



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EVANDRO BALESTRIN

**PROJETO DE REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO
DE POLUENTES HÍDRICOS ASSISTIDO POR CFD E
EXPERIMENTAÇÃO**

FLORIANÓPOLIS

2021

EVANDRO BALESTRIN

**PROJETO DE REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO
DE POLUENTES HÍDRICOS ASSISTIDO POR CFD E
EXPERIMENTAÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Coorientador: Prof. Dr. Adriano da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli U. de Souza

FLORIANÓPOLIS

2021

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

Balestrin, Evandro

Projeto de reator fotocatalítico para degradação de poluentes hídricos assistido por CFD e experimentação / Evandro Balestrin ; orientador, José Alexandre Borges Valle, coorientador, Adriano da Silva, coorientadora, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, 2021.

185 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Degradação de poluentes . 3. Reator fotocatalítico . 4. Fluidodinâmica computacional . 5. Otimização. I. Valle, José Alexandre Borges. II. Silva, Adriano da. III. Souza, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Evandro Balestrin

**Projeto de reator fotocatalítico para degradação de poluentes hídricos assistido por CFD
e experimentação**

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

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Natan Padoin
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Henry França Meier
Universidade Regional de Blumenau

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

Profª. Dra. Débora de Oliveira
Coordenadora

Prof. Dr José Alexandre Borges Valle
Orientador

Florianópolis, 28 de abril de 2021

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Dionisio Balestrin e Eleda Ana Balestrin*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle, a minha coorientadora Profª. Dra. Selene M. A. Guelli de Ulson de Souza e ao meu coorientador Prof. Dr. Adriano da Silva, pela disponibilização da estrutura dos laboratórios e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao professor Adriano da Silva, que esteve mais próximo durante toda essa caminhada, colaborando com recorrentes discussões sobre o tema, no processo de desenvolvimento da unidade experimental e por sempre estar em prontidão para que nada faltasse.

Agradeço a Dra. Alexandra Valério pelas discussões sobre o trabalho e por ajudar na aquisição de alguns dos equipamentos utilizados na unidade experimental.

Agradeço a Profª. Dra. Rita de Cássia Siqueira Curto Valle pelas discussões referentes aos dados do planejamento estatístico realizado na otimização do reator.

Agradeço ao Dr. Sergio Yesid Gómez Gonzalez, ao Dr. Natan Padoin e ao Dr. Jader Riso Barbosa Junior, pelas colaborações realizadas na etapa de qualificação do trabalho.

Agradeço a todos os colegas do grupo de pesquisa Labsin/Labmassa que estiveram presente durante toda essa jornada. Em especial a Dra. Aline Mara Novack, pelas discussões relacionadas aos experimentos fotocatalíticos. Também agradeço ao aluno de iniciação científica Lucas Degang que colaborou com a parte experimental do trabalho e ao aluno de iniciação científica Laílson Brito dos Santos Filho, que colaborou na configuração do *cluster*, viabilizando a utilização de malhas mais robustas nas simulações numéricas.

Agradeço ao grupo de pesquisa LCP, que várias vezes me socorreram quando necessitei de algum material. Em especial ao meu amigo Diego Wanke, que sempre esteve disposto a me ajudar em todos os momentos que necessitei.

Agradeço ao grupo de pesquisa Labsem, por ter disponibilizado a bomba e o variac utilizados na unidade experimental. Em especial ao Dr. Guilherme Zin, que foi quem viabilizou o empréstimo dos equipamentos.

Agradeço ao Luciano de Oliveira e ao Arthur Cordeiro por realizarem as análises de MEVE/FEG e TEM, respectivamente e ao laboratório central de microscopia eletrônica (LCME) por disponibilizar a estrutura.

Agradeço ao Jairo Bez Fontana, por realizar as análises de ICP e ao laboratório de espectrometria atômica da UFSC, por disponibilizar o equipamento.

Agradeço ao grupo de pesquisa LFC/LVV da Universidade Regional de Blumenau onde desenvolvi o mestrado, que foi o grupo responsável pela minha formação como pesquisador na área de modelagem e simulação de processos. Agradeço em especial a amiga Nadine Zandoná Rafagnim e ao amigo Diego Nei Venturi, que sempre estiveram dispostos a me ajudar e discutir os problemas que tangem a parcela numérica.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro e ao laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC pelos serviços prestados.

Agradeço a minha família, aos meus pais Eleda Ana Balestrin e Dionisio Balestrin, aos meus irmãos Eduardo Balestrin e Eder Balestrin, as minhas cunhadas Mirian R. Balestrin e Patrícia W. G. Balestrin e aos meus sobrinhos Heloísa Balestrin e Felipe Benjamin Balestrin, pelo amor e carinho.

Por fim, agradeço a Deus por me escutar e me acompanhar todos os dias da minha vida.

**A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.**

Arthur Schopenhauer

RESUMO

Há décadas a demanda de recursos hídricos tem aumentado devido à expansão populacional e industrial. Juntamente com essa demanda, ocorreu o aumento de contaminantes em águas superficiais e subterrâneas. Dentre esses poluentes, aqueles encontrados em baixas concentrações, e, portanto, emergentes, vêm ganhando foco nas últimas décadas. Isso ocorre por que não existe uma legislação referente à toxicidade desses compostos e a eficiência de remoção por tratamentos convencionais é baixa. O ácido salicílico é um poluente emergente em ascensão, uma vez que é aplicado em produtos de cuidados pessoais e é um metabólito da aspirina. Desta forma, tratamentos alternativos vêm ganhando força no combate aos poluentes emergentes, a exemplo da fotocatalise heterogênea com catalisador imobilizado. Dentro desse contexto, esse trabalho realiza um estudo do processo fotocatalítico com catalisador imobilizado assistido por CFD e experimentação a fim de melhorar a eficiência dos reatores fotocatalíticos na degradação de poluentes hídricos. Para esse estudo foi realizada uma validação prévia dos modelos matemáticos do processo fotocatalítico (equações de Navier-Stokes, equações de transferência de radiação e equações de transferência de massa da espécie química com reação) com dados da literatura. Com intuito de melhorar a capacidade de predição do modelo matemático do processo fotocatalítico, avaliou-se a sensibilidade do número de Schmidt turbulento para sistemas com diferentes resistências à transferência de massa externa utilizando os modelos de turbulência $k-\epsilon$ padrão, AKN e RSM. Em seguida, realizou-se a montagem de uma unidade experimental com um reator fotocatalítico diferencial projetado de forma assistida por CFD. A unidade foi desenvolvida para gerar dados experimentais a fim de validar os modelos matemáticos e obter a cinética intrínseca de degradação fotocatalítica do ácido salicílico em fase líquida utilizando TiO_2 imobilizado. Antes de realizar a cinética, verificou-se a capacidade do processo fotocatalítico em mineralizar o ácido salicílico, avaliou-se um método de imobilização com boa eficiência de degradação e baixa lixiviação e verificou-se os efeitos da concentração inicial de poluente e da vazão de escoamento frente a eficiência de degradação. O modelo cinético obtido foi utilizado como condição de contorno de parede nas simulações de CFD com intuito de otimizar um reator anular com labirinto por meio de um planejamento estatístico Box Behnken e do método função desejabilidade. Os resultados

