluorescens*. Adicionalmente, os ensaios voltados à inibição metabólica incluem *Escherichia coli* e *Pseudomonas putida* (JARQUE et al., 2016).

2.2.3.2 Compostos da degradação de OTC por AOPs

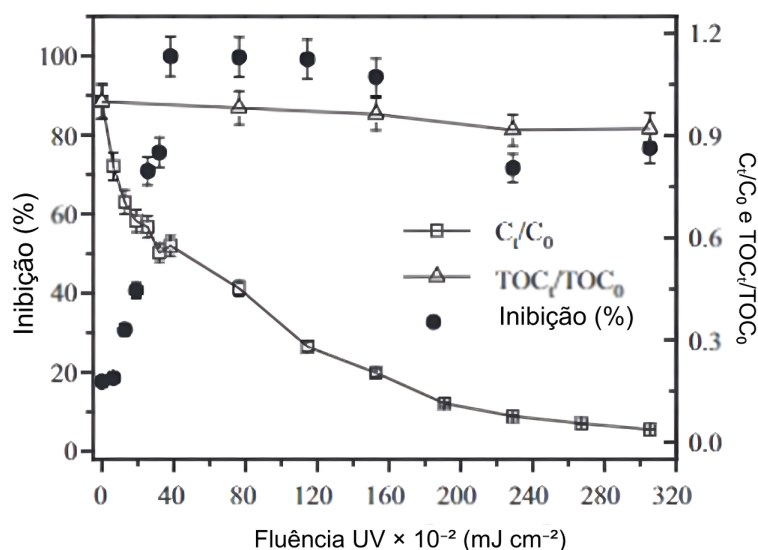
Pesquisas anteriores indicam que os subprodutos formados durante a degradação do OTC, tanto por fotólise direta quanto por fotólise associada ao peróxido de hidrogênio, foram avaliados quanto à toxicidade ambiental (YUAN et al., 2011; LIU et al., 2016). Nos ensaios de toxicidade foram utilizados o método de bioluminescência com *Vibrio fischeri*. Ressalta-se que o processo somente com fotólise direta não reduziu os níveis de toxicidade, pelo contrário (Fig. 6), aumentou. Isso implica que os produtos de transformação da OTC por fotólise direta são mais tóxicos que a própria OTC. Já nos ensaios com UV/H₂O₂ (Fig. 7), o consistente aumento na fluência UV causa um rápido aumento da toxicidade. Após a exposição a uma certa fluência, não havia mais nenhuma toxicidade contra *Vibrio fischeri*. Yuan et al. (2011) conclui que a oxidação da OTC pode ser explicada como sendo um processo em dois estágios. O primeiro estágio

Tabela 1 – Produtos de oxidação da OTC no processo de UV/ H_2O_2 identificados por análise de GC-MS

Nome do composto	Fórmula Estrutural
Ácido 4-oxo-pentanóico	$C_5H_8O_3$
Ácido propanodióico	$C_3H_4O_4$
Glicerina	$C_3H_8O_3$
Ácido butanodióico	$C_4H_6O_4$
Ácido hidroximalônico	$C_3H_4O_5$
Ácido 1,4-benzenodicarboxílico	$C_8H_6O_4$

Fonte: Adaptado de Yuan et al. (2011)

Figura 6 – Decaimento de OTC e variação da toxicidade em processo de fotólise direta com UV, em água ultrapura a pH 8.0, $[OTC]_0 = 50 \mu M$ e $[H_2O_2]_0 = 1 mM$



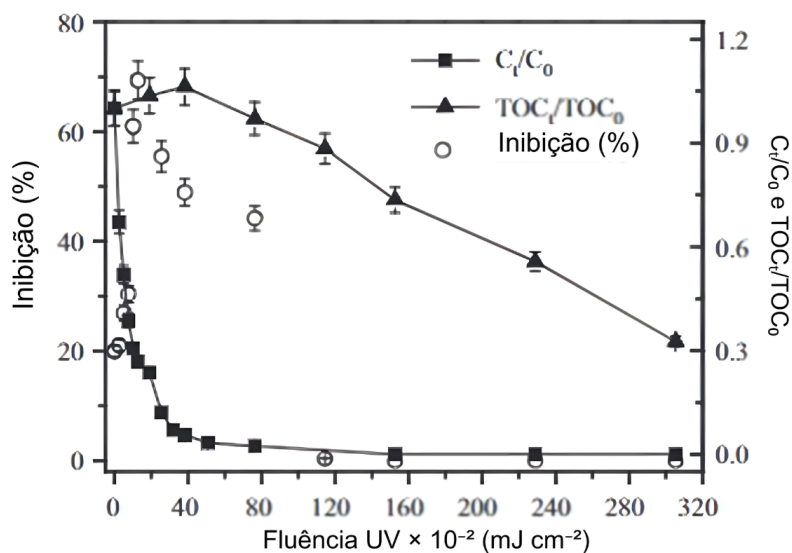
Fonte: Adaptado de Yuan et al. (2011).

consiste na degradação do composto principal, causando um aumento na toxicidade pelos seus subprodutos. Isso indica que a estrutura da OTC não foi destruída nesse período inicial da reação. O segundo estágio mostra que esses subprodutos mais tóxicos foram convertidos para subprodutos não tóxicos. O pesquisador inclusive realizou um teste com cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS) para determinar os subprodutos. Esses subprodutos estão demonstrados na Tabela 1.

2.2.3.3 Mecanismos de degradação de OTC por AOPs

Segundo Liu et al. (2016), a degradação da oxitetraciclina (OTC) em sistema UV/ H_2O_2 é dominada pelo radical hidroxila ($\cdot OH$) e ocorre por rotas paralelas e concorrentes, envolvendo principalmente hidroxilações em anéis aromáticos e cadeias laterais, com

Figura 7 – Decaimento de OTC e variação da toxicidade em processo de UV/H₂O₂, em água ultrapura a pH 8.0, [OTC]₀ = 50 μM e [H₂O₂]₀ = 1 mM



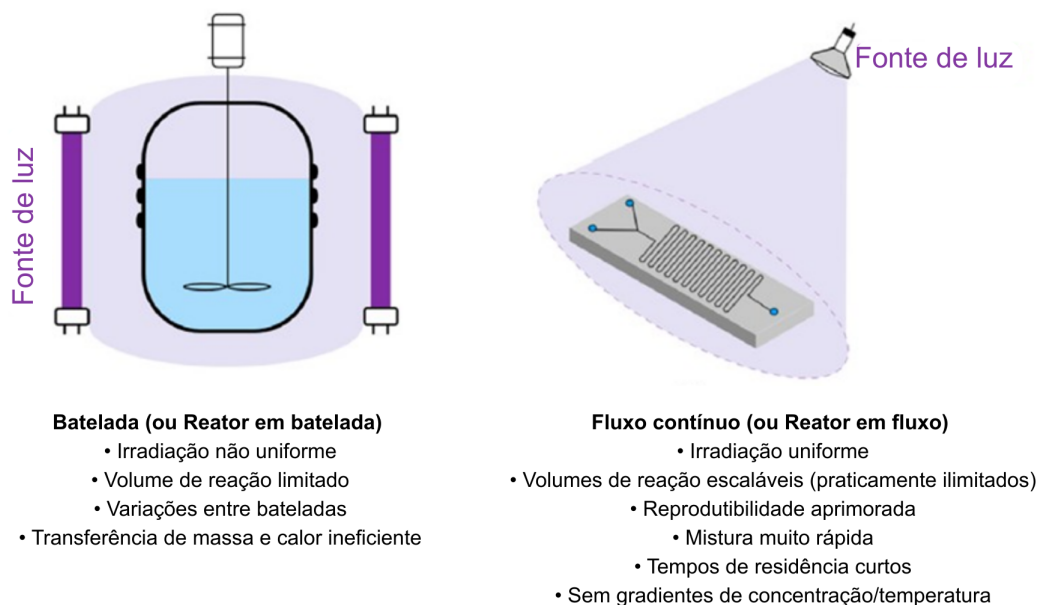
Fonte: Adaptado de Yuan et al. (2011).

formação de derivados mono- e polihidroxilados; oxidações de álcoois secundários com geração de grupos carbonílicos; reações de desmetilação associadas à perda de grupos metila em substituintes metoxílicos ou aminas metiladas; decarbonilações caracterizadas pela perda de CO, que promovem simplificação estrutural e favorecem aberturas ou rearranjos de anel; e desidratações, com perda de H₂O, típicas de intermediários altamente oxigenados. As variações sucessivas de m/z observadas refletem essas transformações elementares, com adições de oxigênio e remoções de CH₂, CO ou H₂O, conduzindo à formação de espécies progressivamente mais oxidadas e de menor massa molecular, compatíveis com a progressão do processo de mineralização.

2.2.4 Reatores de AOPs

Os pesquisadores Oliveira et al. (2022) mostram de forma esquematizada as vantagens que um micro-reator de escoamento contínuo tem sobre reatores em batelada (Fig. 8). Além desses dispositivos, outros pesquisadores estudaram outras configurações de reatores. O processo de fotocatalise foi previamente investigado em reatores do tipo solarbox, micro-reatores, batelada, Fluhelik, Tube-in-Tube, dentre outros (PEREIRA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2022; JIA et al., 2022; ESPINDOLA et al., 2019a; CASTELLANOS et al., 2020; FERREIRA, 2005).

Figura 8 – Representação esquemática e comparação entre sistemas batelada e de um micro-reator de fluxo contínuo



Fonte: Adaptado de Oliveira et al. (2022).

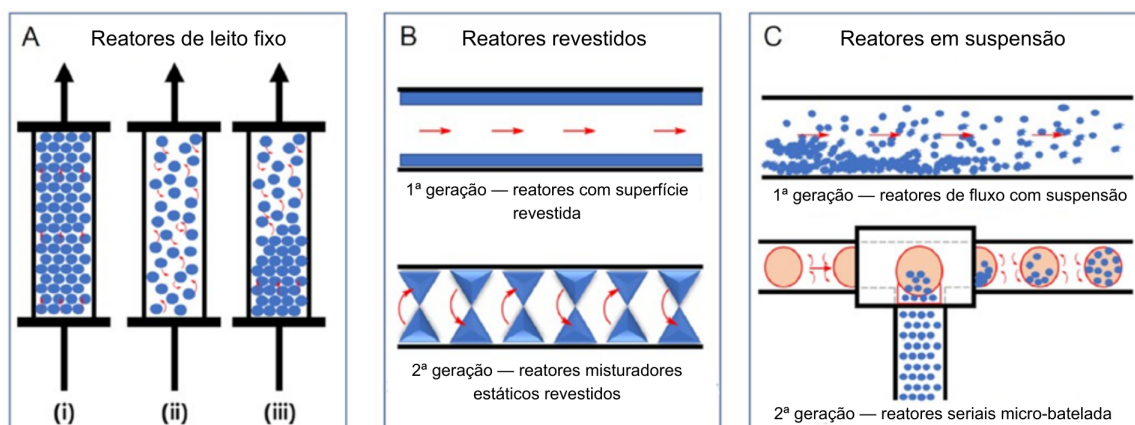
De acordo com Thomson, Lee e Vilela (2020), considerar diferentes tipos de reatores que podem ser utilizados para irradiação em fotocatalise heterogênea é importante para maximizar a eficiência de um dado sistema. A fotocatalise homogênea geralmente se dá pela escolha de uma serpentina transparente tridimensional ou então um dispositivo microfluídico de duas dimensões, todos com o objetivo em comum de gerar um caminho curto de forma a permitir uma irradiação uniforme e eficiente para a solução que está fluindo.

2.2.4.1 Distribuição de tempo de residência em reatores

Para relacionar hidrodinâmica e conversão, consideramos a distribuição de tempos de residência (DTR) como métrica de mistura e escoamento.

Idealmente, para um reator, é desejável caracterizar o escoamento e as condições de mistura. No entanto, na realidade, para reatores reais, essas características complexas muitas vezes se desviam do comportamento ideal devido a vários motivos, como por exemplo: curto-circuitos, ausência de turbulência, correntes internas macroscópicas e zonas estagnantes. Em um sistema real, o perfil de velocidade causa uma distribuição do tempos de residência no reator (DTR). A determinação experimental do DTR é feito ao medir a resposta da saída de um traçador inerte injetado no escoamento. Em geral, os traçadores são um corante solúvel, ácido, ou composto colorido. Sua concentração pode ser detectada de forma direta na saída do reator com o um instrumento de medida manual ou online.

Figura 9 – Tipos de reatores utilizados em fotocatalise heterogênea de fluxo contínuo. A) Reatores de leito fixo e subcategorias de (i) leito empacotado, (ii) leito fluidizado e (iii) leito misto/híbrido. B) Reatores revestidos com fotocatalisador e imobilizado na superfície. C) Reatores em suspensão que possuem o fotocatalisador fluindo livremente no canal do reator



Fonte: Adaptado de Thomson, Lee e Vilela (2020).

Nesse contexto, o azul de metileno é amplamente utilizado como traçador (PUNDIR et al., 2020).

Conforme a Figura 9, os reatores usados em fotocatalise heterogênea podem ser agrupados em três classes: (A) leito fixo, com subtipos (i) leito empacotado, (ii) leito fluidizado e (iii) leito misto/híbrido; (B) reatores revestidos, nos quais o fotocatalisador é imobilizado na superfície (1ª geração, superfícies planas; 2ª geração, misturadores estáticos revestidos); e (C) reatores em suspensão, que operam com partículas em fluxo (1ª geração, fluxo em suspensão; 2ª geração, microbateladas em série). Essa classificação ajuda a comparar transferência de massa/luz, mistura e escalabilidade entre arranjos. O traçador é tratado como espécie não reativa, sem consumo ou geração química ao longo do escoamento. Seu transporte ocorre apenas por advecção e difusão, de modo que sua evolução no tempo e no espaço reflete exclusivamente a hidrodinâmica e a dispersão do sistema. Esses aspectos motivam a modelagem matemática/CFD, que permite quantificar campos de velocidade, espécies e radiação no reator.

2.3 Modelagem Matemática

2.3.1 Equações governantes do escoamento de fluidos - Massa e Momento

De acordo com Versteeg (2007), as equações governantes do escoamento de fluidos representam matematicamente as leis de conservação da física:

- A massa do fluido é conservada.
- A taxa de mudança de quantidade de movimento é igual à soma das forças em uma partícula de um fluido (segunda lei de Newton).
- A taxa de mudança de energia é igual à soma da taxa da adição de calor e da taxa de trabalho realizado em uma partícula de um fluido (primeira lei da termodinâmica).

O fluido será considerado contínuo. Para a análise de escoamento de fluidos em níveis macroscópicos, a estrutura molecular da massa e os movimentos moleculares podem ser ignorados. Descrevemos esse comportamento do fluido em termos de propriedades macroscópicas, como velocidade, pressão, massa específica e temperatura, bem como de suas derivadas no espaço e no tempo. Essas propriedades podem ser entendidas como médias em relação a um número razoavelmente grande de moléculas. Uma partícula de fluido é, então, definida como o menor elemento possível do fluido cujas propriedades não são influenciadas pelas moléculas individuais.

A equação de conservação da massa (também conhecida como equação da continuidade) em um sistema cartesiano tridimensional pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.29)$$

Na direção x :

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_x \vec{v}) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \nabla^2 v_x + S_{Mx} \quad (2.30)$$

Na direção y :

$$\frac{\partial(\rho v_y)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_y \vec{v}) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \nabla^2 v_y + S_{My} \quad (2.31)$$

Na direção z :

$$\frac{\partial(\rho v_z)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v_z \vec{v}) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \nabla^2 v_z + S_{Mz} \quad (2.32)$$

2.3.2 Modelagem óptica

Neste estudo, a modelagem óptica foi realizada utilizando o módulo Ray Optics do COMSOL, que emprega o traçado geométrico de raios para simular a propagação da luz ao longo do domínio. Nessa abordagem, cada raio é acompanhado em suas interações com o meio — incluindo refração, reflexão e absorção — a partir do índice de refração dos materiais e das superfícies ópticas definidas no modelo. O resultado desse traçado permite obter a distribuição espacial da irradiância e da intensidade luminosa, fornecendo um mapa detalhado da energia óptica disponível na região analisada.

Não foram considerados efeitos ondulatórios complexos, como interferência, difração ou solução completa da equação de transporte radiativo; adotou-se exclusivamente a ótica geométrica, adequada para meios transparentes e dimensões muito superiores ao comprimento de onda. Dessa forma, o módulo Ray Optics forneceu uma estimativa direta e fisicamente coerente do comportamento da luz no sistema, servindo como base para a interpretação dos fenômenos ópticos e para as etapas subsequentes do estudo.

2.3.3 Balanço da espécie química

De acordo com Bird Warren E. Stewart (2006), a equação da continuidade para uma espécie α em um sistema reacional multicomponente pode ser expressa conforme a Equação 2.33. Essa equação descreve a variação temporal da concentração mássica da espécie α em um ponto fixo do espaço, considerando os efeitos de difusão e convecção, bem como os termos de reação química que produzem ou consomem α . Ressalta-se que, embora a massa total seja conservada em um sistema reacional, o número de mols não é necessariamente constante.

$$\frac{\partial(\rho w_\alpha)}{\partial t} + \nabla(\rho w_\alpha \vec{v}) = \nabla(D_{\alpha B} \vec{\nabla}(\rho w_\alpha)) + r_\alpha \quad (2.33)$$

Para a aplicação da equação de conservação da espécie química α , é essencial dispor de valores confiáveis do coeficiente de difusão. No caso de líquidos, a previsão teórica da difusividade é particularmente complexa, pois envolve interações intermoleculares intensas, efeitos de solvatação e dependência das condições termodinâmicas do sistema. Embora existam relações fundamentadas em princípios teóricos, como a equação de Stokes–Einstein, essas abordagens são geralmente insuficientes para representar sistemas líquidos multicomponentes de forma quantitativamente precisa. Por esse motivo, a determinação prática da difusividade em líquidos é frequentemente realizada por meio de correlações empíricas ou semiteóricas, ajustadas a dados experimentais. Um exemplo amplamente utilizado é a equação de Wilke–Chang (Equação 2.34), que fornece estimativas adequadas para a difusividade de solutos diluídos (α) em solventes líquidos (B), apresentando boa aplicabilidade em condições de baixas concentrações (WILKE; CHANG, 1955).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas de compostos selecionados e seus respectivos coeficientes de difusão em água, calculados conforme Wilke e Chang (1955).

Composto (α)	M_α (g mol ⁻¹)	ρ (g L ⁻¹)	$D_{\alpha\text{H}_2\text{O}}$ (cm ² s ⁻¹ , 300 K)
H ₂ O ₂	34,015	1,450 (273 K)	$2,618 \times 10^{-5}$
C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	460,400	1,634 (293 K)	$5,893 \times 10^{-6}$
C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl	319,900	1,000 (293 K)	$5,461 \times 10^{-6}$

Fonte: Islam e Sarkar (2017), PubChem (2022), ChemSrc (2022)

$$D_{\alpha B} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{0,5} T}{\mu \tilde{V}_\alpha^{0,6}} \quad (2.34)$$

sendo $\tilde{V}_\alpha^{0,6}$ o volume molar do soluto α em $\text{cm}^3 \cdot \text{gmol}^{-1}$ de um líquido na sua temperatura normal de fervura, μ é a viscosidade da solução em centipoise (0,890 cP para a água a 298K (HAYNES DAVID R. LIDE, 2014), ψ_B é um fator de associação do solvente (sendo igual a 2,7 para a água (WILKE; CHANG, 1955)), T sua temperatura absoluta em Kelvin e M_B representa a massa molar do solvente (sendo igual a 18 $\text{g} \cdot \text{gmol}^{-1}$ para a água (HAYNES DAVID R. LIDE, 2014)). O volume molar do soluto pode ser calculado de acordo com a Equação 2.35 (HAYNES DAVID R. LIDE, 2014).

$$\tilde{V}_\alpha = \frac{M_\alpha}{\rho(273K)} \quad (2.35)$$

2.3.4 Escoamento em meios porosos

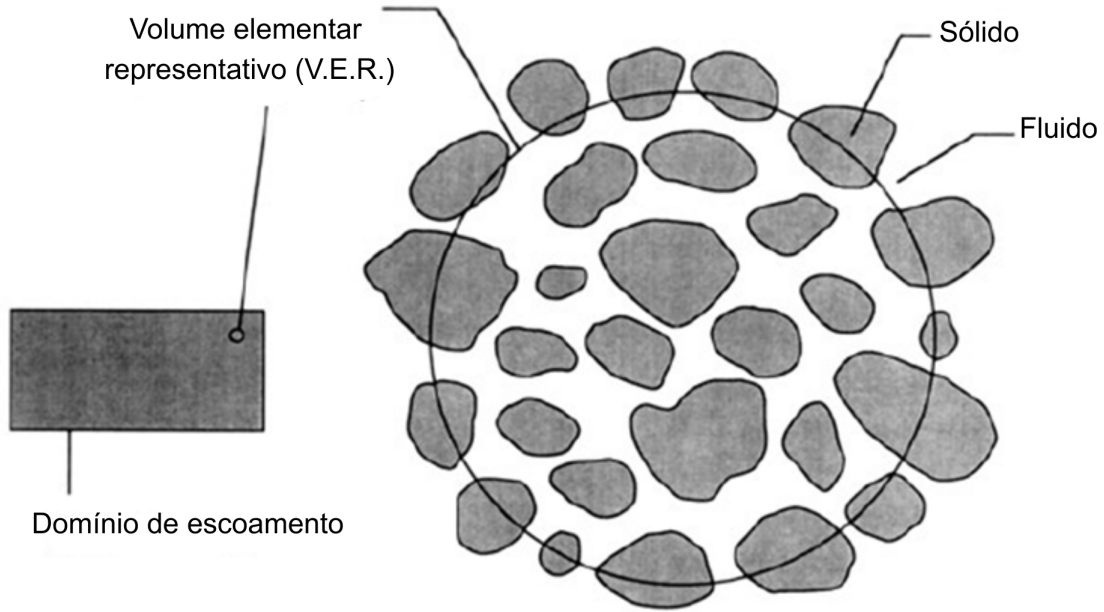
Tradicionalmente, a lei empírica de Darcy tem sido utilizada para escoamentos em meios porosos (Figura: 10) quando o número de Reynolds baseado no tamanho do poro (ou diâmetro da partícula, d_p) é muito pequeno. Sob essa circunstância, a equação de quantidade de movimento para o escoamento de um fluido que atravessa um meio isotrópico é descrito pela Equação 2.36:

$$-\Delta p_p = \frac{\mu \vec{v}_{Darcy}}{\kappa_p} \quad (2.36)$$

$$\kappa_p = \frac{\phi^3 d_p^2}{a(1 - \phi)^2} \quad (2.37)$$

onde p_p é a pressão no poro, μ é a viscosidade do fluido e $\vec{v}_{Darcy}$ é a velocidade de Darcy. Na equação, a velocidade de Darcy representa a velocidade superficial ao assumir o meio como um contínuo e ignorando os detalhes da estrutura porosa. A permeabilidade (κ_p) pode ser escrita pela Equação 2.37, onde ϕ representa a porosidade do meio poroso e a uma constante para parametrizar a geometria microscópica do material poroso (VAFAI,

Figura 10 – O volume de controle representativo (r.e.v.): A figura ilustra o tamanho relativo entre o domínio do escoamento e dos poros



Fonte: Nield e Bejan (2006).

2005). No software COMSOL Multiphysics, este define o valor de a em 150 (COMSOL, 2022; AKGIRAY; SAATCI, 2001).

Após os trabalhos pioneiros de Darcy, diversos pesquisadores, como Forchheimer e Brinkman, dedicaram-se ao estudo do escoamento em meios porosos, estendendo a lei de Darcy para condições de maiores velocidades. A lei de Darcy estabelece uma relação linear entre a velocidade de Darcy e o gradiente de pressão, válida quando essa velocidade é suficientemente baixa. Na prática, “suficientemente baixa” significa que o número de Reynolds do meio poroso (Re_p), definido a partir de um comprimento característico associado ao tamanho do poro ou ao diâmetro da partícula, é da ordem da unidade ou menor. À medida que a velocidade aumenta, surgem efeitos de arraste adicionais que introduzem não linearidades de forma gradual. Não ocorre uma transição brusca nessa faixa: para valores de Re_p entre 1 e 10, o escoamento dentro dos poros permanece laminar. O desvio da linearidade decorre do fato de que a contribuição do arraste exercido pelos obstáculos sólidos torna-se comparável ao arraste viscoso associado ao atrito nas superfícies porosas (NIELD; BEJAN, 2006). O número de Reynolds do meio poroso pode ser calculado conforme a Equação 2.38.

$$Re_p = \frac{\vec{v}_p \kappa_p^{0,5} \rho}{1750 \mu \phi^{1,5}} \quad (2.38)$$

onde $\vec{v}_p$ representa a velocidade real no meio poroso em $cm \cdot s^{-1}$; κ_p a permeabilidade em μm^2 ; ρ a massa específica em $g \cdot cm^{-3}$; e μ a viscosidade em cP . Caso o número de

Reynolds seja elevado, é necessário utilizar modelos mais complexos, como a equação de Brinkman. Mais informações podem ser encontradas na literatura (COMSOL, 2017).

Pode-se calcular a equação da continuidade para meios porosos conforme a Equação 2.39, obtida em Nield e Bejan (2006).

$$\phi \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.39)$$

Adicionalmente, devem-se considerar os efeitos do meio poroso sobre a difusão de compostos químicos. Nesse contexto, a difusividade efetiva pode ser determinada pela equação 2.40, conforme apresentado em Seader, Henley e Roper (2010).

$$D_{efi} = \frac{\phi D_{\alpha B}}{\tau} K_r \quad (2.40)$$

onde τ é a tortuosidade do meio poroso, D_{efi} a difusividade efetiva do composto i no meio poroso e K_r o fator restritivo, que leva em consideração o diâmetro do poro (d_p), pois este interfere nas colisões de solutos ao difundir-se nas paredes do poro. Esse efeito torna-se mais relevante quando a razão entre o diâmetro molecular do soluto (d_m) e o diâmetro do poro excede 0,01. O fator K_r pode ser calculado conforme a Equação 2.41, apresentada em Seader, Henley e Roper (2010).

$$K_r = \left(1 - \frac{D_m}{D_p}\right)^4 \quad (2.41)$$

As dimensões da molécula de OTC são de $1,32 \times 0,70$ nm (RODRÍGUEZ-DORADO et al., 2016). O tamanho molecular (d_m) do peróxido de hidrogênio varia entre 0,25 e 0,28 nm (BIENERT; SCHJOERRING; JAHN, 2006). Já as dimensões da molécula de azul de metileno são $1,70 \times 0,76 \times 0,33$ nm (BERTHELIN et al., 2012). A tortuosidade em suportes de γ -alumina foi estudada e reportada entre 1,8 e 3,4 (FERREIRA et al., 2022).

2.3.5 Regimes de escoamento

Todos os escoamentos encontrados na prática de engenharia — desde os mais simples, como jatos bidimensionais, escoamento em tubulações e sobre placas planas, até os mais complexos, como escoamentos tridimensionais — tornam-se instáveis a partir de um determinado número de Reynolds. Para valores baixos do número de Reynolds, o escoamento é laminar. À medida que o Reynolds aumenta, o escoamento torna-se turbulento, desenvolvendo um movimento aleatório e caótico em que velocidade e pressão variam continuamente no tempo e no espaço (VERSTEEG, 2007).

O regime laminar caracteriza-se por um escoamento suave, no qual as linhas de corrente não se cruzam, permanecendo paralelas entre si. A condição para que o escoamento

seja laminar está relacionada ao valor do número de Reynolds: para $Re < 2000$, considera-se o escoamento laminar. Esse regime é de grande importância para a engenharia e pode ocorrer tanto em fluidos compressíveis quanto incompressíveis. No caso incompressível, a densidade do fluido permanece constante (ISMAIL; ADEWOYE, 2012).

O número de Reynolds para um anel cilíndrico pode ser expressado por:

$$Re = \frac{\rho v d_H}{\mu} \quad (2.42)$$

Podemos afirmar, também, que:

$$v = \frac{Q}{A_{CS}} \quad (2.43)$$

De acordo com Da Costa, Fane e Wiley (1994), pode-se calcular o diâmetro hidráulico da seguinte forma:

$$d_H = \frac{4(\text{Área da Seção Transversal})}{(\text{Perímetro molhado})} \quad (2.44)$$

Para um tubo reto cilíndrico temos:

$$d_H = D \quad (2.45)$$

Para um tubo anel cilíndrico temos (BIRD WARREN E. STEWART, 2006):

$$d_H = D(1 - \kappa) \quad (2.46)$$

No regime laminar, resolvem-se as equações de Navier–Stokes para a conservação da quantidade de movimento, juntamente com a equação da continuidade para a conservação de massa (COMSOL, 2017). Caso o regime se torne turbulento, tornam-se necessários modelos adicionais para resolver as equações da quantidade de movimento.

2.3.5.1 Regimes turbulentos

O modelo de escoamento turbulento k – ω é empregado para simular escoamentos monofásicos em altos números de Reynolds. É adequado para condições incompressíveis, fracamente compressíveis ou compressíveis em baixos números de Mach (tipicamente $M < 0,3$). As equações resolvidas correspondem às equações médias de Reynolds (Reynolds-averaged Navier–Stokes, RANS) para a conservação da quantidade de movimento, juntamente com a equação da continuidade para a conservação de massa (COMSOL, 2017). Os efeitos da turbulência são descritos pelo modelo revisado de duas equações k – ω de Wilcox, com restrições realizáveis. Esse modelo é também conhecido como de baixo número de Reynolds,

o que significa que é capaz de resolver o escoamento até a parede. Além disso, já foi previamente validado na literatura para reatores UV com entrada e saída tangenciais (PERES et al., 2015).

Outro aspecto relevante dos modelos de regime turbulento é que não apenas o perfil de velocidade é alterado, mas também a difusividade dos compostos químicos, devido à contribuição da difusividade turbulenta (D_t), fornecida pela Equação 2.47. A difusividade total (D^T) é então calculada pela Equação 2.48 (TALVY; COCKX; LINÉ, 2007; PERES et al., 2015).

$$D_t = \frac{1}{\rho} \frac{\mu_t}{Sc_t} = \frac{\nu_t}{Sc_t} \quad (2.47)$$

$$D^T = D_{\alpha B} + D_t \quad (2.48)$$

onde $D_{\alpha B}$ é a difusividade do composto α em B , μ_t é a viscosidade dinâmica turbulenta (calculada no próprio modelo turbulento) e Sc_t é o número de Schmidt turbulento. Os valores mais comumente aceitos para Sc_t variam entre 0,7 e 0,9, embora esse parâmetro possa ser ajustado para representar melhor o fenômeno (COMBEST; RAMACHANDRAN; DUDUKOVIC, 2011). Além disso, a viscosidade dinâmica turbulenta pode ser combinada com a densidade para definir a viscosidade cinemática turbulenta (ν_t).

Além do modelo turbulento $k-\omega$, existem outros modelos de turbulência, apresentados de forma resumida a seguir:

- $k-\varepsilon$.
- SST ($k-\omega$ Shear Stress Transport).
- Spalart–Allmaras.
- v^2-f .
- $k-\varepsilon$ de baixo Reynolds.
- L-VEL.

Diferentes tipos de escoamento requerem diferentes equações para descrevê-los. Quando o regime de escoamento é conhecido, a escolha do modelo a ser utilizado torna-se simples. No entanto, quando não se conhece o tipo de escoamento, ou quando é difícil obter uma solução direta, pode-se iniciar com um modelo simplificado e, à medida que o estudo avança, adicionar complexidade gradualmente. Assim, é possível testar diferentes modelos e comparar os resultados. Para escoamentos monofásicos, a hipótese de regime laminar é geralmente um bom ponto de partida. Em outros casos, mesmo conhecendo-se o

comportamento do fluido e as equações que melhor o descrevem, a complexidade pode dificultar a obtenção imediata de uma solução. Nesses cenários, a simplificação inicial pode ser necessária, e outros modelos podem ser mais adequados para refinar o processo de solução (COMSOL, 2017).

2.3.6 Cinéticas de reação

2.3.6.1 Fotólise UV/ H_2O_2

Um modelo cinético foi proposto na literatura por Espindola et al. (2019b), baseado nas reações 2.1 a 2.11. As reações 2.3, 2.4, 2.6 e 2.7 foram negligenciadas, uma vez que as reações 2.2 e 2.5 são conhecidas por representarem, respectivamente, as etapas predominantes de propagação e de terminação (ZALAZAR et al., 2007). Dessa forma, o sistema pode ser descrito por duas equações diferenciais ordinárias: uma para a OTC (Equação 2.49) e outra para o H_2O_2 (Equação 2.50) (ESPINDOLA et al., 2019b). As variáveis e suas propriedades físico-químicas encontram-se na Tabela 3.

$$\frac{dC_{OTC}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T}(\phi_{OTC}e_{OTC,\lambda} + \frac{2k_9\phi_{PEP,\lambda}C_{OTC}}{k_2C_{H_2O_2} + k_9C_{OTC} + k_{11}(C_{OTC}^0 - C_{OTC})}) - k_{10}C_{H_2O_2}C_{OTC} \quad (2.49)$$

$$\frac{dC_{H_2O_2}(t)}{dt} = -\frac{V_R}{V_T}(\phi_{PEP,\lambda} + \frac{k_2\phi_{PEP,\lambda}C_{H_2O_2}}{k_2C_{H_2O_2} + k_9C_{OTC} + k_{11}(C_{OTC}^0 - C_{OTC})}) - k_{10}C_{H_2O_2}C_{OTC} \quad (2.50)$$

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas da cinética de fotólise UV/ H_2O_2 . As taxas de absorção de fótons pela OTC são todas médias, volumétricas e locais

Símbolo	Significado	Valor
ϕ_{OTC}	OTC <i>quantum yield</i> a 254 nm	$1,48 \times 10^{-4} \text{ (mol/einstein)}$
ϕ_P	H_2O_2 <i>quantum yield</i> a 254 nm	$0,5 \text{ (mol/einstein)}$
$e_{OTC,\lambda}$	Taxa de absorção de fótons pelo OTC	Variável $\text{(einstein/cm}^3 \cdot \text{s)}$
$e_{H_2O_2,\lambda}$	Taxa de absorção de fótons pelo H_2O_2	Variável $\text{(einstein/cm}^3 \cdot \text{s)}$
k_2	Constante cinética da reação 2.2	$2,7 \times 10^{10} \text{ (cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s)}$
k_9	Constante cinética da reação 2.9	$4,53 \times 10^{12} \text{ (cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s)}$
k_{10}	Constante cinética da reação 2.10	$9,86 \text{ (cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s)}$
k_{11}	Constante cinética da reação 2.11	$2,52 \times 10^{12} \text{ (cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s)}$
V_R	Volume do mini-reator do experimento cinético	$16,7 \text{ (cm}^3\text{)}$
V_T	Volume total do sistema do experimento cinético	$1500 \text{ (cm}^3\text{)}$
C_{OTC}^0	Concentração inicial de OTC $\text{(mol/cm}^3\text{)}$	Conc. na entrada do reator
C_{OTC}	Concentração de OTC $\text{(mol/cm}^3\text{)}$ no tempo t	Resultado da equação
$C_{H_2O_2}$	Concentração de H_2O_2 $\text{(mol/cm}^3\text{)}$ no tempo t	Resultado da equação

Fonte: Espindola et al. (2019b)

2.4 Simulação Numérica e CFD

Após a obtenção do modelo com sua representação matemática, é importante resolvê-lo por meio de técnicas numéricas. Existem diversas abordagens para esse procedimento; entretanto, para uma ampla gama de aplicações, o método dos elementos finitos destaca-se como uma das escolhas mais adequadas. Sua flexibilidade geométrica e a capacidade de aplicar condições de contorno em domínios complexos conferem ao método dos elementos finitos vantagens em relação a outras estratégias numéricas, como diferenças finitas ou volumes finitos (DIERSCH, 2014).

A Fluidodinâmica Computacional (CFD) é parte integrante de um ecossistema em constante expansão e está bem estabelecida em diferentes áreas da engenharia, como mecânica, química, civil e aeronáutica, além de campos mais especializados, como a engenharia biomédica. Nas simulações, o fluxo em si nem sempre é o foco principal, mas sim como ele influencia outros parâmetros e processos de uma aplicação. Exemplos incluem a transferência de espécies em diferentes regiões de um reator químico, o resfriamento eficiente de componentes eletrônicos e a dispersão de rejeitos nucleares em repositórios subterrâneos — em todos esses casos, a compreensão detalhada do escoamento é fundamental.

Em muitas situações, o escoamento não apenas influencia variáveis operacionais, mas também é afetado por elas: um reator químico pode gerar pressões que perturbam o fluxo; o aquecimento de um componente eletrônico pode modificar a densidade e as propriedades do fluido; e a poroelasticidade do meio subterrâneo pode alterar a trajetória do escoamento. Assim, uma descrição que combine múltiplos fenômenos físicos é essencial para produzir modelos precisos e possibilitar a otimização de fluxos e demais parâmetros.

Historicamente, softwares de modelagem robustos eram acessíveis apenas a grandes empresas, uma vez que apenas reduções ou aumentos significativos de produção justificavam os altos investimentos em licenças, infraestrutura computacional e especialistas em CFD. Atualmente, entretanto, engenheiros dispõem de formação adequada e de ferramentas mais acessíveis, como o *COMSOL Multiphysics*, para a aplicação prática da CFD (COMSOL, 2017).