referentes às validações dos modelos matemáticos laminar e turbulento do processo fotocatalítico fundamentados em dados da literatura mostraram que os mesmos são capazes de prever os fenômenos de transferência de quantidade de momento, de transferência de massa da espécie química e de transferência da radiação. Com base no estudo de sensibilidade do número de Schmidt turbulento, verificou-se que esse tem um efeito significativo na predição em sistemas com alta limitação à transferência de massa e que o mesmo tem sensibilidade diferente dependendo do modelo de turbulência utilizado. Entre os modelos de turbulência, observou-se que o modelo AKN com Sc_t igual a 0,8 forneceu a melhor resposta na predição da transferência de massa nos processos fotocatalíticos com alta limitação a transferência de massa. No entanto, o modelo k- ϵ padrão com Sc_t igual a 0,2 pode ser uma alternativa para simular casos complexos, uma vez que esse modelo apresentou menor custo computacional e maior estabilidade numérica em relação aos demais. Dos experimentos de imobilização, observou-se que o método de imobilização denominado calcinação foi o mais adequado para utilização nos experimentos de degradação do ácido salicílico, uma vez que teve boa eficiência e baixa lixiviação do catalisador. Ainda fundamentado nos experimentos de bancada, concluiu-se que o processo fotocatalítico com TiO_2 imobilizado e luz UVC é capaz de realizar não só a degradação, mas também a mineralização do ácido salicílico e que esse processo segue uma cinética de primeira ordem, tanto em relação à concentração quanto em relação à intensidade de luz. Por fim, concluiu-se que a combinação de ferramentas estatísticas e de fluidodinâmica computacional pode ser uma boa alternativa para realização de projetos e otimizações de reatores fotocatalíticos, uma vez que o reator fotocatalítico anular otimizado neste trabalho apresentou um tempo de degradação e um valor energético operacional 53% inferior do que os valores de tempo e energia de um reator anular convencional.

Palavras-chaves: Poluentes emergentes, Fotocatálise, Cinética, Otimização, Fluidodinâmica computacional, Número de Schmidt turbulento.

ABSTRACT

For decades, the demand for water resources has increased due to population and industrial expansion. Along with this demand, there was an increase in contaminants in surface and groundwater. Among these pollutants, those found in low concentrations, and therefore emerging, have been gaining focus in recent decades. This focus is due to the fact that there is no legislation on the toxicity of these compounds and the removal efficiency by conventional treatments is low. Salicylic acid is an emerging pollutant on the rise, as it is applied in personal care products and it is a metabolite of aspirin. Thus, alternative treatments are gaining power in the fight against emerging pollutants, such as heterogeneous photocatalysis with immobilized catalyst. Within this context, this work carries out a study of the photocatalytic process with immobilized catalyst assisted by CFD and experiments in order to improve the efficiency of photocatalytic reactors in the degradation of water pollutants. For this study, a previous validation of the mathematical models of the photocatalytic process (Navier-Stokes equations, radiation transfer equations and chemical transfer mass equations with reaction) was performed with data from the literature. In order to improve the predictive capacity of the mathematical model of the photocatalytic process, the sensitivity of the turbulent Schmidt number for systems with different resistance to external mass transfer was evaluated using the standard k - ϵ , AKN and RSM turbulence models. Then, an experimental unit was assembled with a differential photocatalytic reactor designed in a CFD-assisted manner. The unit was developed to generate experimental data to validate the mathematical models and obtain the intrinsic kinetics of photocatalytic degradation of salicylic acid in liquid phase using immobilized TiO_2 . Before performing the kinetics, the capacity of the photocatalytic process to mineralize salicylic acid was verified. Also, the immobilization method, the initial pollutant concentration and the flow rate of the process were verified with aim of obtain a good degradation efficiency and low leaching. The kinetic model obtained was used as a wall boundary condition in CFD simulations in order to optimize an annular reactor with labyrinth through Box Behnken statistical planning and the desirability function method. The results from the validations of the laminar and turbulent mathematical models of the photocatalytic process based on data from the literature showed that they are capable of predicting the phenomena of momentum quantity transfer,

chemical mass transfer and radiation transfer. Based on the sensitivity study of the turbulent Schmidt number, it was found that this has a significant effect on the prediction in systems with high limitation to mass transfer and that it has different sensitivity depending on the turbulence model selected. Among the turbulence models, it was observed that the AKN model with Sc_t equal to 0.8 provided the best response in the prediction of mass transfer in photocatalytic processes with high limitation to mass transfer. However, the standard k- ϵ model with Sc_t equal to 0.2 can be an alternative to simulate complex cases, since this model presented lower computational cost and greater numerical stability in relation to the others. From the immobilization experiments, it was observed that the immobilization method called calcination was the most suitable for use in degradation experiments of salicylic acid, since it had good efficiency and low leaching of the catalyst. Still based on bench experiments, it was concluded that the photocatalytic process with immobilized TiO_2 and UVC light is capable of performing not only the degradation, but also the mineralization of salicylic acid and that this process follows a first order kinetics, both in relation to concentration as to light intensity. Finally, it was concluded that the combination of statistical tools and computational fluid dynamics can be a good alternative to perform projects and optimizations of photocatalytic reactors, since the annular photocatalytic reactor optimized in this work presented a degradation time and an energy value operational 53% lower than the time and energy values of a conventional annular reactor.