Adicionalmente, durante o processo de simulação, a malha utilizada para resolver numericamente o modelo matemático desempenha um papel fundamental. A escolha da malha depende tanto do modelo fluidodinâmico quanto da precisão requerida na simulação. Em muitos casos, o modelo pode, intrinsecamente, demandar uma malha mais fina para alcançar a convergência dos resultados, mesmo que o nível de precisão desejado não seja elevado.

Existem diversos tipos de malhas e estratégias disponíveis para o escoamento de fluidos no *COMSOL Multiphysics*; entretanto, é sempre essencial realizar uma análise de convergência de malha para estimar a confiabilidade da simulação. Essa análise consiste

em refinar a malha em um fator de dois em cada direção espacial e repetir a simulação. Se a diferença nos parâmetros críticos entre a malha original e a refinada permanecer dentro de uma tolerância aceitável, a solução pode ser considerada independente da malha.

Em algumas situações, devido a razões práticas, pode não ser viável refinar globalmente a malha em todas as direções. Nesses casos, regiões críticas podem ser identificadas e refinadas localmente, garantindo maior eficiência sem comprometer a qualidade da solução. (COMSOL, 2017).

O *software COMSOL Multiphysics* possui inúmeros módulos como por exemplo:

- Modelo de transporte de espécies diluídas (TDS).
- Modelo de escoamento laminar (*Laminar Flow*).
- Modelo da lei de Darcy (DL).
- Modelo de escoamento livre e em meios porosos (FP).

Para mais informações sobre os módulos e modelos consultar o manual do *COMSOL Multiphysics* (COMSOL, 2017).

2.4.1 Verificação

No contexto de simulações computacionais, a verificação consiste em assegurar que o modelo matemático foi corretamente transcrito em código e que os cálculos numéricos são executados de acordo com o esperado. Em outras palavras, busca-se responder à pergunta: “*O modelo foi implementado corretamente?*”

Tradicionalmente, distinguem-se dois enfoques principais:

- **Verificação do modelo computacional:** avalia se as aproximações numéricas empregadas são adequadas, isto é, se as soluções obtidas convergem para a solução do modelo matemático subjacente.
- **Verificação do código:** busca identificar erros lógicos ou falhas de implementação que possam comprometer a fidelidade dos resultados.

Segundo Babuska e Oden (2004), nem o modelo computacional nem o código podem ser completamente verificados de forma absoluta. No entanto, considera-se que não estão verificados quando não há correlação entre as soluções analítica e numérica, ou quando se identificam falhas de implementação que comprometem a confiabilidade dos resultados. Assim, a verificação é, em essência, um julgamento técnico fundamentado em evidências de consistência e precisão entre modelo, solução e código.

De acordo com Eça e Hoekstra (2009), a estimativa do erro numérico é particularmente desafiadora em problemas não lineares, nos quais a solução exata geralmente é desconhecida. Três componentes principais devem ser considerados: o erro de arredondamento, decorrente da precisão finita dos computadores e que pode tornar-se relevante em simulações com elevado número de operações ou em malhas muito refinadas, sendo atenuado pelo uso de *precisão dupla*; o erro iterativo, resultante da resolução incompleta de sistemas algébricos, que deve ser minimizado por meio da redução dos resíduos a níveis suficientemente baixos — regra prática sugere valores abaixo de 0,1% do erro de discretização; e o erro de discretização, oriundo das aproximações numéricas aplicadas às equações diferenciais, cuja quantificação pode ser feita pelo *Índice de Convergência de Malha* (Grid Convergence Index, GCI). O GCI permite estimar a incerteza numérica ao comparar soluções em malhas sucessivamente refinadas, avaliando a ordem de convergência observada e indicando se a solução se encontra na região assintótica, onde o comportamento do erro é mais previsível (OBERKAMPF; ROY, 2010). Adicionalmente, um algoritmo detalhando esse procedimento é apresentado por Celik et al. (2008).

2.4.2 Validação

A validação é o processo de avaliar o grau de precisão com que um modelo matemático representa a realidade física, com base na comparação entre resultados computacionais e dados experimentais de referência. Em essência, busca responder à pergunta: "*Estamos resolvendo as equações corretas?*", em contraste com a verificação, que procura assegurar que as equações foram resolvidas corretamente. Segundo Oberkampf e Roy (2010), a validação requer experimentos cuidadosamente controlados e uma estimativa rigorosa das incertezas associadas às medições, configurando-se como uma das etapas centrais para garantir a credibilidade de simulações numéricas.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reator *tube-in-tube*, suas dimensões e aparato experimental

O reator utilizado na pesquisa consistiu em um micro-reator de membrana do tipo *tube-in-tube* para o processo fotocatalítico com UV/H₂O₂ e TiO₂ como fotocatalisador. O modelo proposto é composto por uma membrana cerâmica de ultrafiltração (γ -Al₂O₃, Inopor GmbH) e um tubo externo de quartzo (Figs. 14, 11, 12, 13).

O reator utilizado é do tipo tubo-dentro-de-tubo, com zona anular reacional e membrana cerâmica, operado em fluxo contínuo sob UVC (254 nm), com vazão e tempo de residência definidos para o estudo. As principais características do reator estão apresentadas na Tabela 4.

Para dimensionar e prever desempenho sob diferentes cenários de escoamento, transporte e irradiação, emprega-se modelagem CFD, com verificação de malha e validação com traçador passivo.

Os cenários de reação foram parametrizados tendo a OTC como poluente-alvo, pois sua especiação e fotoreatividade oferecem um teste exigente para AOPs sob diferentes campos de irradiância

As extremidades do tubo são vedadas por dois flanges móveis de polipropileno (Fig. 14a). A saída da membrana possui um regulador de contrapressão (BPR). A membrana é alimentada internamente com uma solução padrão de H₂O₂ por meio de uma bomba de seringa (Nexus 6000, Chemyx Inc.). A solução permeia através da membrana cerâmica porosa e entra em contato diretamente com a corrente de OTC na região anular (Fig. 15a).

Os flanges inferior e superior possuem tubos de entrada localizados perpendicularmente à direção do escoamento de OTC e tangencialmente ao tubo de quartzo, em lados opostos no plano horizontal e no topo (Fig. 14b). Essa configuração induz um movimento helicoidal da corrente de OTC na parte externa da membrana, arrastando pequenas gotas de H₂O₂ para a fase líquida na ARZ. A solução de OTC é bombeada de um tanque com jaqueta (conectado ao chiller F12-MA, Julabo) para a ARZ por meio de uma bomba de engrenagem (BVP-Z, Ismatec).

A radiação UV é fornecida por quatro lâmpadas UVC (Puritec HJNS 6W G5, Osram) localizadas externamente ao tubo de quartzo, com potência nominal de 6 W ($\lambda_{max} = 254$ nm) e potência útil de 1,4 W (VILAR et al., 2020).

De acordo com Castellanos et al. (2020), em estudo de fotocatalise realizado em

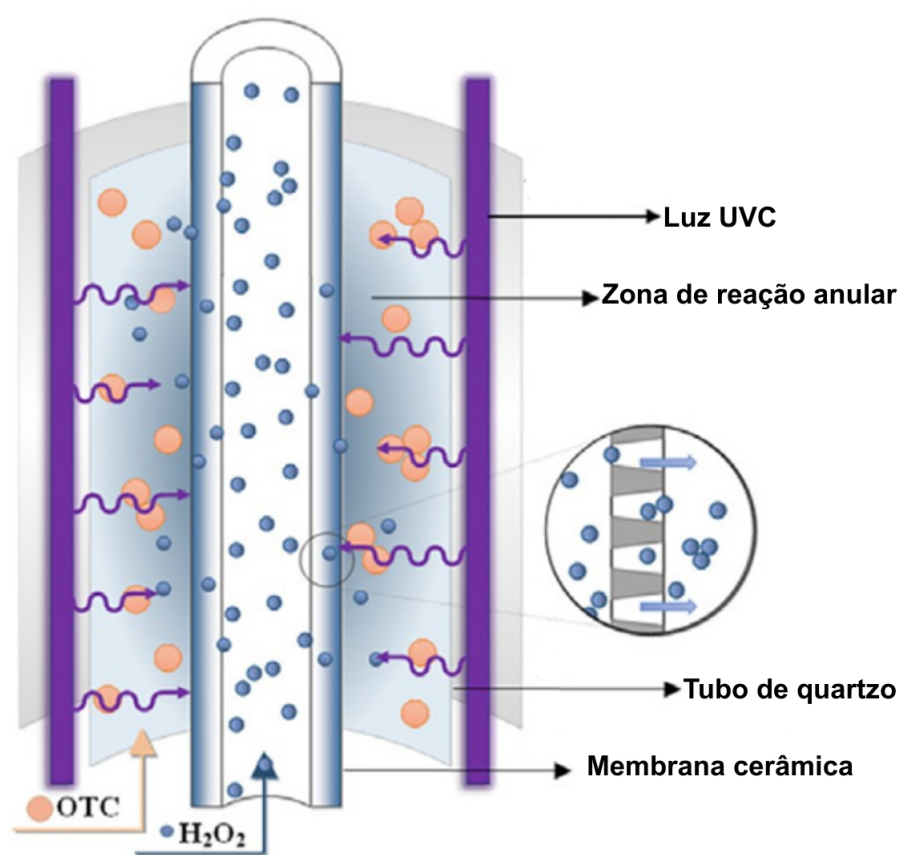
um reator *tube-in-tube*, a deposição de TiO_2 na superfície externa da membrana não causa obstrução de seus poros. Nessa região, permanece apenas a macroporosidade do suporte cerâmico, constituído por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim, as nanopartículas de óxido de titânio imobilizadas na membrana cerâmica não afetam sua permeabilidade.

Tabela 4 – Características do reator *tube-in-tube*

Componente	Característica	Valor
Tubo de quartzo	$\phi_{QT-External}$	3,2 cm
	$\phi_{QT-Internal}$	2,8 cm
	Comprimento total	20,0 cm
	Comprimento iluminado	17,4 cm
Membrana de ultrafiltração de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (<i>Cut-off</i> : 20 kDa)	$\phi_{UM-External}$	2,03 cm
	$\phi_{UM-Internal}$	1,55 cm
	Comprimento total	20,0 cm
	Comprimento iluminado	17,4 cm
	Tamanho do poro	10 nm
	Porosidade	30–55%
Volume da ARZ	Total	58,4 cm ³
	Iluminado	50,8 cm ³

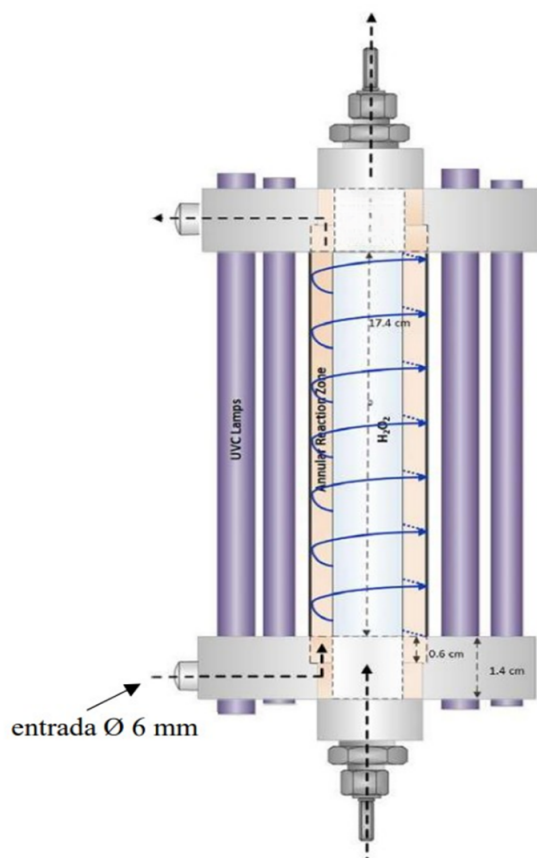
Fonte: Adaptado de Vilar et al. (2020)

Figura 11 – Esquema do processo no reator *tube-in-tube* utilizado na modelagem



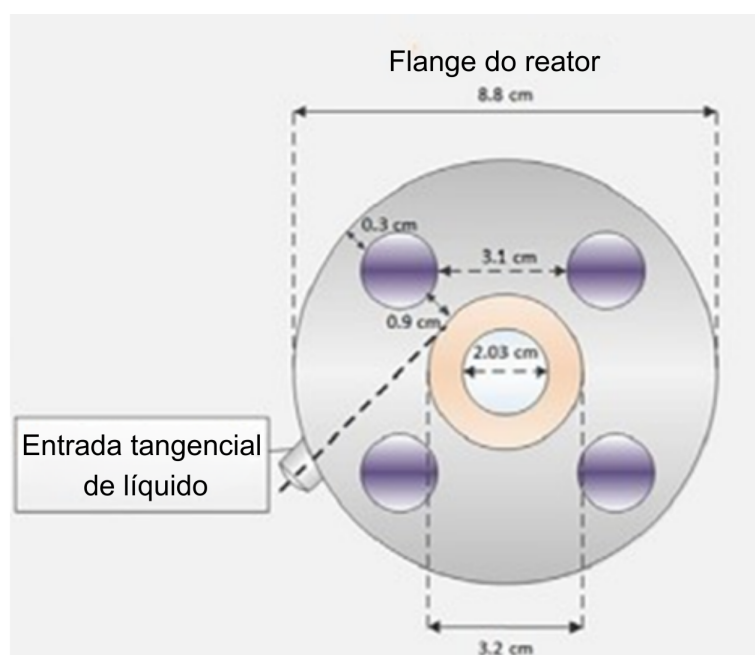
Fonte: Adaptado de Vilar et al. (2020).

Figura 12 – Esquema do reator *tube-in-tube* utilizado na modelagem com suas principais dimensões



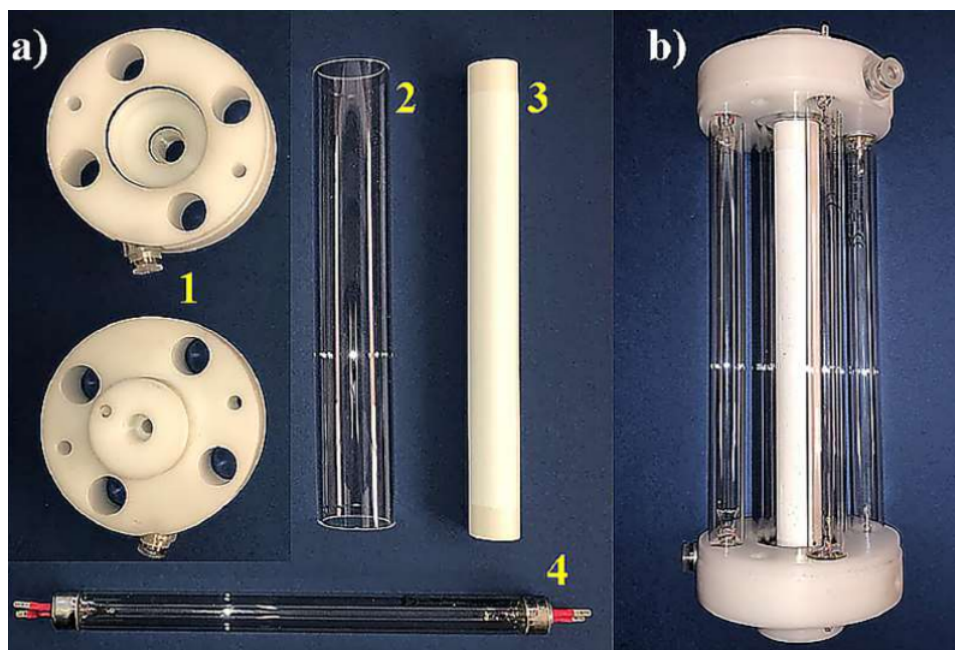
Fonte: Adaptado de Vilar et al. (2020).

Figura 13 – Esquema do flange do reator *tube-in-tube* utilizado na modelagem



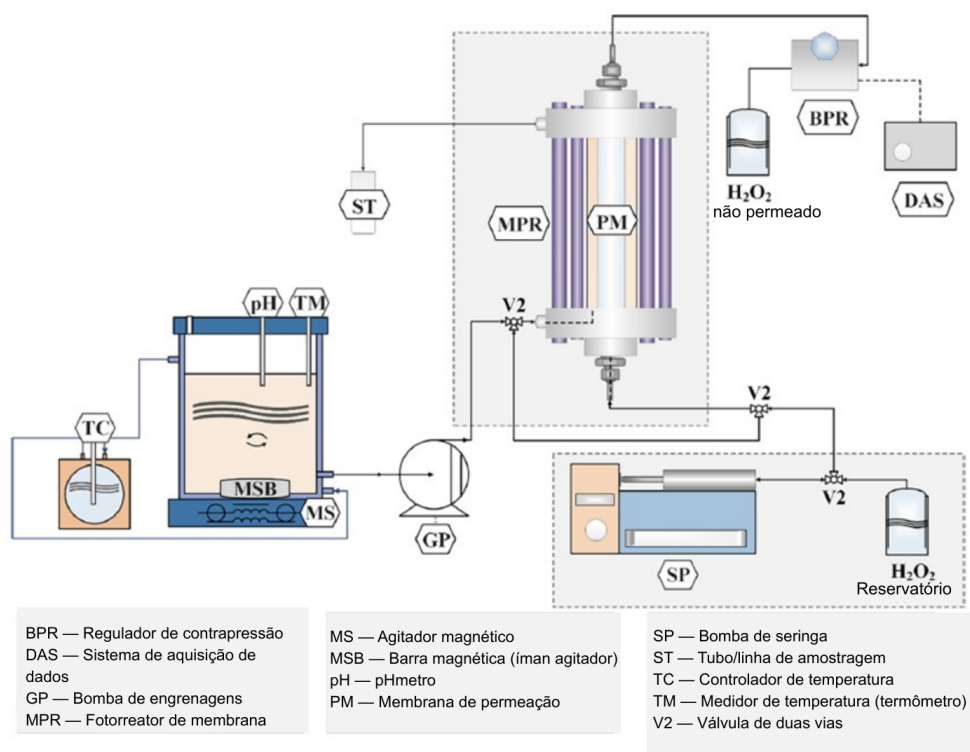
Fonte: Adaptado de Vilar et al. (2020).

Figura 14 – Reator base para o estudo. Em (a) temos os componentes do reator: (1) são as flanges em polipropileno, (2) o tubo externo de quartzo, (3) é a membrana de ultrafiltração de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (4) as lâmpadas UV. Em (b) temos o aparato completo do reator



Fonte: Vilar et al. (2020).

Figura 15 – Diagrama do protótipo em escala laboratorial



Fonte: Adaptado de Vilar et al. (2020).

3.2 Domínios, geometria e coordenadas

O reator é do tipo *tube-in-tube*, composto por três regiões: (i) o lúmen interno do tubo de membrana, (ii) a zona de reação anular (*annular reaction zone*, ARZ) entre a membrana e o tubo externo transparente e (iii) a própria membrana porosa. Denotam-se por Ω_ℓ o lúmen, Ω_a a região anular e Ω_m a membrana, de modo que o domínio computacional total é $\Omega = \Omega_\ell \cup \Omega_a \cup \Omega_m$.

Os comprimentos e diâmetros reais do equipamento - como comprimento total, diâmetros interno e externo de cada tubo, espessura e porosidade da membrana, além do comprimento da seção útil iluminada - são reproduzidos no *COMSOL Multiphysics 6.3*.

3.3 Propriedades físicas e hipóteses de modelagem

Assumimos escoamento laminar, incompressível e isotérmico em todo o domínio, com propriedades físicas constantes: densidade ρ , viscosidade dinâmica μ e difusividade molecular do traçador D_{ab} . O traçador é considerado passivo (sem reações químicas, sem sorção/dessorção e sem acoplamento com radiação ou propriedades do fluido).

3.4 Equações governantes

3.4.1 Continuidade e quantidade de movimento (livre e poroso)

No lúmen e na região anular ($\Omega_\ell \cup \Omega_a$) são resolvidas as equações de Navier–Stokes para escoamento laminar:

$$\nabla \cdot u = 0, \quad \text{em } \Omega_\ell \cup \Omega_a, \quad (3.1)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla p + \mu \nabla^2 u, \quad \text{em } \Omega_\ell \cup \Omega_a, \quad (3.2)$$

enquanto na membrana porosa (Ω_m) adota-se a formulação de Brinkman, permitindo uma transição suave entre a região de escoamento livre e o meio poroso:

$$\nabla \cdot u = 0, \quad \text{em } \Omega_m \quad (3.3)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = -\nabla p + \mu \nabla^2 u - \frac{\mu}{K} u, \quad \text{em } \Omega_m \quad (3.4)$$

onde K é a permeabilidade efetiva da membrana.

3.4.2 Transporte do traçador passivo

O traçador obedece à equação de advecção–difusão transiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = \nabla \cdot (D \nabla C) \quad \text{em } \Omega, \quad (3.5)$$

na qual se adota um coeficiente de dispersão axial (D_{ARZ}) para representar a dispersão axial efetiva na região anular. Esse parâmetro agrupa a difusão molecular, bem como efeitos de cisalhamento e de entrada não resolvidos.

Neste trabalho, o coeficiente D_{ARZ} é tratado como parâmetro calibrável, representando efeitos dispersivos não resolvidos pela malha nem pelo modelo.

3.4.3 Observação sobre a plausibilidade física de D_{ARZ}

Como ordem de grandeza, a teoria de Taylor–Aris para escoamento em tubo circular prediz um coeficiente de difusão efetivo em regime assintótico de longo tempo (BEREZHKOVSKII; DAGDUG; BEZRUKOV, 2012):

$$D_{\text{eff}} = D_{ab} + \frac{\bar{u}^2 R^2}{48 D_{ab}}, \quad (3.6)$$

Essa equação mostra que $D_{\text{eff}} > D_{ab}$ e que o valor cresce com o quadrado da velocidade média $\bar{u}$ e com o raio transversal R . Embora a constante varie com a geometria (tubo vs. anular), a física da *shear-induced dispersion* permanece.

3.4.4 Condições de contorno e iniciais

3.4.4.1 Fluidodinâmica

Aplicou-se uma velocidade uniforme (*plug flow*) na entrada:

$$u_{\text{in}} = U_0, \quad (3.7)$$

com U_0 ajustado para reproduzir a vazão alvo (e.g., $Q = 20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$), condição de não deslizamento nas paredes sólidas ($u = 0$) e pressão manométrica nula na saída ($p = 0$). Essas condições de contorno permitem que o escoamento evolua naturalmente para o perfil laminar desenvolvido ao longo da região após a entrada.

3.4.4.2 Transporte do traçador (*step input*)

A entrada de traçador é definida como um degrau no tempo:

$$C_{\text{in}}(t) = C_0 H(t - t_0), \quad (3.8)$$

em que H é a função de Heaviside e t_0 o instante de início da injeção. Na saída, aplica-se condição convectiva (sem retrofluxo difusivo), e nas paredes condição de não-escoamento ($n \cdot D \nabla C = 0$). A condição inicial é $C(x, 0) = 0$ em todo o domínio, com $x = (x, y, z)$.

O sinal adimensional utilizado para as comparações é

$$\Phi(t) = \frac{C_{\text{out}}(t)}{C_0}. \quad (3.9)$$

3.4.5 Escalas e números adimensionais

Usando o diâmetro hidráulico relevante D_h e a velocidade média $\bar{u}$ na região anular, o número de Reynolds é definido como:

$$\text{Re} = \frac{\rho \bar{u} D_h}{\mu}. \quad (3.10)$$

Esse parâmetro é reportado quando pertinente; na presente modelagem, D_{ARZ} é mantido constante no anular.

3.4.6 Discretização, malhas e métrica de tamanho

3.4.6.1 Malhas

Foram geradas três malhas tetraédricas não estruturadas para todo o domínio 3D: *coarse* ($\mathcal{M}_3$), *medium/normal* ($\mathcal{M}_2$) e *fine* ($\mathcal{M}_1$), obtidas por refinamento sistemático com razão uniforme

$$r_{21} = \frac{h_2}{h_1} = 1,302, \quad r_{32} = \frac{h_3}{h_2} = 1,302. \quad (3.11)$$

A discretização espacial foi realizada pelo método dos elementos finitos (FEM).

3.4.6.2 Tamanho representativo h

Utilizou-se uma métrica volumétrica para caracterizar o tamanho da malha:

$$h = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i \right)^{1/3}, \quad (3.12)$$

em que V_i é o volume da célula i e N é o número total de células da malha. Os valores de h para $\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2, \mathcal{M}_3$ são utilizados no cálculo dos r reais.

3.4.7 Configuração numérica e solução

As simulações foram conduzidas no *COMSOL Multiphysics*[®], utilizando os módulos *Free and Porous Media Flow* e *Transport of Diluted Species*. O escoamento foi resolvido em regime estacionário e, em seguida, o transporte de azul de metileno em regime transiente. Adotaram-se passos de tempo uniformes de $\Delta t = 0,5$ s, com duração total de 50 s, o que se mostrou suficiente para que $\Phi(t)$ atingisse o regime assintótico.

3.4.8 Verificação de malha via GCI (Richardson Extrapolation)

A verificação foi realizada segundo o método recomendado pela ASME (CELIK et al., 2008), conforme brevemente descrito a seguir:

3.4.8.1 Variáveis de interesse e amostragem temporal

As quantidades de interesse ϕ consideradas na verificação são: (i) o módulo da velocidade $|u|$ e (ii) os valores temporais $\Phi(t_k)$ na saída, referentes a concentração de azul de metileno, obtidos em instantes t_k uniformemente espaçados. Para cada quantidade de interesse, os valores (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) são calculados nas malhas $(\mathcal{M}_1, \mathcal{M}_2, \mathcal{M}_3)$.

3.4.8.2 Ordem observada e extrapolação de Richardson

A ordem observada p é estimada por:

$$p = \frac{\ln \left| \frac{\phi_3 - \phi_2}{\phi_2 - \phi_1} \right|}{\ln(r_{21})}, \quad (3.13)$$

enquanto a extrapolação de Richardson, baseada na malha mais fina, é dada por:

$$\phi_{\text{ext},21} = \phi_1 + \frac{\phi_1 - \phi_2}{r_{21}^p - 1}. \quad (3.14)$$

3.4.8.3 GCI na malha fina e indicador assintótico

O *Grid Convergence Index* (GCI) na malha fina é computado com o fator de segurança padrão $F_s = 1,25$:

$$\text{GCI}_{21} [\%] = 100 \frac{F_s |\phi_1 - \phi_2|}{|\phi_1| (r_{21}^p - 1)}. \quad (3.15)$$

Também avaliamos o indicador da faixa assintótica (KWAŚNIEWSKI, 2013),

$$\beta = \frac{\text{GCI}_{21}}{r_{21}^p \text{GCI}_{32}}, \quad (3.16)$$

em que valores de $\beta \approx 1$ sugerem operação na faixa assintótica.

Séries divergentes (i.e., erro crescente com refinamento) são excluídas das estatísticas de resumo. Em todos os casos, adotou-se $r_{21} = r_{32} = 1,302$, com base nos valores reais de h medidos (Equação 3.12).

3.4.9 Validação (step response) e métricas de erro

3.4.9.1 Sinal comparado

Como tanto o experimento quanto a simulação utilizam um degrau de concentração na entrada, comparamos diretamente a resposta ao degrau na saída, $\Phi_{\text{sim}}(t) = C_{\text{out}}/C_0$, com a resposta experimental $\Phi_{\text{exp}}(t)$.

3.4.9.2 Métricas

As métricas são computadas em cada instante de tempo, dentro de janelas temporais coincidentes. Denotando $\Phi_{\text{sim},i}$ e $\Phi_{\text{exp},i}$ as amostras no instante t_i , e N o número total de amostras, definem-se:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\Phi_{\text{sim},i} - \Phi_{\text{exp},i})^2}, \quad (3.17)$$

$$\text{MAE}_{\%} = 100 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Phi_{\text{sim},i} - \Phi_{\text{exp},i}|, \quad \text{MaxAE}_{\%} = 100 \max_i |\Phi_{\text{sim},i} - \Phi_{\text{exp},i}|. \quad (3.18)$$

3.4.10 Modelagem óptica do reator e cenários de iluminação

A propagação de luz foi simulada no *Ray Optics Module* (COMSOL Multiphysics) por traçado de raios, considerando dois arranjos:

- (i) Quatro lâmpadas UV externas dispostas circunferencialmente, conforme o arranjo de Vilar et al. (2020). Cada lâmpada foi modelada como fonte aplicada à superfície emissora (*Release from Boundary*), com vetores de emissão normais à superfície (feixe localmente colimado). A potência útil por lâmpada foi fixada em 1.4 W (total 5.6 W), de modo a manter compatibilidade com o experimento de referência.
- (ii) Holofote (*spotlight*) com difusor e cobertura refletiva. O emissor foi discretizado em 24 elementos com distribuição angular lambertiana (hemiespacial), totalizando a mesma potência útil do caso (i). À frente do emissor foi inserido um difusor geométrico, e as paredes da cobertura foram tratadas como *mirror* (reflexão especular, sem absorção).

3.4.10.1 Propriedades ópticas do meio

Para a OTC em 254 nm, adotou-se a absortividade molar reportada por Beltrán et al. (2024), $\varepsilon = 11.2 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Considerando a concentração operacional de OTC de 2 mg L^{-1} , o coeficiente de absorção empregado nas simulações foi $\mu_a \approx 11.2 \text{ m}^{-1}$, aplicado apenas na ARZ (nos demais domínios considerou-se $\mu_a = 0$). Assumiu-se ainda que os raios, ao atingirem a membrana porosa, são imediatamente absorvidos.

3.4.10.2 Condições de contorno

Às superfícies refletoras externas foi atribuída a condição *Mirror*. O difusor foi modelado como uma camada transmissiva, enquanto a dispersão angular interna dos raios foi imposta pela própria emissão lambertiana do *spotlight*.

3.4.10.3 Potência e amostragem

Em ambos os cenários a potência total injetada foi 5,6 W, distribuída uniformemente entre as fontes.

3.4.10.4 Cálculo da irradiância média e conversão em fluxo de fótons

A partir da distribuição espacial da irradiância obtida no arranjo (i), empregou-se um valor médio, de forma a representar a intensidade luminosa incidente na região reacional. A aproximação reduz o custo computacional sem comprometer a análise numérica.

- (i) A energia de um fóton de comprimento de onda $\lambda = 254$ nm foi calculada pela equação de Planck:

$$E_{\text{fóton}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.19)$$

com $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s e $c = 3,00 \times 10^8$ m·s⁻¹, resultando em $E_{\text{fóton}} \approx 7,83 \times 10^{-19}$ J.

- (ii) O fluxo de fótons por unidade de área e tempo é dado por:

$$q_{\text{fóton}} = \frac{I}{E_{\text{fóton}}}. \quad (3.20)$$

- (iii) Dividindo pelo número de Avogadro ($N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹), tem-se:

$$q_{\text{fóton}} = \frac{I}{E_{\text{fóton}} \cdot N_A}. \quad (3.21)$$

- (iv) O fluxo de fótons absorvidos é proporcional à fração de absorção de cada espécie, segundo a lei de Beer–Lambert. Para uma mistura de OTC e H₂O₂, tem-se:

$$e_i = \frac{\varepsilon_i c_i}{\sum_j \varepsilon_j c_j} \cdot \frac{I}{E_{\text{fóton}} \cdot N_A \cdot L}, \quad (3.22)$$

em que ε_i é a absortividade molar e c_i a concentração da espécie i . Essa relação distribui os fótons efetivamente absorvidos entre os reagentes ativos no meio.

O parâmetro L corresponde ao caminho óptico médio percorrido pela radiação no meio reacional, definido como a espessura da região anular iluminada do reator ($L \approx 3,8 \times 10^{-3}$ m). Esses valores de fótons absorvidos por cada espécie foram então aplicados diretamente nas equações cinéticas do modelo.

As absortividades molares utilizadas foram obtidas de Espindola et al. (2019b). Para a oxitetraciclina (OTC) em 254 nm, foi reportado $\varepsilon_{\text{OTC},254} = 1,58 \times 10^6$ m²·mol⁻¹. Para o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a absortividade em 254 nm foi $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}_2,254} = 1,96$ m²·mol⁻¹. Esses valores foram empregados nas equações de particionamento de fótons absorvidos.

4 Resultados e Discussão

4.1 Resultados

4.1.1 Independência de malha e verificação

O estudo de refinamento de malha resultou em três grades sistematicamente refinadas, compostas por elementos tetraédricos variando de 134.909 (malha grosseira) até 658.552 (malha fina). A Tabela 5 resume as características das malhas, enquanto a Figura 16 ilustra os níveis de refinamento utilizados.

Tabela 5 – Configurações de malha usadas para a verificação com GCI — total de elementos tetraédricos e tamanho representativo da malha h

Malha	Índice	Elementos tetraédricos	h
Grosseira	3	134.909	$9,689 \times 10^{-4}$
Normal	2	298.652	$7,444 \times 10^{-4}$
Fina	1	658.552	$5,719 \times 10^{-4}$

Fonte: o autor (2025).

4.1.2 Resultados de velocidade — GCI

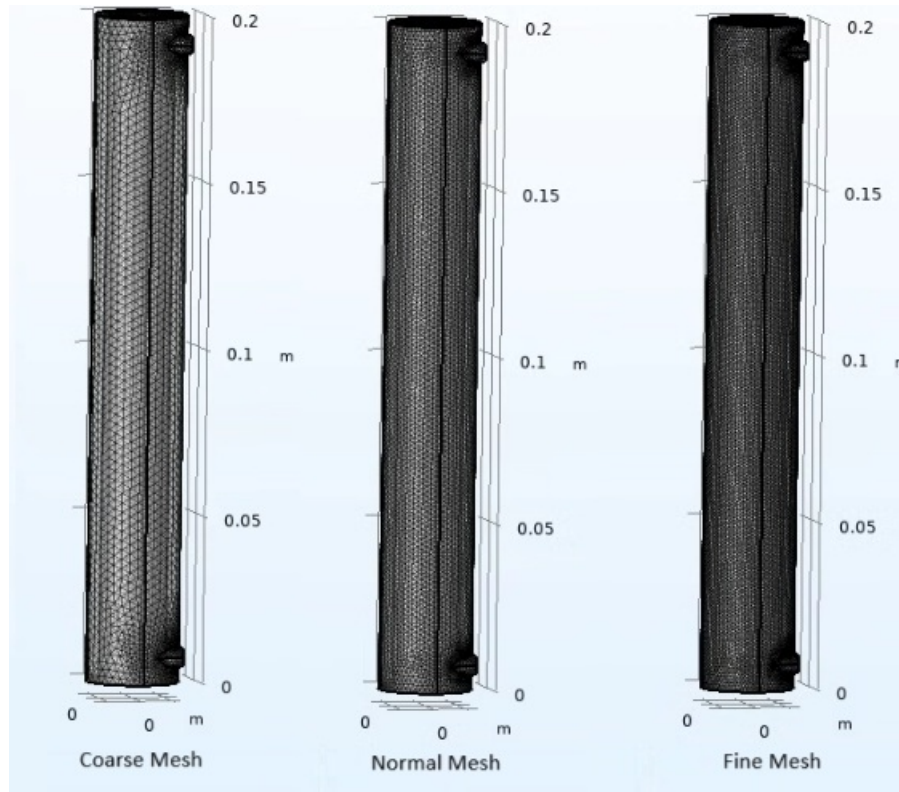
A independência numérica foi avaliada por meio da análise da tendência monotônica da grandeza de interesse ϕ com o refinamento de malha e pelo Índice de Convergência de Malha (GCI). O caso é considerado aceito quando se observa tendência monotônica, isto é, variação no mesmo sentido entre as três malhas analisadas, e quando o valor de GCI_{21} é inferior a 1%.

A quantidade de verificação para a magnitude da velocidade média ($|u|$) apresentou convergência monotônica com o refinamento da malha: $|u|_1 = 0,043448$ m/s (fina), $|u|_2 = 0,043301$ m/s (normal) e $|u|_3 = 0,042550$ m/s (grosseira).

A ordem observada (p) foi de 6,19. As incertezas numéricas estimadas foram $GCI_{21} = 0,1025\%$ e $GCI_{32} = 0,5264\%$, enquanto o indicador da faixa assintótica resultou em $GCI_{21}/(r^p \cdot GCI_{32}) = 1,0034$, valor próximo de 1, confirmando que as soluções estão no regime assintótico de convergência.

A Figura 17 mostra o perfil da magnitude da velocidade ao longo do eixo do reator na região anular.

Figura 16 – Níveis de refinamento da malha (grosseira, normal e fina) do domínio tubo-dentro-de-tubo (lúmen, membrana e zona de reação anular) usados para a verificação por GCI



Fonte: o autor (2025).

4.1.3 Resultados de concentração do traçador na saída — GCI

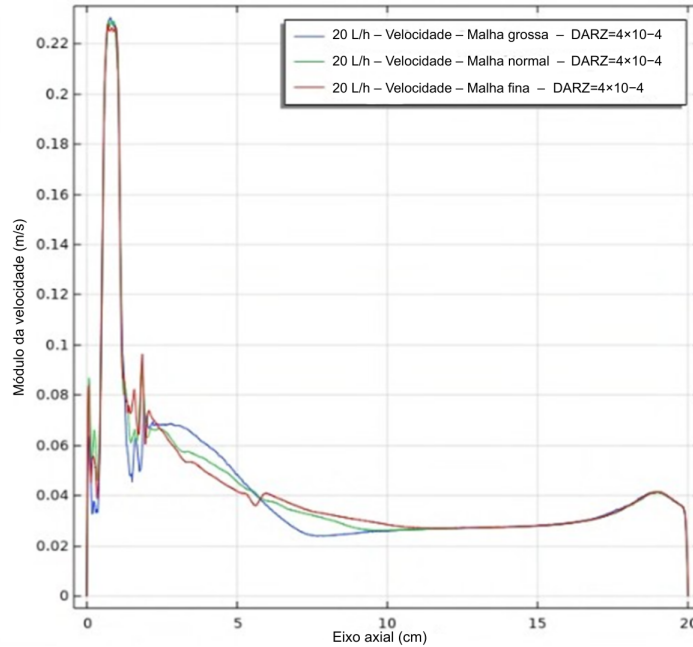
A concentração do traçador na saída foi amostrada a cada 0,5 s, de 0 a 50 s, resultando em 101 pontos temporais por malha. Para cada instante, a sequência grosseira, média, fina foi classificada segundo os critérios do GCI.