Keywords: Emerging pollutants, Photocatalysis, Kinetics, Optimization, Computational fluid dynamics, Turbulent Schmidt number.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Sistemas típicos dos processos oxidativos avançados.	49
Tabela 3.1: Sistema de equações do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ padrão e AKN.	72
Tabela 3.2: Sistema de equações do modelo de turbulência RSM.	74
Tabela 3.3: Principais condições de contorno das simulações do processo fotocatalítico.	77
Tabela 4.1: Performance do tempo de simulação para cada modelo de turbulência.	103
Tabela 4.2: Planejamento experimental Box-Behnken da otimização do reator.	162
Tabela 4.3: Planejamento experimental Box-Behnken da otimização do reator anular.	166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama mostrando a estrutura do capítulo dos estudos de caso.....	42
Figura 2.1: Histórico de publicações dos últimos 20 anos referente à palavra-chave “Poluentes emergentes”.....	46
Figura 2.2: Fontes e caminhos percorridos pelos FPCPs.....	48
Figura 2.3: Mecanismo simplificado da foto-ativação de um catalisador semicondutor.....	50
Figura 2.4: Dependência da intensidade de luz com a velocidade da reação fotocatalítica.....	55
Figura 2.5: Reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado.....	59
Figura 2.6: Número de publicações disponibilizadas pelo SCOPUS referente às palavras-chave poluentes emergentes (PE), fotocatalise (FC) e CFD nas últimas duas décadas.....	60
Figura 3.1: Ilustração de geometria de um reator anular tipo U para demonstrar as condições de contorno aplicadas em simulações de processos fotocatalíticos.....	77
Figura 3.2: Esquema simplificado do sistema de um reator batelada com recirculação.....	81
Figura 4.1: Diagrama mostrando os estudos de caso realizados idem Figura 1.1.....	86
Figura 4.2: a) Geometria do reator; b) Malha numérica.....	87
Figura 4.3: a) Posição das medidas experimentais; b) Comparação de dados experimentais com resultados numéricos para diferentes número de divisão angular (Div).....	88
Figura 4.4: Intensidade de luz na seção radial do reator para distintos valores de “Div”.....	89
Figura 4.5: a) Mapa de cores da intensidade de luz no plano XY na posição central do reator; b) Comparação dos resultados numéricos com os dados experimentais para cada um dos pontos de medida.....	90
Figura 4.6: Geometria de reator fotocatalítico anular com entrada axial e configuração tipo L: (a) detalhes do reator, (b) unidade experimental de bancada e (c) dimensão do reator fotocatalítico.....	91
Figura 4.7: Comparação do k_{app} estimado e calculado mostrando a limitação dos modelos de turbulência em prever sistemas com alta limitação a transferência de massa (E_{ex} baixos)...	93
Figura 4.8: Teste de malha utilizando o modelo de turbulência k- ϵ padrão em um sistema com $E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$ e ilustração da malha numérica do reator anular do tipo L de 1,4 milhões de elementos utilizada nas simulações.....	95

Figura 4.9: Erro numérico da predição do k_{app} em função do Sc_t e E_{ex} para os modelos de turbulência: a) AKN, b) RSM, c) $k-\epsilon$. Comparação do erro de predição do k_{app} utilizando o Sc_t padrão e o melhor Sc_t para distintos E_{ex} e modelos de turbulência: d) AKN, e) RSM, f) $k-\epsilon$.	97
Figura 4.10: Campos escalares locais da simulação de degradação de H_2O_2 no reator anular tipo L utilizando os modelos de turbulência RSM ($Sc_t=0,7$) e $k-\epsilon$ padrão ($Sc_t=0,7$ e $Sc_t=0,2$): a) campo de velocidade, b) campo de viscosidade turbulenta e c) perfis de concentração.	99
Figura 4.11: Comparação do erro de predição do k_{app} entre os modelos de turbulência para o fator efetividade de: a) $E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$; b) $E_{ex} = 0,25$; c) $E_{ex} = 0,53$; d) $E_{ex} = 0,77$; e) $E_{ex} = 0,93$. f) apresenta as predições do k_{app} utilizando o Sc_t com menor erro para cada E_{ex} .	101
Figura 4.12: Comparação dos valores de k_{app} estimados por CFD e calculados com base em dados experimentais para 3 modelos de turbulência utilizando: a) Sc_t padrão e b) Sc_t ideal.	102
Figura 4.13: Comparação entre os valores de k_{app} obtidos experimentalmente, calculados e estimados por CFD utilizando os modelos de turbulência com o Sc_t : a) padrão e b) ideal. ..	106
Figura 4.14: Mapa de cores dos resultados de CFD: a) campo de velocidade e b) campo de concentração de H_2O_2 .	107
Figura 4.15: Geometria do reator fotocatalítico anular com configuração tipo U.	109
Figura 4.16: Comparação da k_{app} experimental e resultados numéricos para um reator fotocatalítico anular com entrada tangencial e configuração geométrica tipo U.	109
Figura 4.17: Comparação dos valores de k_{app} experimentais com os valores de k_{app} estimados por CFD utilizando os modelos de turbulência com: a) Sc_t padrão e b) Sc_t ideal.	111
Figura 4.18: Mapa de cores dos resultados de CFD: a) campo de velocidade, b) campo de concentração de ácido benzoico e c) campo de intensidade de luz.	112
Figura 4.19: Unidade experimental do reator fotocatalítico diferencial (UE-RFD).	114
Figura 4.20: Configuração geométrica do reator fotocatalítico diferencial e suas dimensões.	115
Figura 4.21: Intensidade de luz no reator diferencial em função do tipo de refletor.	117
Figura 4.22: Perfil de velocidade ao longo da seção catalítica do reator fotocatalítico diferencial.	117
Figura 4.23: a) UE-RFD, b) ilustração interna do reator fotocatalítico diferencial e c) detalhe da região catalítica com placa de vidro com TiO_2 imobilizado.	118
Figura 4.24: Imagem do medidor UVC e do posicionamento do sensor para a obtenção dos dados de intensidade radiativa.	120
Figura 4.25: Ilustração das posições do sensor UVC e das alturas da lâmpada durante as medidas de intensidade radiativa no reator diferencial.	120

Figura 4.26: Ilustração das dimensões e configuração da geometria do reator diferencial utilizada nas simulações para obtenção da intensidade de luz.	121
Figura 4.27: Ilustração da configuração da malha numérica utilizada nas simulações da intensidade de luz no reator diferencial.	122
Figura 4.28: Ilustração das diferentes geometrias simuladas para avaliar a intensidade de luz na região catalítica em função da altura da lâmpada.	124
Figura 4.29: Comparação da intensidade de luz experimental e numérica em nove pontos da superfície catalítica para a altura de lâmpada em 12 cm e 17 cm.	125
Figura 4.30: Intensidade de luz numérica média na superfície catalítica em função da distância entre a lâmpada a superfície catalítica.	127
Figura 4.31: Ilustração da distribuição da intensidade de luz na região catalítica em função da altura da lâmpada.	127
Figura 4.32: Ilustração da distribuição da intensidade de luz no plano YZ do reator diferencial para a altura da lâmpada em: 2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm.	128
Figura 4.33: Metodologia aplicada na imobilização do TiO_2 utilizando o método PEGMA.	130
Figura 4.34: Metodologia aplicada na imobilização do TiO_2 utilizando o método calcinação.	131
Figura 4.35: Metodologia aplicada nos experimentos de degradação por fotocatalise.	133
Figura 4.36: Ilustra a diferença da superfície da placa de vidro para imobilização com concentrações de solução de TiO_2 e número de aplicações distintas.	135
Figura 4.37: Imagem ilustrando a placa de vidro jateada sem TiO_2 imobilizado, com TiO_2 imobilizado pelo método PEGMA e com TiO_2 imobilizado pelo método Calcinação. Quantidade de TiO_2 imobilizado $\approx 19 \text{ g/m}^2$	136
Figura 4.38: Comparação da constante de velocidade aparente e da eficiência para os métodos de imobilizações Calcinação e PEGMA em $\text{Re} = 3000$, $C_{\text{ASo}} = 20 \text{ mg/L}$ e $I = 63,23 \text{ W/m}^2$	137
Figura 4.39: Ilustração das placas imobilizadas com TiO_2 utilizadas nos experimentos cinéticos: dimensões $3 \times 30 \times 220 \text{ mm}$, espessura ($\approx 4,8 \text{ }\mu\text{m}$) e quantidade ($\approx 19 \text{ mg/m}^2$) de TiO_2 imobilizado.	138
Figura 4.40: Imagens obtidas por análise de TEM mostrando o tamanho de partícula do dióxido de titânio nas escalas: a) 50 nm e b) 20 nm.	138
Figura 4.41: Imagens da análise de MEV/FEG de placa de vidro imobilizada com TiO_2 em diferentes “zooms”: a) 100X, b) 300X, c) 50000X e d) 150000X.	139
Figura 4.42: Imagem da composição elementar na superfície da placa com TiO_2 imobilizado obtida por análise de MEV/FEG com EDS acoplado.	140