A convergência monotônica ocorreu em 59/101 casos (58,4%), a convergência oscilatória em 18/101 (17,8%), a divergência monotônica em 16/101 (15,8%) e a divergência oscilatória em 8/101 (7,9%). Assim, a maior parte do sinal foi convergente, com predominância da convergência monotônica; as classificações divergentes se concentraram em regiões de baixo sinal (pré-chegada e cauda tardia), onde pequenas diferenças absolutas inflacionam erros relativos e têm impacto negligenciável em métricas integrais.

Para as estatísticas resumidas, a análise foi restrita aos instantes convergentes; a amostra em $t = 0$ s, embora convergente, foi excluída porque a cauda pré-chegada gera erros relativos desproporcionais. Utilizando os instantes convergentes restantes, a ordem média observada (p) foi de 4,55 e a razão média $GCI_{21}/(r^p \cdot GCI_{32}) = 1,00$, confirmando que a solução se encontra no regime de convergência assintótica.

As incertezas numéricas médias estimadas foram $GCI_{21} = 2,2637\%$ e $GCI_{32} =$

Figura 17 – Magnitude da velocidade ao longo do eixo do reator dentro da zona de reação anular para três níveis de malha - grosseira, normal e fina - a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. As curvas se sobrepõem de forma próxima, indicando previsões independentes de malha



Fonte: o autor (2025).

3,1820%.

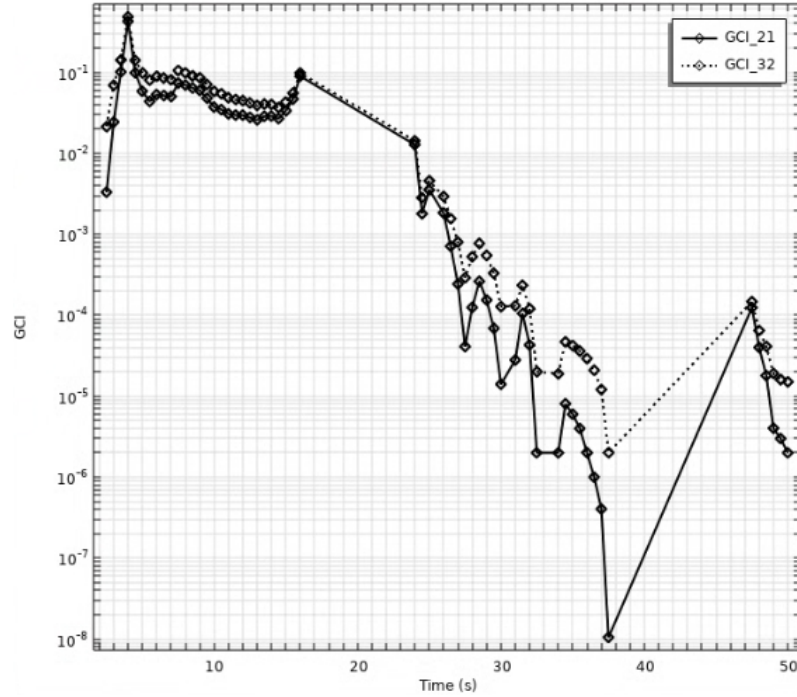
Como mostra a Figura 17, os perfis de velocidade axial previstos para as malhas grosseira, normal e fina se sobrepõem amplamente, indicando independência de malha para essa métrica nas condições de vazão de $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ e $\text{DARZ} = 4 \times 10^{-4}$. A Figura 18 mostra os valores do GCI resolvidos no tempo (escala logarítmica) para clareza.

4.1.4 Caracterização do campo de escoamento

A Figura 17 também evidencia um pico de entrada seguido de decaimento em direção a um perfil quase totalmente desenvolvido ao longo da maior parte do comprimento iluminado. O número de Reynolds, calculado com o diâmetro hidráulico da ARZ e a velocidade axial média, permaneceu no regime laminar ($\text{Re} < 2.300$), sustentando as hipóteses de modelagem. Sendo o seu pico na região de máxima velocidade, no valor inferior a 2000.

A Figura 19 evidencia um componente azimutal (*swirl*) logo após a entrada, característico de injeção não puramente axial. À medida que o escoamento avança, o *swirl* decai por difusão viscosa e atrito na parede, e o perfil tende ao regime axialmente desenvolvido.

Figura 18 – Grid Convergence Index (GCI) resolvido no tempo para a concentração do traçador na saída, a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Apenas pontos convergentes são mostrados (a amostra em $t = 0 \text{ s}$ é excluída). Símbolos sólidos: GCI_{21} (fina/média); símbolos abertos: GCI_{32} (média/grosseira). A ordenada é logarítmica; valores maiores em regiões iniciais/finais refletem regiões de baixo sinal



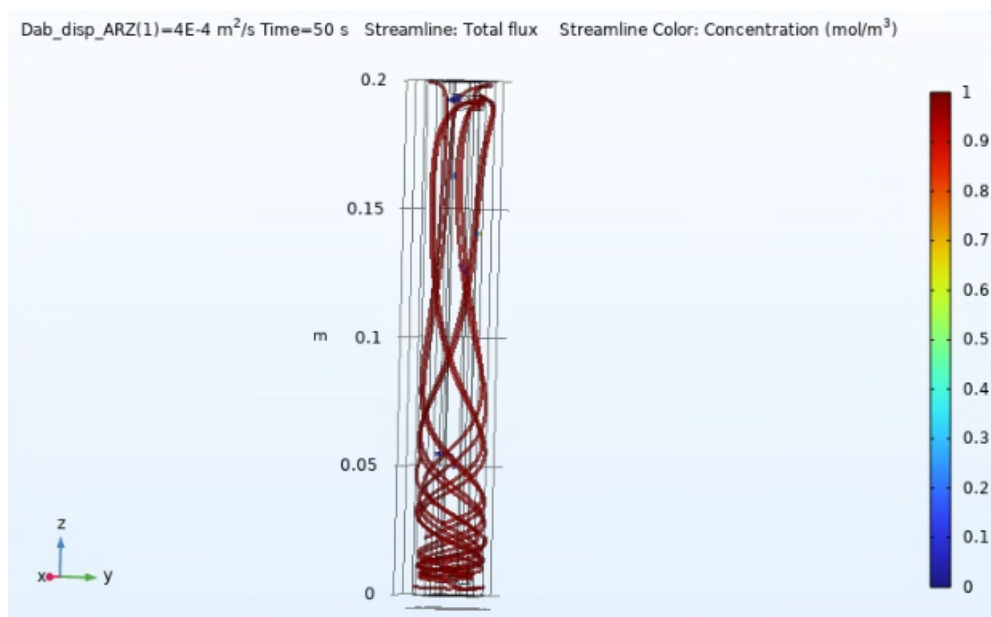
Fonte: o autor (2025).

4.1.5 Resposta em degrau na saída: transporte do traçador e validação

Para caracterizar a resposta do traçador na saída, simulou-se uma injeção em degrau a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, extraíndo a concentração adimensional (C/C_0) em função do tempo na saída do reator. Na região anular compararam-se duas descrições de difusão: a difusividade molecular do azul de metileno ($D_{ab} = 4,65 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e um coeficiente de dispersão axial para o azul de metileno ($D_{ARZ} = 4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), calibrado para este reator de modo a representar dispersão axial não resolvida (efeitos de entrada e dispersão por cisalhamento). O valor de D_{ARZ} foi mantido idêntico em todas as malhas.

A Figura 18 apresenta o GCI calculado ao longo do tempo para a concentração do traçador na saída, para a vazão de $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$. Foram considerados apenas os instantes convergentes, sendo omitido o ponto $t = 0 \text{ s}$. As curvas sólidas correspondem ao GCI_{21} (malha fina/média), enquanto as curvas com marcadores abertos representam o GCI_{32} (malha média/grossa). A ordenada encontra-se em escala logarítmica; valores mais elevados nos instantes iniciais e finais refletem o baixo nível de sinal nessas janelas temporais. A proximidade entre GCI_{21} e GCI_{32} , associada à redução progressiva ao longo do tempo, indica tendência de convergência e sustenta a conclusão de independência de malha para essa métrica.

Figura 19 – Linhas de corrente no reator: escoamento helicoidal ascendente à esquerda (próximo ao injetor) que decai gradualmente, convergindo para um escoamento axial a jusante



Fonte: o autor (2025).

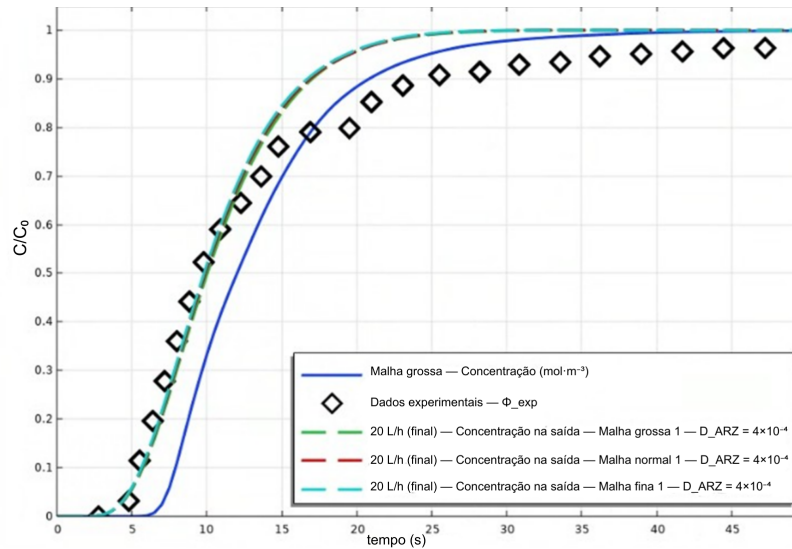
A Figura 20 contrasta as quatro curvas resultantes. O caso de malha grosseira calculado apenas com difusividade molecular mostra uma frente atrasada. Quando o coeficiente de dispersão é utilizado, as soluções de malha grosseira, normal e fina se deslocam para frente, e as soluções normal e fina colapsam entre si e acompanham de perto o experimento, indicando previsões independentes de malha para o traçador. Ao comparar os resultados da malha fina com os dados experimentais ponto a ponto, observa-se elevada concordância, com erro quadrático médio (RMSE) = 0,0706; erro absoluto médio (MAE) = 6,021% e erro absoluto máximo (MaxAE) = 15,53%.

A Figura 20 compara a evolução de C/C_0 na saída do reator entre o experimento (marcadores em losango) e as simulações CFD para três níveis de malha (grossa, normal e fina), utilizando o mesmo $DARZ = 4 \times 10^{-4}$. As curvas obtidas com as malhas normal e fina praticamente se sobrepõem, indicando independência de malha para essa métrica, enquanto a malha grossa apresenta pequena defasagem nos instantes iniciais. O ajuste global entre os resultados CFD e os dados experimentais é satisfatório ao longo do platô, sendo observadas diferenças mais pronunciadas apenas no início da resposta temporal, associadas a efeitos de entrada/mistura e ao baixo nível de sinal.

4.1.6 Resultados da modelagem óptica

A Figura 21 apresenta a vista superior do campo de raios para o arranjo com quatro lâmpadas UV externas. Observa-se a simetria quadripolar imposta pela geometria

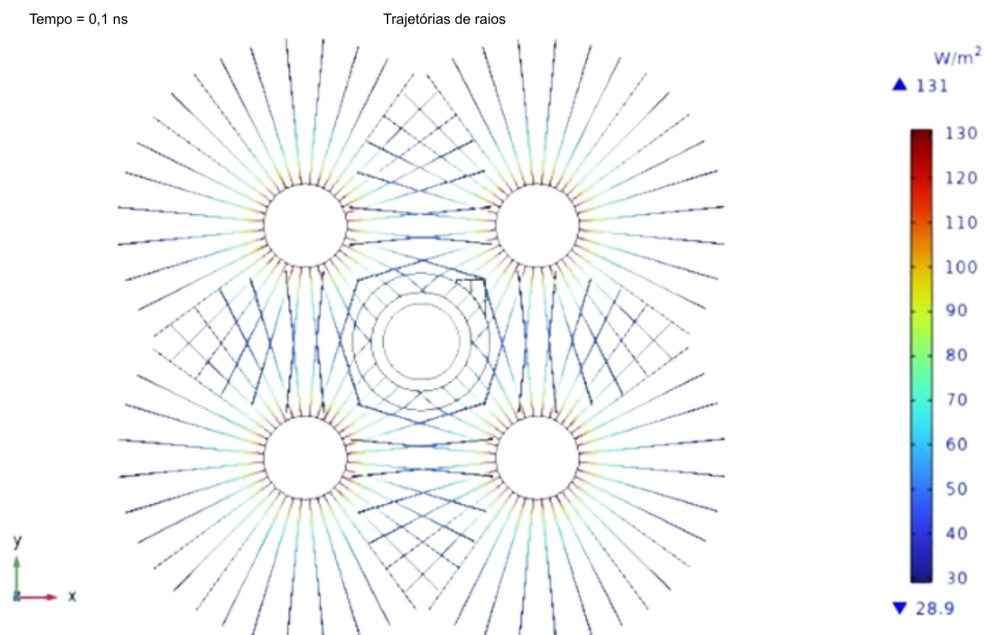
Figura 20 – Resposta em degrau na saída a $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$: simulação versus experimento. Curvas mostradas: Azul - Grosseira (D_{ab}), Grosseira (D_{ARZ}), Normal (D_{ARZ}), Fina (D_{ARZ}) e Dados experimentais



Fonte: o autor (2025).

das fontes, com feixes localmente colimados que se propagam para o interior do invólucro do reator. A envoltória azul indica níveis de irradiância mais baixos, enquanto as regiões em torno de cada lâmpada exibem máximos (tons alaranjados) conforme a escala linear da barra de cores (aprox. $29\text{--}131 \text{ W m}^{-2}$).

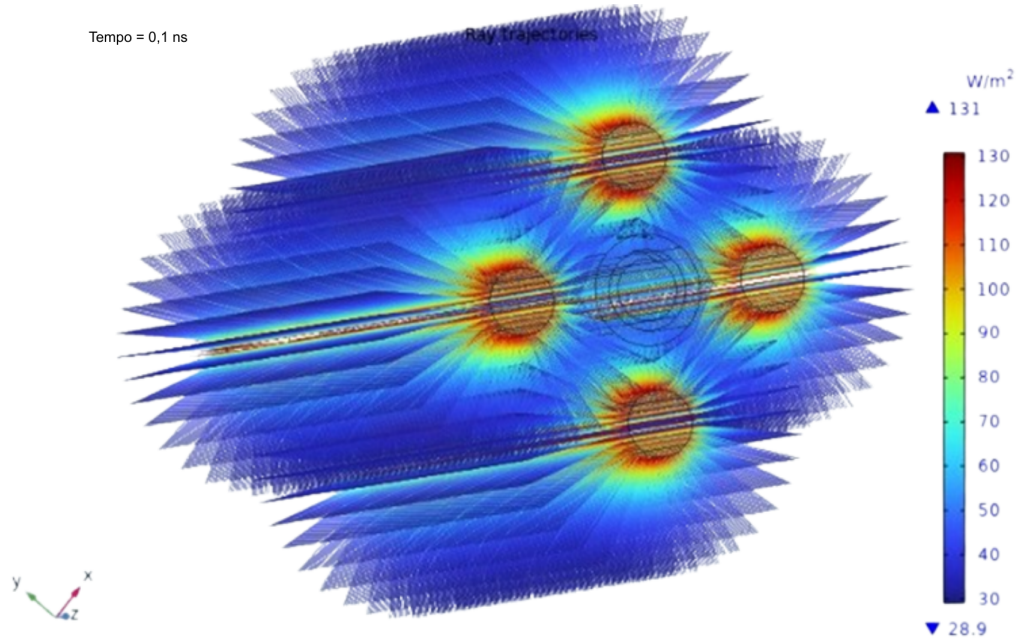
Figura 21 – Arranjo com quatro lâmpadas UV — vista superior do campo de raios (escala linear $29\text{--}131 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$)



Fonte: o autor (2025).

A Figura 22 confirma, em vista lateral, que os feixes mantêm divergência moderada ao longo do eixo axial; os máximos permanecem junto às fontes e decaem em direção ao centro do módulo, produzindo um gradiente radial suave.

Figura 22 – Arranjo com quatro lâmpadas UV — vista lateral inclinada do campo de raios

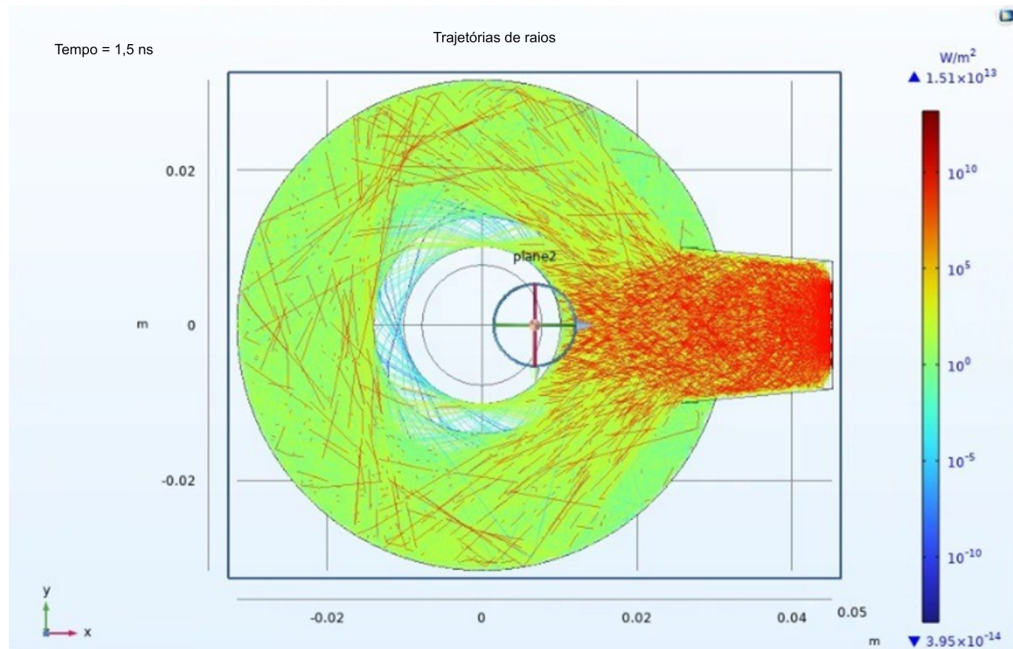


Fonte: o autor (2025).