Figura 4.43: Porcentagem de TiO ₂ lixiviado por experimento em função do Re.....	140
Figura 4.44: k_{app} e eficiência de degradação do AS por ciclo de reutilização das placas de TiO ₂ imobilizado, vazão de 4,7 L/min (Re 5000) e concentração inicial de 15 mg/L.	141
Figura 4.45: Gráficos do espectro de absorbância da solução de ácido salicílico em 6 concentrações: (a) 01 mg/L, (b) 03 mg/L, (c) 05 mg/L, (d) 10 mg/L, (e) 15 mg/L, (f) 20 mg/L.	145
Figura 4.46: Gráficos: (a) decaimento do espectro de absorbância em função da concentração de AS, (b) curva de calibração da concentração de AS em função da absorbância no comprimento de onda 292 nm.	146
Figura 4.47: Cinética de adsorção do AS na placa imobilizada para Re = 5000 e $C_{AS0} = 15$ mg/L.	147
Figura 4.48: Variação da constante de velocidade e da eficiência de degradação do AS em função da concentração inicial para, Re = 5000 e $I = 14,31$ W/m ²	147
Figura 4.49: Comportamento da k_{eff} em relação ao número de Reynolds para degradação do AS para as concentrações de 15 mg/L e 20 mg/L e intensidade de luz de 56,15 W/m ²	148
Figura 4.50: Remoção de AS devido à degradação e mineralização em função do tempo. ...	149
Figura 4.51: Metodologia aplicada aos experimentos de degradação do AS por fotólise.	152
Figura 4.52: Metodologia aplicada nos experimentos de degradação do AS por fotocatalise.	153
Figura 4.53: Ilustração das dimensões e configuração da geometria do reator fotocatalítico diferencial utilizada nas simulações de degradação do ácido salicílico.....	154
Figura 4.54: Detalhe da malha numérica utilizada para a altura H em 70 cm.	155
Figura 4.55: Comportamento da k_{eff} da degradação do AS por fotólise em função da intensidade de luz para $C_0 = 20$ mg/L e $Q = 4,7$ L/min.	157
Figura 4.56: Degradação do AS por fotocatalise em função do tempo para distintas intensidades de luz no reator utilizando $C_0 = 20$ mg/L e $Q = 4,7$ L/min.	159
Figura 4.57: Comparação dos valores de k_{app} da degradação do AS por fotocatalise obtidos em bancada experimental e numericamente.	160
Figura 4.58: Geometria do reator anular com labirinto com 9 aletas e espessura de 5 mm. ...	161
Figura 4.59: Malha numérica do reator anular com 7 aletas e espessura de 15 mm.	163
Figura 4.60: Ilustração em detalhe azul de cada uma das condições de contorno utilizadas nas simulações do reator otimizado.	164
Figura 4.61: Gráfico dos valores observados versus os valores preditos para a variável tempo.	167

Figura 4.62: Gráfico de pareto ilustrando os fatores mais significativos para predição do tempo.	168
Figura 4.63: Gráfico dos valores observados versus os valores preditos para a variável energia.	169
Figura 4.64: Gráfico de pareto ilustrando os fatores mais significativos para predição da energia.	170
Figura 4.65: Resultado da otimização dos níveis de cada um dos fatores para minimizar o tempo de degradação e a energia de operação.	171
Figura 4.66: Superfície de contornos ilustrando os valores dos fatores que apresentam a melhor desejabilidade levando em conta a sinergia das variáveis respostas tempo e energia.	172
Figura 4.67: Gráfico ilustrando o ganho de eficiência do reator otimizado em relação a um reator anular convencional.	173

SIMBOLOGIA

LETRAS LATINAS

A	Área
C	Concentração
D	Diâmetro
D_t	Difusividade turbulenta
D_M	Difusividade molecular
E_{ex}	Fator efetividade externo
E_{op}	Energia de operação
f_d	Fração de difusão de luz
g	Gravidade
H	Altura
I	Intensidade de luz
I	Tensor unitário
K	Constante de equilíbrio
k	Energia cinética turbulenta
k_{app}	Constante de velocidade aparente da reação
k'	Constante de velocidade intrínseca da reação
k''	Constante de velocidade da reação em função da intensidade de luz
k_c	Coefficiente convectivo de transferência de massa
M	Peso molecular
n	Índice de refração
P	Pressão
Q	Vazão
q_I	Fluxo radioativo
Re	Número de Reynolds
r_{eff}	Taxa de reação efetiva
r'	Taxa de reação intrínseca
Sc_t	Número de Schmidt turbulento

T	Temperatura
t	Tempo
V	Volume
v	Velocidade
X	Conversão da reação
x_i	Fração mássica da espécie química i
W	Potência da lâmpada

LETRAS GREGAS

ρ	Massa específica
ε	Dissipação da energia cinética turbulenta
η	Eficiência
λ	Comprimento de onda
ϵ_w	Emissividade
κ_λ	Coefficiente de absorção de luz
σ_λ	Coefficiente de espalhamento de luz
μ	Viscosidade dinâmica molecular
μ_t	Viscosidade dinâmica turbulenta
ν_t	Viscosidade cinemática
τ	Tensor tensão molecular
τ_t	Tensor tensão turbulento
J_i	Fluxo mássico
Ψ_M	Difusão molecular do modelo RSM
Ψ_t	Difusão turbulenta do modelo RSM
Π	Termo da deformação devido à pressão
Υ	Termo de produção do modelo RSM
Ω	Vorticidade do modelo RSM
$\hat{\Omega}$	Ângulo sólido
θ	Tempo de residência
ΔP	Perda de Carga

SUBSCRITOS

<i>o</i>	Inicial
<i>f</i>	Final
<i>e</i>	Externo
<i>i</i>	Interno

SOBRESCRITOS

<i>S</i>	Superficial
----------	-------------

ABREVIACÕES

<i>AB</i>	Ácido Benzoico
<i>AS</i>	Ácido Salicílico
<i>FC</i>	Fotocatalítico
<i>PE</i>	Poluente Emergente

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	17
Lista de Figuras.....	19
Simbologia.....	25
Capítulo I.....	37
1 INTRODUÇÃO.....	37
1.1 MOTIVAÇÃO PELO TEMA	39
1.2 OBJETIVOS.....	39
1.2.1 Objetivo Geral	39
1.2.2 Objetivos Específicos	40
1.3 ESTRUTURA DA TESE	40
Capítulo II.....	45
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	45
2.1 POLUENTES EMERGENTES.....	45
2.1.1 Fármacos e produtos de cuidados pessoais (FPCP).....	46
2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	49
2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	50
2.3.1 Imobilização do catalisador.....	51
2.3.2 Influência dos principais fatores no processo fotocatalítico	52
2.3.2.1 Temperatura	52
2.3.2.2 Efeito do pH	53
2.3.2.3 Concentração de poluente	53
2.3.2.4 Efeito da vazão	54
2.3.2.5 Intensidade de luz e comprimento de onda.....	54
2.3.3 Modelo cinético da degradação fotocatalítica.....	55

2.3.3.1	Determinação da taxa de reação intrínseca	56
2.3.3.2	Determinação da taxa de reação em função da intensidade de luz.....	58
2.3.4	Reatores fotocatalíticos	58
2.4	CFD APLICADO À FOTOCATÁLISE	59
2.4.1	Estado da arte da CFD aplicada a fotocatalise immobilizada para tratamento de água	60
2.4.1.1	Fluidodinâmica	61
2.4.1.2	Transferência de massa	61
2.4.1.3	Transferência de massa com reação	62
2.4.1.4	Transferência de radiação	63
2.4.1.5	Combinação de todos os fenômenos.....	63
2.4.1.6	Otimizações geométricas e operacionais do processo	65
2.4.2	Número de Schmidt turbulento	66
2.5	CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	67
Capítulo III	69
3	MODELAGEM MATEMÁTICA	69
3.1	EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO	69
3.1.1	Equações de conservação para o escoamento laminar.....	70
3.1.2	Equações de conservação para o escoamento turbulento.....	70
3.1.3	Equações de fechamento da turbulência	71
3.1.3.1	Modelos que fazem uso da viscosidade turbulenta	72
3.1.3.2	Modelos que não fazem uso da viscosidade turbulenta.....	73
3.1.3.3	Modelos de parede.....	74
3.1.4	Equação de conservação do transporte radioativo.....	75
3.2	CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	76
3.3	SOLUÇÃO NUMÉRICA.....	78
3.4	QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA NÚMERICA	79

3.5	DINÂMICA DE REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO	80
3.5.1	Balanço de massa do sistema reativo	81
Capítulo IV	85
4	ESTUDOS DE CASO	85
4.1	EC-1: VALIDAÇÃO DO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE RADIAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA	86
4.1.1	Materiais e métodos	87
4.1.2	Resultados e discussões	88
4.1.3	Considerações do Estudo de Caso 1	90
4.2	EC-2: SENSIBILIDADE DOS MODELOS DE TURBULÊNCIA E DO Sc_T EM SISTEMAS CATALÍTICOS COM DIFERENTES LIMITAÇÕES A TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA	91
4.2.1	Materiais e métodos	93
4.2.1.1	Geometria e malha numérica	93
4.2.1.2	Condições de contorno	94
4.2.1.3	Solução numérica	94
4.2.2	Resultados e discussões	94
4.2.2.1	Estudo de malha	94
4.2.2.2	Estudo de sensibilidade do Sc_t	95
4.2.3	Considerações do Estudo de Caso 2	103
4.3	EC-3: VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO FOTOCATALÍTICO SEM RADIAÇÃO COM BASE EM DADOS DA LITERATURA	104
4.3.1	Materiais e métodos	105
4.3.2	Resultados e Discussões	105
4.3.3	Considerações do Estudo de Caso 3	107
4.4	EC-4: VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO UTILIZANDO DADOS DA LITERATURA	108
4.4.1	Materiais e métodos	110

4.4.1.1	Geometria e malha numérica.....	110
4.4.1.2	Condições de contorno.....	110
4.4.1.3	Solução numérica	111
4.4.2	Resultados e Discussões.....	111
4.4.3	Considerações do Estudo de Caso 4	113
4.5	EC-5: DEFINIÇÃO DA GEOMETRIA DO REATOR DIFERENCIAL DE BANCADA ASSISTIDA POR CFD	113
4.5.1	Materiais e Métodos.....	114
4.5.2	Resultados e Discussões.....	116
4.5.3	Considerações do Estudo de Caso 5	119
4.6	EC-6: DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE de luz NA REGIÃO CATALÍTICA DO REATOR DIFERENCIAL	119
4.6.1	Materiais e Métodos.....	119
4.6.1.1	Medidas experimentais de intensidade de luz no reator diferencial.....	119
4.6.1.2	Simulação da transferência de radiação no reator fotocatalítico diferencial para validação do modelo	121
4.6.1.3	Determinação da intensidade de luz na região catalítica por CFD.....	123
4.6.2	Resultados e Discussões.....	124
4.6.2.1	Validação do modelo matemático de transferência de radiação	125
4.6.2.2	Determinação da intensidade de luz na região catalítica para diferentes alturas de lâmpada	126
4.6.3	Considerações do Estudo de Caso 6	128
4.7	EC-7: IMOBILIZAÇÃO DO TiO ₂ EM PLACAS DE VIDRO	129
4.7.1	Materiais e Métodos.....	129
4.7.1.1	Métodos de Imobilização	129
4.7.1.2	Efeitos da concentração da solução de TiO ₂ e número de camadas na imobilização	132
4.7.1.3	Experimentos de degradação.....	132

4.7.1.4	Caracterização do TiO ₂ e das placas imobilizadas	133
4.7.1.5	Experimentos de lixiviação do TiO ₂ das placas imobilizadas	134
4.7.1.6	Experimentos de reutilização das placas com TiO ₂ imobilizadas	134
4.7.2	Resultados e Discussões	134
4.7.2.1	Efeitos da concentração da solução de TiO ₂ e do número de camadas imobilizadas	134
4.7.2.2	Aparência e eficiência das placas imobilizadas por PEGMA e Calcinação	135
4.7.2.3	Caracterização do TiO ₂ e das placas imobilizadas	138
4.7.2.4	Lixiviação de TiO ₂ das placas imobilizadas por calcinação	140
4.7.2.5	Reuso das placas com TiO ₂ imobilizadas por calcinação em regime turbulento	141
4.7.3	Considerações do Estudo de Caso 7	142
4.8	EC-8: EFEITOS DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICO	142
4.8.1	Materiais e Métodos	143
4.8.1.1	Sensibilidade do Espectrofotômetro e curva de calibração do AS	143
4.8.1.2	Cinética de adsorção do AS nas placas de vidro imobilizada com TiO ₂	143
4.8.1.3	Condições do escoamento para atingir a cinética intrínseca da reação ..	143
4.8.1.4	Efeito da concentração inicial do AS na eficiência de degradação	144
4.8.1.5	Relação da degradação e mineralização do ácido salicílico na fotocatalise com TiO ₂	144
4.8.2	Resultados e Discussões	144
4.8.2.1	Sensibilidade do Espectrofotômetro nas medidas e curva de calibração do AS	144
4.8.2.2	Cinética de adsorção do AS nas placas de vidro imobilizada com TiO ₂	146
4.8.2.3	Efeito da concentração inicial do AS na eficiência de degradação	147
4.8.2.4	Condições do escoamento para atingir a cinética intrínseca da reação ..	148