Para o arranjo alternativo com *spotlight* e difusor, a Figura 23 mostra um corte transversal do feixe deixando o difusor e propagando-se ao longo do eixo do reator. O uso de escala logarítmica de cores (aprox. 10^{-14} – 10^{13} W m^{-2}) evidencia um núcleo altamente iluminado próximo à saída do difusor e uma cauda de intensidades mais baixas no trajeto até o reator. Reflexões especulares na cobertura (condição *mirror*) geram trajetórias secundárias que “recirculam” fótons dentro do invólucro, aumentando a permanência óptica e promovendo um certo grau de homogeneização espacial.

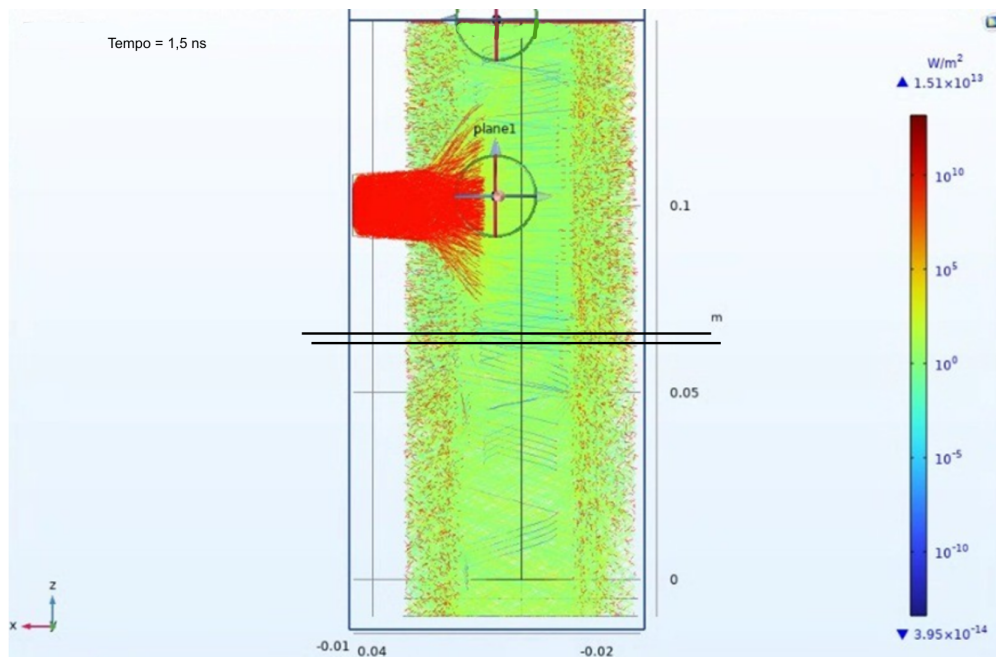
O corte transversal de mesmo caso (Figura 24) revela a assinatura direcional do *spotlight*: um “jato” óptico que ocupa setorialmente o anel externo e incide preferencialmente sobre a face do reator voltada para a fonte, enquanto a região oposta recebe luz por múltiplas reflexões.

Figura 23 – *Spotlight* com difusor e cobertura refletiva — corte transversal (escala logarítmica 10^{-14} – 10^{13} W·m $^{-2}$)



Fonte: o autor (2025).

Figura 24 – *Spotlight* com difusor e cobertura refletiva — corte longitudinal



Fonte: o autor (2025).

4.1.7 Efeito da irradiância média na conversão e concentrações residuais

Com o intuito de avaliar a influência da intensidade luminosa na degradação da oxitetraciclina, foram realizadas simulações numéricas variando a irradiância média incidente no reator entre 0 e 3000 W/m². As concentrações de saída de OTC e H₂O₂, bem como as respectivas conversões, são apresentadas na Tabela 6. Mantiveram-se constantes as condições fluidodinâmicas e de alimentação, de modo que apenas a irradiância média foi variada entre os casos analisados.

Tabela 6 – Resultados de concentração de saída e conversão para OTC e H₂O₂ em diferentes irradiâncias médias

I (W/m ²)	C_{OTC} (mol/m ³)	$C_{H_2O_2}$ (mol/m ³)	X_{OTC} (%)	$X_{H_2O_2}$ (%)
0	0.004025	0.92647	0.0	0.0
60	0.003912	0.92485	2.8	0.18
600	0.003010	0.92401	25.2	0.27
1200	0.002122	0.92306	47.3	0.37
2400	0.000678	0.92111	83.2	0.58
3000	0.000103	0.92011	97.5	0.69

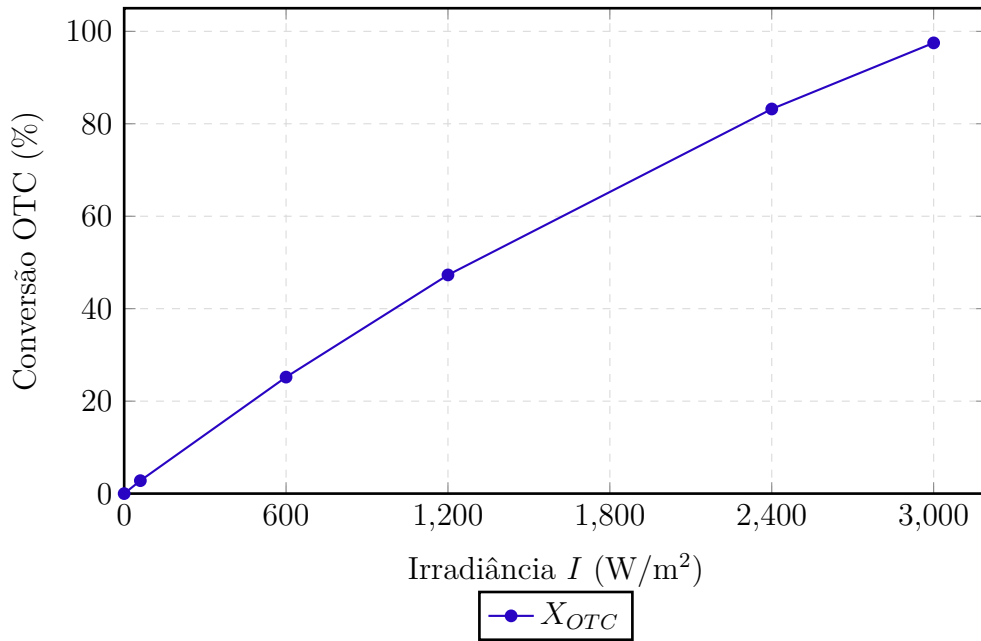
Fonte: o autor (2025).

A Figura 25 apresenta a evolução da conversão de OTC em função da irradiância, evidenciando o aumento expressivo da degradação à medida que a intensidade luminosa se eleva. Já a Figura 26 mostra o comportamento das concentrações residuais de OTC e H₂O₂ no efluente do reator, destacando o maior consumo relativo do antibiótico em comparação ao oxidante.

A forte dependência da conversão com a irradiância é particularmente relevante para a OTC, cuja fotodegradação direta é limitada em condições ambientais, mas se intensifica na presença de $\cdot OH$ gerados em sistemas UV/H₂O₂, sustentando o racional técnico para a aplicação de processos oxidativos avançados quando a carga luminosa disponível é devidamente otimizada.

A distribuição de irradiância no reator é espacialmente heterogênea; neste trabalho, ela é representada por um único parâmetro operacional, a irradiância média $\bar{I}$, para acoplamento com o balanço reacional. Essa simplificação não tem por objetivo reproduzir valores absolutos de concentração ponto a ponto, mas sim capturar tendências globais, como a monotonicidade e a ordem de grandeza das respostas sob variações controladas de $\bar{I}$. Dessa forma, $\bar{I}$ atua como um resumo físico-consistente do campo óptico, permitindo a comparação entre diferentes cenários operacionais e a realização de análises de sensibilidade.

Figura 25 – Conversão de OTC em função da irradiância média incidente



Fonte: o autor (2025).

4.2 Discussão

4.2.1 Coeficiente de dispersão axial — plausibilidade física

Neste estudo, para reconciliar os resultados simulados e experimentais, adotou-se um coeficiente de dispersão axial efetivo D_{ARZ} para o escoamento anular, da ordem de $4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, portanto maior que a difusividade molecular (D_{ab}) do traçador. Tais magnitudes acima de D_{ab} são esperadas em escoamentos laminares com cisalhamento: a difusão radial promove a troca de soluto entre camadas com diferentes velocidades axiais, produzindo esse efeito.

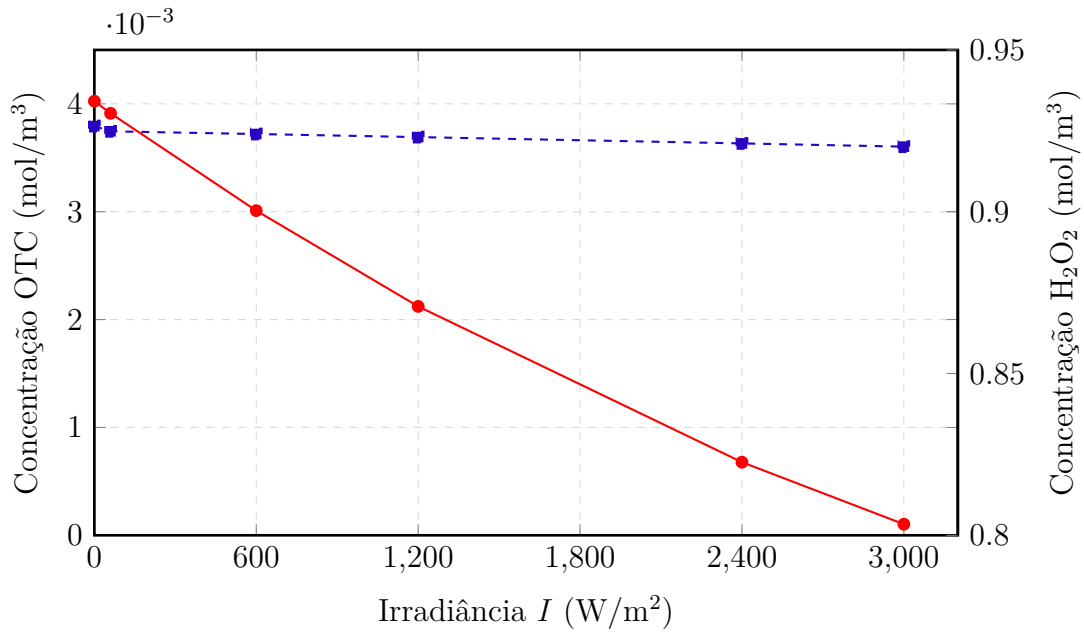
Uma derivação compacta do resultado clássico para tubos circulares mostra que a difusividade axial efetiva torna-se:

$$D'_{\text{ef}} = D_{ab} + \frac{u^2 R^2}{48 D_{ab}}, \quad (4.1)$$

onde u é a velocidade média do fluido e R é o raio do tubo. A expressão evidencia que o coeficiente de dispersão axial efetivo é sempre maior que a difusividade molecular sozinha. Embora a equação seja derivada para um tubo circular, ela captura a escala relevante também para escoamentos laminares em geometria anular. De fato, D_{ARZ} aumenta proporcionalmente ao quadrado da velocidade média u e ao quadrado da dimensão transversal característica, reforçando que o valor agregado utilizado aqui reflete não apenas difusão molecular, mas também dispersão induzida por cisalhamento e efeitos de entrada.

Grandes valores de dispersão axial efetiva são comuns. Estudos de reatores e canais

Figura 26 – Concentrações residuais de OTC (curva vermelha contínua, eixo esquerdo) e H_2O_2 (curva azul tracejada, eixo direito) em função da irradiância média incidente



Fonte: o autor (2025).

relatam rotineiramente coeficientes de dispersão efetiva na faixa de $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ou seja, ordens de magnitude acima das difusividades moleculares. Por exemplo, Peng et al, 2022, obtiveram um coeficiente de dispersão axial de $1,71 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para uma velocidade de entrada de $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ em um reator de leito fixo (PENG et al., 2022). Da mesma forma, Moreau et al. (2017) reportam coeficientes de dispersão axial da ordem de 10^{-4} até $10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ em canais microestruturados, dependendo da geometria e velocidade, valores que englobam o valor calibrado neste estudo (MOREAU et al., 2017).

4.2.2 Verificação via GCI

A qualidade da convergência de malha foi comparada com estudos publicados de CFD em reatores, onde o GCI é reportado em grandezas integrais. Em um estudo de reator UASB, Cisneros et al. (2021) utilizaram GCI para tempo de residência hidráulico (HRT), número de Peclet (Pe) e pico da RTD, considerando erro de discretização $< 5\%$ como adequado; o GCI do HRT caiu de 1,118% (malha grosseira) para 0,021% (malha fina), enquanto GCIs locais de velocidade foram mais elevados (até $\sim 16,62\%$), ilustrando a robustez típica de grandezas integrais em comparação com campos pontuais (CISNEROS et al., 2021).

De forma semelhante, Dabiri et al. (2021) realizaram uma análise de malha com GCI, reportando incerteza numérica da malha fina de 0,83% para seu digestor anaeróbio, classificando o valor como muito baixo (DABIRI et al., 2021).

No presente estudo, a malha grosseira apresentou $GCI_{32} = 0,53\%$ para velocidade e $3,18\%$ para concentração na saída - valores bem dentro de limites aceitos; o valor para velocidade é até inferior ao reportado (e considerado “baixo”) por Dabiri et al. (2021).

O coeficiente efetivo de dispersão axial D_{ARZ} foi calibrado por ajuste aos ensaios de traçador deste estudo, sem a realização de varredura paramétrica sistemática. Dessa forma, as predições do modelo devem ser interpretadas como válidas no domínio experimental analisado, que compreende a geometria anular, as condições fluidodinâmicas e as faixas de operação adotadas. Extrapolações para outros regimes, como diferentes números de Reynolds ou de Péclet, geometrias alternativas ou perfis de velocidade distintos, podem não preservar o mesmo desempenho preditivo e requerem recalibração e/ou análises de sensibilidade específicas.

4.2.3 Validação experimental

Na malha fina, obtivemos $RMSE = 0,0706$, $MAE = 6,021\%$ e erro absoluto máximo $= 15,53\%$. Esses valores situam-se confortavelmente dentro da faixa reportada para wetlands flutuantes (FTW), em que ajustes CFD-experimento em RTDs normalizadas apresentaram RMSE entre 0,05 e 0,11 - ou seja, nosso valor de 0,0706 está abaixo do limite superior (11%) (NURUZZAMAN; ANWAR; SARUKKALIGE, 2023). Em um estudo com FLOW-3D de um tanque de retenção do tipo vórtice, variações de malha e do número turbulento de Schmidt produziram RMSE de 17,95% até 2,75% (YAMINI; SHAMLOO; GHAFARI, 2021).

Esses exemplos confirmam que erros da ordem de um dígito percentual até baixo dois dígitos são típicos em validações CFD de hidrodinâmica de reatores, reforçando a plausibilidade e credibilidade do modelo desenvolvido, apesar da novidade da geometria.

4.2.4 Modelagem óptica

Comparando os dois cenários avaliados, observa-se que as lâmpadas UV distribuem a irradiância de forma predominantemente circunferencial e relativamente uniforme no anel externo, apresentando gradientes radiais suaves (Figuras 21–22). Em contraste, o *spotlight* gera um campo mais direcional (Figuras 23–24), caracterizado por picos locais de alta intensidade próximos ao difusor e maior heterogeneidade espacial, efeito parcialmente compensado pela cobertura refletiva que redireciona parte dos fótons para regiões inicialmente menos iluminadas.

De forma qualitativa, o arranjo com lâmpadas UV tende a promover uma distribuição mais homogênea de irradiância ao redor do reator, com menor sensibilidade ao posicionamento individual das fontes. Já a configuração com *spotlight* concentra potência em uma faixa angular delimitada, o que pode ser vantajoso em situações nas quais se busca

maximizar a intensidade incidente em regiões específicas da superfície do reator, desde que o sistema refletivo seja dimensionado de modo a reduzir heterogeneidades indesejadas.

No caso de carcaças refletivas, estudos recentes baseados em *ray tracing* em reatores do tipo *tube-in-tube* indicam que a geometria e o posicionamento do refletor podem aumentar significativamente a fração de radiação efetivamente interceptada pelo volume reacional e, simultaneamente, atenuar regiões de baixa irradiância, contribuindo para maior uniformidade do campo sem comprometer de forma substancial a intensidade média (MARTÍN-SÓMER, 2023). Além disso, a escolha do material refletor exerce influência direta sobre o desempenho óptico do sistema. Materiais altamente refletivos e difusos, como o politetrafluoretileno, apresentam elevada eficiência na homogeneização da irradiância, além de boa relação custo-benefício, ao passo que certos materiais sofrem degradação de refletância sob exposição prolongada à radiação ultravioleta, o que reforça a necessidade de seleção criteriosa do revestimento (TSAI et al., 2019; GHOSH et al., 2020).

Por fim, os resultados obtidos sugerem a viabilidade de estratégias híbridas de iluminação, nas quais lâmpadas UV circunferenciais asseguram uma base de distribuição mais uniforme, enquanto fontes adicionais direcionais do tipo *spotlight* podem ser aplicadas a regiões de maior demanda fotoquímica, com auxílio de refletores otimizados para recuperação de perdas e controle da não-uniformidade.

4.2.5 Influência da irradiância e implicações operacionais

Os resultados da Tabela 6 e das Figuras 25–26 mostram que a conversão de OTC cresce fortemente com a irradiância média. Esta tendência é esperada para processos UVC/H₂O₂, nos quais a taxa fotocínética escala com o fluxo de fótons incidente no meio reacional, desde que este seja o fator limitante da reação.

A modelagem óptica do arranjo (i) indica que a distribuição de irradiância no reator é heterogênea e que o valor médio adotado por inspeção (60 W/m²) representa um cenário otimista. Por isso, a conversão observada neste ponto tende a superestimar o desempenho real do sistema sob a mesma lâmpada e geometria, ao passo que os cenários de irradiância mais elevados (600–3000 W/m²) ilustram a alta sensibilidade do processo à potência luminosa disponível.

Em termos práticos, fontes UVC com melhor distribuição do campo de luz e projeto óptico do fotoreator (posicionamento, múltiplas lâmpadas, materiais refletores) aumentam a fração útil de fótons e reduzem zonas sombreadas.