4.8.2.5	Relação da degradação e mineralização do ácido salicílico na fotocatalise com TiO_2	149
4.8.3	Considerações do Estudo de Caso 8	150
4.9	EC-9: CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO SALICÍLICO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE de luz	150
4.9.1	Materiais e Métodos.....	151
4.9.1.1	Experimentos da degradação do AS por fotólise	151
4.9.1.2	Experimentos de degradação do AS por fotocatalise e obtenção do modelo cinético	152
4.9.1.3	Validação do modelo matemático do processo fotocatalítico com radiação	153
4.9.2	Resultados e Discussões.....	157
4.9.2.1	Degradação do AS por fotólise	157
4.9.2.2	Degradação do AS por fotocatalise	158
4.9.2.3	Validação do modelo matemático do processo fotocatalítico com radiação	159
4.9.3	Considerações do Estudo de Caso 9	160
4.10	EC-10: OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA DE UM REATOR ANULAR	161
4.10.1	Materiais e Métodos.....	161
4.10.1.1	Configuração geométrica e malha numérica	162
4.10.1.2	Condições de Contorno.....	163
4.10.1.3	Solução numérica	164
4.10.1.4	Cálculo das variáveis resposta do planejamento Box-Behnken.....	165
4.10.1.5	Método da função desejabilidade para otimização do reator	165
4.10.2	Resultados e Discussões.....	166
4.10.2.1	Modelo quadrático para predição do tempo de degradação	167
4.10.2.2	Modelo quadrático para predição da energia de operação	169

4.10.2.3 Otimização do reator anular com labirinto utilizando a função desejabilidade.....	170
4.10.3 Considerações do Estudo de Caso 10.....	173
Capítulo VI.....	175
5 CONCLUSÕES.....	175
Referências Bibliográficas	177

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A água é um recurso vital para o bem-estar do ecossistema em que vivemos e seu consumo tem aumentado significativamente devido ao crescimento populacional. Essa, por sua vez, é um recurso limitado, e precisa ser reutilizada para suprir as necessidades dos seres vivos. Nas últimas duas décadas, detectou-se em águas superficiais e subterrâneas uma vasta e crescente variedade de substâncias antropológicas. Essas substâncias são encontradas em baixas concentrações, e por isso denominadas de poluentes emergentes (LUO et al., 2014).

Dentre os poluentes emergentes (PEs), destacam-se os fármacos e produtos de cuidado pessoal (FPCP). Os fármacos incluem compostos como antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, esteroides, drogas legais e ilícitas, etc., que primeiramente são metabolizadas no organismo humano ou de animais e depois excretadas tanto na sua forma original quanto de seus metabolitos. Os produtos de cuidado pessoal encontrados são derivados de cosméticos, perfumes, shampoos, sabonetes, etc. (GOGOI et al., 2018).

O ácido salicílico é um produto da classe dos FPCP e é encontrado em efluentes industriais e resíduos provenientes de residências, escolas e estabelecimentos comerciais. Isso ocorre devido o ácido salicílico ser muito utilizado em produtos que auxiliam na cura de enfermidades cutâneas e ser metabolito de um dos fármacos mais consumido mundialmente, a aspirina. Detectado em águas superficiais e subterrâneas, estudos revelam que o ácido salicílico é um dos poluentes emergentes encontrado em maiores concentrações em águas residuais do mundo inteiro (MARTÍN et al., 2012; ARSHADI et al., 2017). Exposições constantes as concentrações ambientais encontradas desse contaminante podem ter efeitos significativos nos estágios iniciais da vida de peixes, como por exemplo, a espécie de água doce conhecida como carpa comum (ZIVNA et al., 2015).

Alguns processos avançados de tratamento de águas encontram-se disponíveis para remoção ou mineralização dos PEs, como por exemplo, processos por membranas, processos por adsorção e processos oxidativos avançados (POAs). Porém, tanto o tratamento por membranas quanto por adsorção são considerados processos de “troca de fase”, uma vez que

os poluentes não são degradados, apenas trocam a fase líquida por uma fase sólida, postergando o problema (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Desta forma, os processos oxidativos avançados apresentam-se como uma alternativa a mineralização dos PEs. Dentre as várias classes de POAs, destacam-se os processos fotocatalíticos, que fazem basicamente uso de dois fatores, o catalisador (semicondutores minerais) e a intensidade de luz. Esses dois fatores são peças-chave na produção de espécies químicas oxidantes, principalmente de radicais hidroxilas (OH^\bullet), forte agente oxidante capaz de degradar os contaminantes emergentes. Entre os catalisadores disponíveis, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado. No processo de fotocatalise, o catalisador pode ser utilizado tanto em suspensão como imobilizado. No primeiro, tem-se a desvantagem de necessitar etapas posteriores de recuperação do catalisador, tendo em vista que a não recuperação do catalisador traria um custo para reposição desse no processo, além de o catalisador descartado ser considerado como um poluente ao meio ambiente (BHATKHANDI; PANGARKAR; BEENACKERS, 2002).

Estudos mostram que os processos fotocatalíticos são muitas vezes associados com alto consumo de energia e de produtos químicos, o que ocasiona um elevado custo de operação e impactos adicionais ao meio ambiente (TEODOSIU et al., 2018). Nesse contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias e otimização das já existentes são necessárias para aumentar a eficiência do processo e reduzir os custos energéticos de operação. A modificação na configuração geométrica dos reatores é uma possibilidade, podendo trazer benefícios na transferência de massa e melhor distribuição de luminosidade radioativa no interior do reator fotocatalítico. No entanto, construir diferentes formas geométricas e realizar testes de eficiência experimentais em cada caso, além de ser custoso, necessita uma grande área física e tempo para implementação. Uma alternativa é fazer uso de ferramentas de simulação numérica como as disponíveis em pacotes de fluidodinâmica computacional, do inglês, *Computational Fluid Dynamics* (CFD).

A CFD é capaz de fornecer as propriedades locais como velocidade, concentração, intensidade de luz, entre outras em todo o domínio do reator fotocatalítico. Entretanto, para que isso seja possível, deve-se utilizar um modelo matemático robusto a fim de garantir que os resultados numéricos sejam capazes de prever corretamente os fenômenos físicos e químicos reais que ocorrem durante o processo fotocatalítico. Uma das dificuldades da modelagem de reatores fotocatalíticos imobilizados operando em regimes de escoamento turbulento é definir a malha numérica, o modelo de turbulência e seus parâmetros, bem com o modelo de parede mais adequados para prever os fenômenos de transferência de quantidade de movimento,

transferência de massa das espécies químicas na camada limite e a transferência de radiação no domínio do reator. Já o que tange a parcela experimental e o modelo cinético, a maior dificuldade é garantir que o método de imobilização seja eficaz de forma que a lixiviação do catalisador seja minimizada e que durante o processo de imobilização não ocorra a inativação do catalisador.

Sendo assim, nesse trabalho é proposta a realização de um estudo de validação da modelagem matemática do processo de fotocatalise com catalisador imobilizado e a obtenção de um modelo cinético intrínseco levando em conta a variação da intensidade de luz a fim de realizar a otimização de um reator anular por meio de fluidodinâmica computacional. Todas as simulações foram realizadas no *software* de simulação comercial FLUENT 15. As validações foram efetuadas com base em dados experimentais obtidos na literatura e de experimentos de bancada realizados em laboratório. Os experimentos de bancada foram realizados em um reator fotocatalítico diferencial com intuito de obter a da cinética intrínseca de degradação do ácido salicílico utilizando TiO_2 suportado em placas de vidro jateadas.

1.1 MOTIVAÇÃO PELO TEMA

A motivação pelo tema vem ao encontro da necessidade de solucionar as deficiências dos tratamentos de água convencionais em degradar os poluentes emergentes e a fim de preencher uma das lacunas da literatura no que diz respeito ao tratamento de recursos hídricos por meio de fotocatalise. Essa lacuna está relacionada à utilização da fluidodinâmica computacional como ferramenta para aumentar a eficiência dos processos fotocatalíticos por meio de melhorias na geometria dos reatores fotocatalíticos e dos fenômenos de transferência das propriedades conserváveis no reator. Essa lacuna surge em vista que a maioria dos trabalhos da literatura relacionados à fotocatalise tem como foco a melhoria da eficiência do catalisador ou dos parâmetros de processo como: fonte de luz, temperatura, pH, concentração de poluente, concentração de catalisador, etc.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Obter um modelo matemático assistido por experimentações em laboratório e dados da literatura capaz de representar o processo de fotocatalise com catalisador suportado para

degradação de poluentes em fase líquida com escoamento turbulento a fim de aplica-lo na otimização e projeto de reatores fotocatalíticos utilizando CFD.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são citados a seguir na forma de tópicos:

- validar a solução numérica para a predição dos fenômenos envolvidos no processo fotocatalítico (hidrodinâmica, radiação e transferência de massa com reação) confrontando dados experimentais da literatura e de bancada com os resultados de previsão numérica (CFD);
- avaliar a sensibilidade paramétrica do número de Schmidt turbulento frente a alguns modelos de turbulência em sistemas com diferentes limitações à transferência de massa;
- definir o modelo de turbulência e que juntamente com o Sc_t ideal apresenta o melhor custo benefício para realizar o fechamento das equações de conservação para o processo de degradação de poluentes hídricos em reator fotocatalítico;
- obter uma metodologia para imobilização do dióxido de titânio que apresente baixa lixiviação em sistemas turbulentos;
- obter experimentalmente a cinética da degradação do ácido salicílico em função da intensidade de luz em reator diferencial com TiO_2 imobilizado;
- avaliar experimentalmente os efeitos do número de Reynolds, da concentração inicial de ácido salicílico e da intensidade de luz sobre o processo de degradação fotocatalítica do ácido salicílico em reator com dióxido de titânio imobilizado;
- otimizar a configuração geométrica de um reator fotocatalítico anular com labirinto a fim de obter a geometria que apresenta a melhor eficiência de degradação do ácido salicílico e a melhor eficiência energética de operação por meio de simulações numéricas e de um planejamento estatístico.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese, de forma a ficar com melhor apresentação e de fácil compreensão foi dividida em capítulos. A seguir apresenta-se uma breve introdução de cada capítulo:

Capítulo II - Revisão Bibliográfica: Apresenta-se uma revisão sobre os principais poluentes emergentes encontrados em águas residuárias e as formas de tratamentos. Em

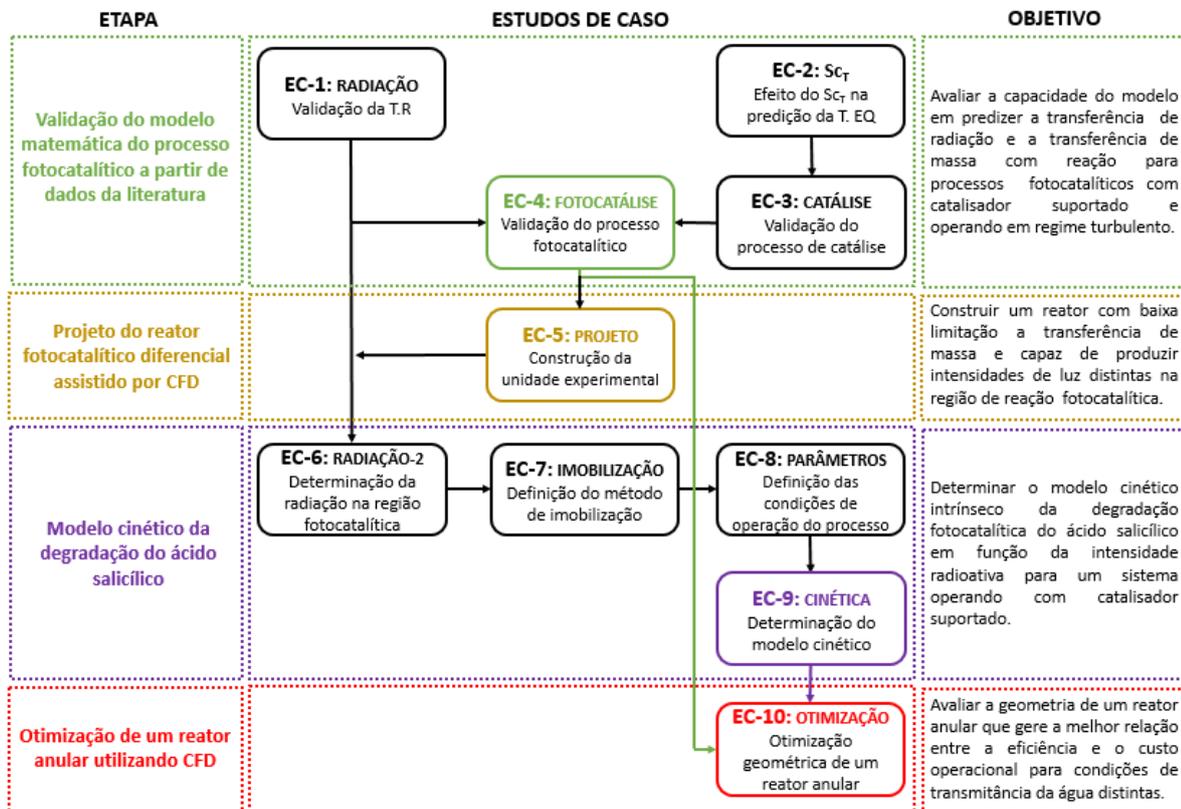
seguida, descreve-se o processo fotocatalítico, tipos e formas de imobilizações do catalisador no suporte, modelos cinéticos, tipos de reatores e os principais fatores que influenciam a fotocatalise em sistemas imobilizados. Para finalizar o capítulo, apresenta-se o estado da arte referente aos trabalhos em CFD aplicados a reatores fotocatalíticos imobilizados.