4.2.6 Fotólise vs. fotocatalise: potencial de sinergia

Embora a fotólise UVC/H₂O₂ seja eficaz, a literatura mostra que combinar luz com *fotocatalise* (por exemplo, TiO₂ ou outros semicondutores) pode aumentar a taxa global

e permitir operar com irradiâncias mais moderadas para atingir as mesmas conversões (PELOSATO et al., 2022; YILDIZ; CANBAZ; MIHÇIOKUR, 2024). Em diversos casos, a rota híbrida (UVC/H₂O₂ + fotocatalise) atinge degradações mais altas em menos tempo, graças à geração adicional/sustentada de espécies reativas e à melhoria do aproveitamento de fótons (PELOSATO et al., 2022).

4.2.7 Dosagem de H₂O₂: excesso, custo e efeitos de sequestro

O peróxido de hidrogênio foi empregado em excesso para assegurar a disponibilidade de oxidante durante a reação, uma prática recorrente em processos oxidativos avançados. Tal estratégia, embora contribua para o aumento da eficiência de remoção, deve ser ponderada em função de seus impactos nos custos operacionais, parâmetro considerado crucial na avaliação comparativa entre diferentes arranjos reacionais (KUMARI; KUMAR, 2023).

4.2.8 Limitações

A validação experimental foi conduzida em uma condição de operação com um único traçador passivo, o que restringe a extrapolação direta dos parâmetros calibrados para outros regimes de escoamento. O coeficiente de dispersão axial utilizado corresponde a um valor efetivo ajustado, sem mapeamento sistemático em função de variáveis geométricas e operacionais.

No caso do peróxido de hidrogênio, este foi considerado diretamente na região anular juntamente com a oxitetraciclina, abordagem adequada ao objetivo de avaliar o efeito da irradiância. Estudos futuros podem aprofundar a representação de mecanismos de transporte associados à membrana.

A modelagem da luz foi conduzida de forma independente, a fim de obter valores médios de irradiância representativos para o reator. Essa simplificação permitiu integrar os efeitos de radiação às etapas acopladas de escoamento, transporte e reação. Futuramente, um tratamento totalmente acoplado do campo de radiação com as demais variáveis pode ampliar o realismo do modelo, ainda que com maior custo computacional.

Adicionalmente, D_{ARZ} pode variar com as condições fluidodinâmicas e operacionais, tais como a velocidade média $\bar{u}$, as propriedades do fluido e perturbações na entrada; assim, a extrapolação para outros regimes deve considerar a recalibração do parâmetro ou a adoção de parametrizações em função das variáveis de escoamento.

5 Conclusão

Apresentou-se um modelo CFD de fluidodinâmica para a geometria tubo-dentro-de-tubo, com verificação de malha (refinamento/GCI) e validação por ensaios de traçador passivo, contemplando escoamento laminar, transporte escalar transiente e um termo de dispersão axial fisicamente fundamentado para o escoamento anular.

O estudo de refinamento de malha demonstrou soluções assintóticas e independentes de grade para o campo de velocidade ($GCI_{21} = 0,1025\%$; $GCI_{32} = 0,5264\%$) e pequenas incertezas de discretização para a porção convergente da concentração na saída ($GCI_{21} = 2,2637\%$; $GCI_{32} = 3,1820\%$). O modelo hidrodinâmico foi validado por medidas experimentais, conferindo confiança às predições de escoamento e mistura no anular. A validação experimental resultou em RMSE igual a 0,0706 (adimensional), MAE de 6,021% e erro absoluto máximo de 15,53%, valores compatíveis com estudos publicados de CFD em reatores e que corroboram a plausibilidade do parâmetro DARZ calibrado.

A análise óptica forneceu indicadores operacionais, como a irradiância média $\bar{I}$, que dão suporte ao projeto de reatores fotoquímicos, incluindo a definição do arranjo e da potência das lâmpadas, bem como a refletância dos materiais e as distâncias características no reator. Nessa etapa, dois arranjos distintos de lâmpadas UV-C foram modelados, permitindo estimar o campo de irradiância no reator e acoplar esses resultados à modelagem fotoquímica da fotólise UV/H₂O₂ aplicada à oxitetraciclina (OTC). As simulações indicaram que a irradiância média associada a lâmpadas UV de baixa potência em arranjo circunferencial resulta em conversões limitadas, evidenciando restrições impostas por condições reais de operação. A avaliação comparativa de intensidades luminosas entre 60 e 3000 W·m⁻² demonstrou o papel decisivo da irradiância na degradação do contaminante, com aumento da conversão de OTC de 2,8% (60 W·m⁻²) para 47,3% (1200 W·m⁻²), alcançando 97,5% em 3000 W·m⁻². Em todas as condições analisadas, o consumo de H₂O₂ permaneceu inferior a 1%, indicando excesso de oxidante.

A metodologia mostrou-se adequada para ajustes operacionais, permitindo a exploração de cenários envolvendo irradiância, vazão e condições de alimentação com baixo custo computacional e rápida iteração. Os resultados reforçam a pertinência do uso da OTC como composto-modelo para avaliação e projeto de processos oxidativos avançados, por combinar relevância ambiental, risco associado à resistência antimicrobiana e elevado desafio tecnológico de remoção, possibilitando inferências transferíveis a outros antibióticos de perfil semelhante.

Os achados evidenciam que a irradiância constitui o principal fator controlador da degradação da OTC neste sistema, enquanto a dosagem de H₂O₂ exerce papel secundário

quando presente em excesso, ressaltando a importância de estratégias de gerenciamento da luz no reator, seja por meio da escolha e do posicionamento das lâmpadas, seja pela adoção de geometrias que favoreçam a absorção de fótons. De forma mais ampla, o trabalho contribui para o entendimento dos mecanismos envolvidos na fotodegradação de contaminantes em sistemas UV/H₂O₂, fornecendo subsídios para a otimização de condições operacionais e para o desenvolvimento de processos de tratamento de água mais eficientes.

Em conjunto, os resultados demonstram que a integração entre CFD, modelagem óptica e cinética fotoquímica constitui uma abordagem robusta para a análise, o projeto e a otimização de reatores UV/H₂O₂ aplicados à remoção de contaminantes emergentes, além de fornecer base consistente para o planejamento de experimentos futuros e para a otimização de sistemas fotoquímicos em escala real.

Referências

- AKGIRAY, O.; SAATCI, A. A new look at filter backwash hydraulics. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 1, p. 65–72, 03 2001. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/285533208_A_new_look_at_filter_backwash_hydraulics/link/5be08ad5299bf1124fbe060d/download>.
- ALCOCK, R.; SWEETMAN, A.; JONES, K. Assessment of organic contaminant fate in waste water treatment plants i: Selected compounds and physicochemical properties. *Chemosphere*, v. 38, n. 10, p. 2247–2262, 1999. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653598004445>>.
- ARABPOUR, N.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Photodegradation of cotrimaxazole by clinoptilolite-supported nickel oxide. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 102, p. 431–440, 2016. ISSN 0957-5820. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582016300428>>.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T.; BAHNEMANN, D. H₂O₂/uv-c and Fe²⁺/H₂O₂/uv-c versus TiO₂/uv-a treatment for reactive dye wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v. 126, n. 10, p. 903–911, 2000. Disponível em: <<https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290733-9372%282000%29126%3A10%28903%29%29>>.
- AUERBACH, E. A.; SEYFRIED, E. E.; MCMAHON, K. D. Tetracycline resistance genes in activated sludge wastewater treatment plants. *Water Research*, v. 41, n. 5, p. 1143–1151, 2007. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406006907>>.
- BABUSKA, I.; ODEN, J. Verification and validation in computational engineering and science: basic concepts. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Elsevier BV, v. 193, n. 36–38, p. 4057–4066, set. 2004. ISSN 0045-7825. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cma.2004.03.002>>.
- BARCELO, M. P. D. *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Springer Berlin, Heidelberg, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-540-74795-6>>.
- BATT, A. L.; SNOW, D. D.; AGA, D. S. Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. *Chemosphere*, v. 64, n. 11, p. 1963–1971, 2006. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506000555>>.
- BELKACEM, S.; BOUAFIA, S.; CHABANI, M. Study of oxytetracycline degradation by means of anodic oxidation process using platinized titanium (Ti/Pt) anode and modeling by artificial neural networks. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 111, p. 170–179, 2017. ISSN 0957-5820. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582017302215>>.

BELTRÁN, F. J.; CHÁVEZ, A. M.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, M. A.; ÁLVAREZ, P. M. Kinetic modelling of UVC and UVC/H₂O₂ oxidation of an aqueous mixture of antibiotics in a completely mixed batch photoreactor. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, Springer Science and Business Media LLC, v. 31, n. 43, p. 55222–55238, set. 2024.

BELTRAN, F. J.; GONZALEZ, M.; GONZALEZ, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation. part 1. uv radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research*, v. 31, n. 10, p. 2405–2414, 1997. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497000778>>.

BEREZHKOVSKII, A. M.; DAGDUG, L.; BEZRUKOV, S. M. Note: Aris–taylor dispersion from single-particle point of view. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 137, n. 6, p. 066101, 2012. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4746027>>.

BERTHELIN, J.; HUANG, P. M.; BOLLAG, J. M.; ANDREUX, F. (Ed.). *Effect of mineral-organic-microorganism interactions on soil and freshwater environments*. New York, NY: Springer, 2012. Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4615-4683-2>>.

BIENERT, G. P.; SCHJOERRING, J. K.; JAHN, T. P. Membrane transport of hydrogen peroxide. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, v. 1758, n. 8, p. 994–1003, 2006. ISSN 0005-2736. Aquaporins. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0005273606000472>>.

BIRD WARREN E. STEWART, E. N. L. R. B. *Transport Phenomena, Revised 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006. Disponível em: <<https://www.wiley.com/en-us/Transport+Phenomena+%2C+Revised+2nd+Edition-p-9780470115398>>.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 1, n. 1, p. 13–17, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/jaots-1996-0104>>.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/pac200173040627>>.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in uk rivers: Implications for risk assessment. *Water Research*, v. 40, n. 15, p. 2885–2892, 2006. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406003101>>.

BRAMBILLA, G.; PATRIZII, M.; PAOLA, S.; BONAZZI, G.; MANTOVI, P.; BARCHI, D.; MIGLIORE, L. Oxytetracycline as environmental contaminant in arable lands. *Analytica Chimica Acta*, v. 586, n. 1, p. 326–329, 2007. ISSN 0003-2670. Papers Presented at the 5th International Symposium on Hormone and Veterinary Drug Residue Analysis. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267006021507>>.

BROWN, K. D.; KULIS, J.; THOMSON, B.; CHAPMAN, T. H.; MAWHINNEY, D. B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the rio grande in new mexico. *Science of The Total Environment*, v. 366, n. 2, p. 772–783, 2006. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969705007667>>.

CASTELLANOS, R. M.; BASSIN, J. P.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Tube-in-tube membrane reactor for heterogeneous tio₂ photocatalysis with radial addition of h₂o₂. *Chemical Engineering Journal*, v. 395, p. 124998, 2020. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894720309906>>.

CATER, S. R.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R.; SAFARZADEH-AMIRI, A. Uv/h₂o₂ treatment of methyl tert-butyl ether in contaminated waters. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 4, p. 659–662, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es9905750>>.

CELIK, I.; GHIA, U.; ROACHE, P. J.; FREITAS, C. J.; COLEMAN, H.; RAAD, P. E. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in cfd applications. *Journal of Fluids Engineering*, ASME, v. 130, n. 7, p. 078001, 2008. ISSN 0098-2202. Disponível em: <<https://doi.org/10.1115/1.2960953>>.

CHEMSRC, A. s. C.-S. E. *Methylene Blue properties PubChem*. 2022. Disponível em: <https://www.chemsrc.com/en/cas/61-73-4_405646.html>.

CHEN, Y.; XI, X.; YU, G.; CAO, Q.; WANG, B.; VINCE, F.; HONG, Y. Pharmaceutical compounds in aquatic environment in china: locally screening and environmental risk assessment. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 394–401, Jun 2015. ISSN 2095-221X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11783-014-0653-1>>.

CHENG, D.; LIU, X.; ZHAO, S.; CUI, B.; BAI, J.; LI, Z. Influence of the natural colloids on the multi-phase distributions of antibiotics in the surface water from the largest lake in north china. *Science of The Total Environment*, v. 578, p. 649–659, 2017. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716324433>>.

CHENG, D.; XIE, Y.; YU, Y.; LIU, X.; ZHAO, S.; CUI, B.; BAI, J. Occurrence and partitioning of antibiotics in the water column and bottom sediments from the intertidal zone in the bohai bay, china. *Wetlands*, v. 36, n. 1, p. 167–179, Mar 2016. ISSN 1943-6246. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13157-014-0561-y>>.

CISNEROS, J. F.; COBOS, F.; PELAEZ-SAMANIEGO, M. R.; REHMAN, U.; NOPENS, I.; ALVARADO, A. Hydrodynamic evaluation of five influent distribution systems in a cylindrical uasb reactor using cfd simulations. *Water*, MDPI AG, v. 13, n. 21, p. 3141, nov. 2021. ISSN 2073-4441. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/w13213141>>.

COMBEST, D. P.; RAMACHANDRAN, P. A.; DUDUKOVIC, M. P. On the gradient diffusion hypothesis and passive scalar transport in turbulent flows. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 50, n. 15, p. 8817–8823, Aug 2011. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ie200055s>>.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for r&d. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 83, n. 6, p. 769–776, 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.1873>>.

COMSOL. *CFD Module - Users Guide*. Comsol, 2017. Disponível em: <<https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.cfd/CFDModuleUsersGuide.pdf>>.

COMSOL. *Porous Modeling*. 2022. Disponível em: <https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.porous/porous_ug_modeling.05.4.html#1692718>.

Da Costa, A.; FANE, A.; WILEY, D. Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, v. 87, n. 1, p. 79–98, 1994. ISSN 0376-7388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376738893E0076P>>.

DABIRI, S.; SAPPL, J.; KUMAR, P.; MEISTER, M.; RAUCH, W. On the effect of the inlet configuration for anaerobic digester mixing. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Springer Science and Business Media LLC, v. 44, n. 12, p. 2455–2468, jul. 2021. ISSN 1615-7605. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00449-021-02617-4>>.

DAVIES, J.; SPIEGELMAN, G. B.; YIM, G. The world of subinhibitory antibiotic concentrations. *Current Opinion in Microbiology*, v. 9, n. 5, p. 445–453, 2006. ISSN 1369-5274. Antimicrobials/Genomics. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369527406001287>>.

DIAZ-CRUZ, M.; ALDA, M. J. L. D.; BARCELO, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 6, p. 340–351, 2003. ISSN 0165-9936. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993603006034>>.

DIERSCH, H.-J. G. *FEFLOW: Finite Element Modeling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media*. 1. ed. Springer, 2014. ISBN 9783642387388; 3642387381; 9783642387395; 364238739X. Disponível em: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-38739-5>>.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; Abdul Aziz, A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 89, n. 2, p. 95–105, 2011. ISSN 0957-5820. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582010001126>>.

EcA, L.; HOEKSTRA, M. Evaluation of numerical error estimation based on grid refinement studies with the method of the manufactured solutions. *Computers amp; Fluids*, Elsevier BV, v. 38, n. 8, p. 1580–1591, set. 2009. ISSN 0045-7930. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compfluid.2009.01.003>>.

EINSCHLAG, F. S. G.; LOPEZ, J.; CARLOS, L.; CAPPARELLI, A. L.; BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the uv/h2o2 technique. *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, v. 36, n. 18, p. 3936–3944, Sep 2002. ISSN 0013-936X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es0103039>>.

ESPINDOLA, J. C.; CRISTOVAO, R. O.; ARAUJO, S. R.; NEUPARTH, T.; SANTOS, M. M.; MONTES, R.; QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. An innovative photoreactor, fluhelek, to promote uvc/h₂O₂ photochemical reactions: Tertiary treatment of an urban wastewater. *Science of The Total Environment*, v. 667, p. 197–207, 2019. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719308435>>.

ESPINDOLA, J. C.; CRISTÓVÃO, R. O.; MAYER, D. A.; BOAVENTURA, R. A.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; VILAR, V. J. Overcoming limitations in photochemical uvc/h₂O₂ systems using a mili-photoreactor (netmix): Oxytetracycline oxidation. *Science of The Total Environment*, v. 660, p. 982–992, 2019. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719300129>>.

FERREIRA, I. V. *Fotocatalise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*. Tese (Doutorado) — Escolha de Engenharia de São Carlos, 2005. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-15032006-084739/publico/TESE.SHS.FERREIRA.16.12.2005.pdf>>.

FERREIRA, S.; VERSTRAETE, J. J.; JOLIMAITRE, E.; COCQ, D. L. le; JALLUT, C. Modelling textural and mass transfer properties for gamma-alumina catalysts using randomly generated pore networks. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Wiley, mar. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.24396>>.

FIGUEIRA, V.; SERRA, E.; MANAIA, C. M. Differential patterns of antimicrobial resistance in population subsets of escherichia coli isolated from waste- and surface waters. *Science of The Total Environment*, v. 409, n. 6, p. 1017–1023, 2011. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969710013148>>.

GAO, N. yun; DENG, Y.; ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (uv) irradiation/hydrogen peroxide (h₂O₂) treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n. 2, p. 640–645, 2009. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940801248X>>.

GHOSH, S.; HAEFNER, J.; MARTÍN-ALBO, J.; GUENETTE, R.; LI, X.; VILLALPANDO, A. A. L.; BURCH, C.; ADAMS, C.; ÁLVAREZ, V.; ARAZI, L.; ARNQUIST, I. J.; AZEVEDO, C. D. R.; BAILEY, K.; BALLESTER, F.; BENLLOCH-RODRÍGUEZ, J. M.; BORGES, F. I. G. M.; BYRNES, N.; CÁRCEL, S.; CARRIÓN, J. V.; CEBRIÁN, S.; CHURCH, E.; CONDE, C. A. N.; CONTRERAS, T.; DÍAZ, G.; DÍAZ, J.; DIESBURG, M.; ESCADA, J.; ESTEVE, R.; FELKAI, R.; FERNANDES, A. F. M.; FERNANDES, L. M. P.; FERRARIO, P.; FERREIRA, A. L.; FREITAS, E. D. C.; GOLDSCHMIDT, A.; GÓMEZ-CADENAS, J. J.; GONZÁLEZ-DÍAZ, D.; GUTIÉRREZ, R. M.; HAFIDI, K.; HAUPTMAN, J.; HENRIQUES, C. A. O.; MORATA, J. A. H.; HERRERO, P.; HERRERO, V.; IFERGAN, Y.; JONES, B. J. P.; KEKIC, M.; LABARGA, L.; LAING, A.; LEBRUN, P.; LÓPEZ-MARCH, N.; LOSADA, M.; MANO, R. D. P.; MARTÍNEZ, A.; MARTÍNEZ-VARA, M.; MARTÍNEZ-LEMA, G.; MCDONALD, A. D.; MONRABAL, F.; MONTEIRO, C. M. B.; MORA, F. J.; VIDAL, J. M.; NOVELLA, P.; NYGREN, D. R.; PALMEIRO, B.; PARA, A.; PÉREZ, J.; QUEROL, M.; REDWINE, A.; RENNER, J.; REPOND, J.; RIORDAN, S.; RIPOLL, L.; GARCÍA, Y. R.; RODRÍGUEZ, J.; ROGERS, L.; ROMEO, B.; ROMO-LUQUE, C.; SANTOS, F. P.; SANTOS, J. M. F. d.; SIMÓN, A.; SOREL, M.; STIEGLER,

T.; TOLEDO, J. F.; TORRENT, J.; USÓN, A.; VELOSO, J. F. C. A.; WEBB, R.; WEISS-BABAI, R.; WHITE, J. T.; WOODRUFF, K.; YAHLALI, N. Dependence of polytetrafluoroethylene reflectance on thickness at visible and ultraviolet wavelengths in air. 2020.

GIANNAKIS, S.; ALEJANDRO, F.; GRANDJEAN, D.; MAGNET, A.; FELIPPE, L.; PULGARIN, C. Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. *Water Research*, v. 84, p. 295–306, 2015. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415301329>>.

GUO, Q.; ZHOU, C.; MA, Z.; YANG, X. Fundamentals of tio2 photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Advanced Materials*, v. 31, n. 50, p. 1901997, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201901997>>.

HAYNES DAVID R. LIDE, T. J. B. W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 95th Edition*. [s.n.], 2014. ISBN 13: 978-1-4822-0868-9. Disponível em: <<https://www.amazon.com.br/CRC-Handbook-Chemistry-Physics-Ready-Reference/dp/1482208679>>.

HE, X.; MEZYK, S. P.; MICHAEL, I.; FATTA-KASSINOS, D.; DIONYSIOU, D. D. Degradation kinetics and mechanism of b-lactam antibiotics by the activation of h2o2 and na2s2o8 under uv-254nm irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 279, p. 375–383, 2014. ISSN 0304-3894. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414005639>>.

HENDERSON, M. A. A surface science perspective on tio2 photocatalysis. *Surface Science Reports*, v. 66, n. 6, p. 185–297, 2011. ISSN 0167-5729. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000100>>.

HIRAKAWA, T.; NOSAKA, Y. Properties of o2•- and oh• formed in tio2 aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of h2o2 and some ions. *Langmuir*, v. 18, n. 8, p. 3247–3254, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/la015685a>>.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K.-L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of The Total Environment*, v. 225, n. 1, p. 109–118, 1999. ISSN 0048-9697. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969798003374>>.

ISLAM, M.; SARKAR, M. K. Market demand and production capacity expansion of hydrogen peroxide in bangladesh. *American Journal of Applied Sciences*, v. 10, p. 517–528, 05 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/318207138_Market_Demand_and_Production_Capacity_Expansion_of_Hydrogen_Peroxide_in_Bangladesh/link/595c999d0f7e9bf415b5c9dd/download>.

ISMAIL, O.; ADEWOYE, G. Analyses and modeling of laminar flow in pipes using numerical approach. *Journal of Software Engineering and Applications*, v. 05, 01 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/267407491_Analyses_and_Modeling_of_Laminar_Flow_in_Pipes_Using_Numerical_Approach>.

JACOBSEN, A. M.; HALLING-SORENSEN, B.; INGERSLEV, F.; STEEN. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics

from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1038, n. 1, p. 157–170, 2004. ISSN 0021-9673. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196730400473X>>.

JARQUE, S.; MASNER, P.; KLÁNOVÁ, J.; PROKEŠ, R.; BLÁHA, L. Bioluminescent vibrio fischeri assays in the assessment of seasonal and spatial patterns in toxicity of contaminated river sediments. *Frontiers in Microbiology*, v. 7, 2016. ISSN 1664-302X. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2016.01738>>.

JELIC, A.; GROS, M.; GINEBREDÁ, A.; CESPEDES-SANCHEZ, R.; VENTURA, F.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 3, p. 1165–1176, 2011. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410007724>>.

JIA, L.; JIN, Y.; LI, J.; WEI, Z.; CHEN, M.; MA, J. Study on high-efficiency photocatalytic degradation of oxytetracycline based on a spiral microchannel reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 61, n. 1, p. 554–565, Jan 2022. ISSN 0888-5885. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c03495>>.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2008. ISSN 1470-160X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1470160X07000647>>.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009. ISSN 0160-4120. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008001268>>.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in u.s. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002. PMID: 11944670. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es011055j>>.

KUMARI, P.; KUMAR, A. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, Elsevier BV, n. 100122, p. 100122, maio 2023.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – a review – part i. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508015105>>.

KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – a review – part ii. *Chemosphere*, v. 75, n. 4, p. 435–441, 2009. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508015099>>.

KWAŚNIEWSKI, L. Application of grid convergence index in fe computation. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, v. 61, n. No 1, p. 123–128, 2013. Disponível em: <http://journals.pan.pl/Content/83676/PDF/paper_10.pdf>.

LI, K.; YEDILER, A.; YANG, M.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; WONG, M. H. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere*, v. 72, n. 3, p. 473–478, 2008. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508001719>>.

LIMA, S. V. D. M. *SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO ESCOAMENTO REATIVO NO REATOR FLUHELIK: INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA OXITETRACICLINA*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 7 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/219244/PENQ0882-D.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>>.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on tio₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr00035a013>>.

LITTER, M. I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: _____. *Environmental Photochemistry Part II*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p. 325–366. ISBN 978-3-540-31494-3. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/b138188>>.

LIU, Y.; HE, X.; FU, Y.; DIONYSIOU, D. D. Degradation kinetics and mechanism of oxytetracycline by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1317–1327, 2016. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715012917>>.

LODDO, V.; BELLARDITA, M.; CAMERA-RODA, G.; PARRINO, F.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalysis. In: _____. [s.n.], 2018. p. 1–43. ISBN 9780128135495. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/325936149_Heterogeneous_Photocatalysis/link/5caf43b6a6fdcc1d498c7d81/download>.

LUPO, A.; COYNE, S.; BERENDONK, T. Origin and evolution of antibiotic resistance: The common mechanisms of emergence and spread in water bodies. *Frontiers in Microbiology*, v. 3, 2012. ISSN 1664-302X. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmicb.2012.00018>>.

MAIA, B. M. D. D. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 651-666, 2007, *Quim. Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, Feb 2007. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/KCQTsDVJXckXnHh7dTVyxnn/?format=pdf&lang=pt>>.

MARTÍN-SÓMER. Reflector design for the optimization of photoactivated processes in tubular reactors for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 6, p. 110470, 2023.

MARTINEZ-CARBALLO, E.; GONZALEZ-BARREIRO, C.; SCHARF, S.; GANS, O. Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in austria. *Environmental Pollution*, v. 148, n. 2, p. 570–579, 2007. ISSN 0269-7491. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749106006816>>.

MARTINEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*, v. 157, n. 11, p. 2893–2902, 2009. ISSN

0269-7491. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749109002942>>.

MATSUOKA, M.; KITANO, M.; TAKEUCHI, M.; TSUJIMARU, K.; ANPO, M.; THOMAS, J. M. Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, v. 122, n. 1, p. 51–61, 2007. ISSN 0920-5861. Materials, Applications and Processes in Photocatalysis. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107000570>>.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – a critical review. *Water Research*, v. 139, p. 118–131, 2018. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135418302380>>.

MOMPELAT, S.; BOT, B. L.; THOMAS, O. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, v. 35, n. 5, p. 803–814, 2009. ISSN 0160-4120. Pharmaceutical products in the environment: trends toward lowering presence and impact. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008002225>>.

MOREAU, M.; RAIMONDI, N. D. M.; SAUZE, N. L.; GOURDON, C.; CABASSUD, M. A new numerical method for axial dispersion characterization in microreactors. *Chemical Engineering Science*, Elsevier BV, v. 168, p. 178–188, ago. 2017. ISSN 0009-2509. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.040>>.

NIELD, D. A.; BEJAN, A. *Convection in Porous Media Third Edition*. [s.n.], 2006. ISBN 978-0387-29096-6. Disponível em: <<https://www.amazon.com/Convection-Porous-Media-Adrian-Hardcover/dp/B011MEWNI4>>.

NURUZZAMAN, M.; ANWAR, A. F.; SARUKKALIGE, R. Computational fluid dynamics modeling of floating treatment wetland retrofitted stormwater pond: Investigation on design configurations. *Journal of Environmental Management*, Elsevier BV, v. 337, p. 117746, jul. 2023. ISSN 0301-4797. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117746>>.

OBERKAMPF, W. L.; ROY, C. J. *Modeling and computational simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 83–144 p.

OLIVEIRA, G. X. de; LIRA, J. O. d. B.; RIELLA, H. G.; SOARES, C.; PADOIN, N. Modeling and simulation of reaction environment in photoredox catalysis: A critical review. *Frontiers in Chemical Engineering*, v. 3, 2022. ISSN 2673-2718. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fceng.2021.788653>>.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environment International*, v. 32, n. 2, p. 265–268, 2006. ISSN 0160-4120. Marine Pollution and Ecotoxicology. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412005001959>>.

PASTORINO, P.; GINEBRED, A. Contaminants of emerging concern (cecs): Occurrence and fate in aquatic ecosystems. *International journal of environmental research and*

public health, MDPI, v. 18, n. 24, p. 13401, Dec 2021. ISSN 1660-4601. 34949009[pmid]. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34949009>>.

PELOSATO, R.; BOLOGNINO, I.; FONTANA, F.; SORA, I. N. Applications of heterogeneous photocatalysis to the degradation of oxytetracycline in water: A review. *Molecules*, MDPI AG, v. 27, n. 9, p. 2743, abr. 2022.

PENG, J.; YU, B.; YAN, S.; XIE, L. Cfd modeling and simulation of the axial dispersion characteristics of a fixed-bed reactor. *ACS Omega*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 30, p. 26455–26464, jul. 2022. ISSN 2470-1343. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.2c02417>>.

PEREIRA, J. H.; VILAR, V. J.; BORGES, M. T.; GONZÁLEZ, O.; ESPLUGAS, S.; BOAVENTURA, R. A. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using tio2 under natural and simulated solar radiation. *Solar Energy*, v. 85, n. 11, p. 2732–2740, 2011. ISSN 0038-092X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X11002854>>.

PERES, J. C. G.; SILVIO, U. de; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; JR., A. dos S. V. Study of an annular photoreactor with tangential inlet and outlet: I. fluid dynamics. Wiley, v. 38, n. 2, p. 311–318, jan. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ceat.201400186>>.

PHAM, V. L.; KIM, D.-G.; KO, S.-O. Cu@fe3o4 core-shell nanoparticle-catalyzed oxidative degradation of the antibiotic oxytetracycline in pre-treated landfill leachate. *Chemosphere*, v. 191, p. 639–650, 2018. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517316752>>.

PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Mass spectrometry in wastewater-based epidemiology for the determination of small and large molecules as biomarkers of exposure: Toward a global view of environment and human health under the covid-19 outbreak. *ACS Omega*, American Chemical Society, v. 6, n. 46, p. 30865–30872, Nov 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04362>>.

PUBCHEM, N. L. o. M. *Oxytetracycline properties PubChem*. 2022. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/54675779>>.

PUNDIR, A. S.; SINGH, K.; SINGHAL, V.; PANDEY, M.; GUPTA, G.; ROHAAN, M.; RAJORIYA, S.; TYAGI, G. Rtd modeling of a non-ideal coiled-tube reactor through experimental investigation for pulse input using methylene blue dye. *Journal of Environmental Treatment Techniques*, v. 8, p. 1220–1231, 2020. Disponível em: <[https://doi.org/10.47277/JETT/8\(3\)1231](https://doi.org/10.47277/JETT/8(3)1231)>.

RAMADE, A. M. *DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO PELA TÉCNICA SPIN COATING*. Dissertação (Mestrado) — Universidade do estado de Santa Catarina, UDESC, 1 2022. Disponível em: <https://www.udesc.br/arquivos/cct/id_cpmenu/7425/Disserta___o_Alice_16492773990662_7425.pdf>.

RIZZO, L.; MANAIA, C.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; PLOY, M.; MICHAEL, I.; FATTA-KASSINOS, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review. *Science*

of *The Total Environment*, v. 447, p. 345–360, 2013. ISSN 0048-9697. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713000429>.

RODRÍGUEZ-DORADO, R.; CARRO, A. M.; CHIANELLA, I.; KARIM, K.; CONCHEIRO, A.; LORENZO, R. A.; PILETSKY, S.; ALVAREZ-LORENZO, C. Oxytetracycline recovery from aqueous media using computationally designed molecularly imprinted polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 408, n. 24, p. 6845–6856, ago. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9811-6>.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (vas) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, n. 5, p. 725–759, 2006. ISSN 0045-6535. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653506003213>.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. *Separation process principles with applications using process simulators*. 3. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2010. Disponível em: <https://www.amazon.com.br/Separation-Process-Principles-Applications-Simulators/dp/1119239591>.

SHAH, N. S.; HE, X.; KHAN, H. M.; KHAN, J. A.; O'SHEA, K. E.; BOCCELLI, D. L.; DIONYSIOU, D. D. Efficient removal of endosulfan from aqueous solution by uv-c/peroxides: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 584–592, 2013. ISSN 0304-3894. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413007474>.

SILVA, M. F. da; TIAGO, I.; VERÍSSIMO, A.; BOAVENTURA, R. A. R.; NUNES, O. C.; MANAIA, C. M. Antibiotic resistance of enterococci and related bacteria in an urban wastewater treatment plant. *FEMS Microbiology Ecology*, v. 55, n. 2, p. 322–329, 02 2006. ISSN 0168-6496. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2005.00032.x>.

SOZZI, D. A.; TAGHIPOUR, F. Uv reactor performance modeling by eulerian and lagrangian methods. *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, v. 40, n. 5, p. 1609–1615, Mar 2006. ISSN 0013-936X. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es051006x>.

STARLING, M. C. V.; AMORIM, C. C.; LEAO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in brazil. *Journal of Hazardous Materials*, v. 372, p. 17–36, 2019. ISSN 0304-3894. SI: Photocatalysis:Future Trend. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418302759>.

STEFAN, M. *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*. IWA publishing, London, 2018. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=e208DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Advanced+Oxidation+Processes+for+Water+Treatment:+Fundamentals+and+Applications&ots=tfGVjUfjny&sig=UYF0BnoOrEOqRW8G8zG_6jw2MjA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false.

TALVY, S.; COCKX, A.; LINÉ, A. Modeling hydrodynamics of gas–liquid airlift reactor. *AIChE Journal*, Wiley, v. 53, n. 2, p. 335–353, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.11078>.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H.-J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT, N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 17, p. 3855 – 3863, 2002. Cited by: 1063. Disponível em: <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0036713590&doi=10.1021%2fes015757k&partnerID=40&md5=040baa2ca9c4d4c3b0fdcef5bf563b47>.

THOMSON, C. G.; LEE, A.-L.; VILELA, F. Heterogeneous photocatalysis in flow chemical reactors. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, v. 16, p. 1495–1549, 2020. ISSN 1860-5397. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7323633/>.

TSAI, B. K.; COOKSEY, C. C.; ALLEN, D. W.; WHITE, C. C.; BYRD, E.; JACOBS, D. Exposure study on UV-induced degradation of PTFE and ceramic optical diffusers. *Appl. Opt.*, Optica Publishing Group, v. 58, n. 5, p. 1215–1222, fev. 2019.

VAFAI, K. *Handbook of Porous Media Second Edition*. [s.n.], 2005. ISBN 978-0-8247-2747-5. Disponível em: <https://www.amazon.com.br/Handbook-Porous-Media-Second-Kambiz/dp/0824727479>.

VERSTEEG, W. M. H. K. *An introduction to computational fluid dynamics 2nd Edition*. Pearson Education Limited, Harlow England, 2007. Disponível em: <https://www.lehmanns.de/shop/technik/7038610-9780131274983-an-introduction-to-computational-fluid-dynamics>.

VILAR, V. J.; ALFONSO-MUNIOZGUREN, P.; MONTEIRO, J. P.; LEE, J.; MIRANDA, S. M.; BOAVENTURA, R. A. Tube-in-tube membrane microreactor for photochemical uvc/h₂O₂ processes: A proof of concept. *Chemical Engineering Journal*, v. 379, p. 122341, 2020. ISSN 1385-8947. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719317449>.

WATKINSON, A.; MURBY, E.; COSTANZO, S. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, v. 41, n. 18, p. 4164–4176, 2007. ISSN 0043-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407002539>.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, v.1, n. 2, p. 264–270, 1955. Disponível em: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690010222>.

WU, D.; HUANG, Z.; YANG, K.; GRAHAM, D.; XIE, B. Relationships between antibiotics and antibiotic resistance gene levels in municipal solid waste leachates in shanghai, china. *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, v. 49, n. 7, p. 4122–4128, Apr 2015. ISSN 0013-936X. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es506081z>.

XU, Y.; GUO, C.; LUO, Y.; LV, J.; ZHANG, Y.; LIN, H.; WANG, L.; XU, J. Occurrence and distribution of antibiotics, antibiotic resistance genes in the urban rivers in beijing, china. *Environmental Pollution*, v. 213, p. 833–840, 2016. ISSN 0269-7491. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116302354>.

YAMINI, S. M.; SHAMLOO, H.; GHAFARI, S. H. Investigation of the turbulent schmidt number effects on numerical modelling of vortex-type stormwater retention ponds. In:

Proceedings of 2nd the International Conference on Civil Engineering Fundamentals and Applications (ICCEFA'21). Avestia Publishing, 2021. (ICCEFA'21). ISSN 2563-528X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.11159/iccefa21.116>.

YANG, S.; CARLSON, K. Evolution of antibiotic occurrence in a river through pristine, urban and agricultural landscapes. *Water Research*, v. 37, n. 19, p. 4645–4656, 2003. ISSN 0043-1354. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403003993>.

YANG, Y.; PIGNATELLO, J. J.; MA, J.; MITCH, W. A. Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (aops). *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, v. 48, n. 4, p. 2344–2351, Feb 2014. ISSN 0013-936X. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es404118q>.

YILDIZ, S.; CANBAZ, G. T.; MIHÇIOKUR, H. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using ZnO catalyst. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, Wiley, v. 43, n. 4, jul. 2024.

YUAN, F.; HU, C.; HU, X.; WEI, D.; CHEN, Y.; QU, J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in uv and uv/h₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 2, p. 1256–1263, 2011. ISSN 0304-3894. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410013282>.

ZALAZAR, C. S.; LOVATO, M. E.; LABAS, M. D.; BRANDI, R. J.; CASSANO, A. E. Intrinsic kinetics of the oxidative reaction of dichloroacetic acid employing hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 21, p. 5840–5853, 2007. ISSN 0009-2509. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907004861>.

ZHANG, X.-X.; ZHANG, T.; ZHANG, M.; FANG, H. H. P.; CHENG, S.-P. Characterization and quantification of class 1 integrons and associated gene cassettes in sewage treatment plants. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 82, n. 6, p. 1169–1177, Apr 2009. ISSN 1432-0614. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1886-y>.