Capítulo III - Modelagem Matemática: Expõe as equações de conservação utilizadas na modelagem matemática de reatores fotocatalíticos, tanto para escoamento laminar quanto turbulento. Dentro do contexto turbulento, comenta-se a abordagem de decomposição média de Reynolds e sobre os modelos de fechamento da turbulência utilizados no trabalho. Ainda, como forma de fechamento, apresenta-se as principais condições de contorno bem como os métodos numéricos utilizados na discretização das equações. Por fim, demonstra-se a representação matemática da dinâmica do sistema de um reator batelada operando em recirculação, a fim de se obter uma equação da concentração no tanque em função da conversão da reação. Desta forma, tendo em vista que a conversão para um reator com cinética de primeira ordem independe da concentração, tal equação pode ser utilizada para comparar os resultados obtidos a partir de sistemas bateladas com resultados obtidos a partir de sistemas contínuos.

Capítulo IV – Estudos de Caso: Esse capítulo foi dividido em várias seções denominadas de estudos de caso, onde para cada um dos estudos de caso são apresentados os matérias e métodos bem como os resultados e discussões separadamente. Desta forma, um ou mais estudos de caso podem compreender uma etapa do trabalho conforme apresentado na Figura 1.1. Utilizou-se essa forma de apresentação a fim de criar uma correlação entre as etapas do trabalho e devido aos estudos de validação do modelo matemático do processo fotocatalítico utilizar dados experimentais da literatura, o que dificultaria a descrição das metodologias realizadas nesse trabalho com as obtidas da literatura sem criar confusão. Sendo assim, primeiramente é apresentado a etapa de validação do modelo matemático do processo fotocatalítico a partir de dados da literatura que compreender o Estudo de Caso 1 referente a validação do modelo de transferência de radiação (T.R), o Estudo de Caso 2 referente ao estudo de sensibilidade do número de Schmidt turbulento na predição da transferência da espécie química (T. EQ), o Estudo de Caso 3 referente a validação processo de catálise e o Estudo de Caso 4 que engloba todos os fenômenos na validação do processo fotocatalítico. A etapa seguinte engloba o Estudo de Caso 5 e diz respeito ao projeto e construção do reator fotocatalítico diferencial a fim de se obter a cinética intrínseca de degradação do ácido salicílico e a montagem da unidade experimental no laboratório Labmassa. O reator diferencial foi projetado de forma a se ter flexibilidade para alterar a distância da lâmpada em relação a área catalítica a fim de se obter distintas intensidades de luz. A etapa três diz respeito obtenção

experimental do modelo cinético em função da intensidade de luz, essa etapa engloba o Estudo de Caso 6, onde se determinou o valor da intensidade de luz com um radiômetro para diferentes distâncias da lâmpada em relação à área catalítica, o Estudo de Caso 7 que define a método de imobilização do TiO_2 nas placas de vidro, o Estudo de Caso 8 que define as condições operacionais como vazão e concentração inicial de poluente e o Estudo de Caso 9 que é o estudo cinético propriamente dito, onde realizou-se o experimentos de degradação do AS a uma vazão e concentração inicial de poluente constantes para distintas intensidades de luz. A última etapa diz respeito a obtenção de uma geometria otimizada de um reator anular com labirinto utilizando um planejamento estatístico e simulações numéricas em CFD.

Figura 1.1: Diagrama mostrando a estrutura do capítulo dos estudos de caso.



Fonte: Do autor.

Capítulo V – Conclusões: São descritas as conclusões obtidas através dos estudos de caso abordados no capítulo IV.

PROJETO DE REATOR FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES HÍDRICOS ASSISTIDO POR CFD E EXPERIMENTAÇÃO

Por que? Para que?

Os processos fotocatalíticos apresentam-se como uma alternativa para a mineralização de poluentes emergentes. A maioria dos estudos nessa área avaliam parâmetros de operação do processo como intensidade de luz, temperatura, vazão e concentração, além do tipo tanto do poluente quanto do catalisador de forma isolada. Sendo assim, esse estudo busca avaliar as configurações geométricas dos reatores fotocatalítico bem como os fenômenos de transporte a fim de obter a maior eficiência com menor custo energético de operação, os quais ainda são pouco explorados na literatura.

Hipótese

Verificar a capacidade de degradação/mineralização do processo fotocatalítico do ácido salicílico.
Verificar a eficácia da imobilização frente à lixiviação do catalisador em condições de escoamento turbulento.
Verificar a validade das soluções numéricas com base em dados experimentais.
Avaliar a sensibilidade dos modelos de turbulência e do Sc_t para predizer o processo fotocatalítico.
Definir o modelo cinético intrínseco em função da intensidade de luz para degradação fotocatalítica do ácido salicílico.
Verificar o ganho de eficiência de degradação e de custo energético operacional na otimização geométrica de um reator anular.

Metodologia Científica

Utilização de dados da literatura e de bancada experimental para validação das soluções numéricas.
Uso de diferentes metodologias para a imobilização do TiO_2 em placas de vidro jateadas.
Montagem e utilização de um reator fotocatalítico diferencial com TiO_2 imobilizado (radiação UVC) para obter os dados da cinética de degradação do ácido salicílico em função da intensidade de luz.
Uso de CFD para simulação do processo fotocatalítico e projeto de reator fotocatalítico.

Resposta

Comportamento do TiO_2 imobilizado em placas de vidro jateadas.
Comportamento cinético do processo de degradação fotocatalítica do ácido salicílico.
Modelo fenomenológico capaz de predizer o processo fotocatalítico.
Otimização de reator fotocatalítico anular para degradação de poluentes emergentes.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica e a revisão da literatura referente aos seguintes tópicos principais: poluentes emergentes, processos oxidativos avançados, fotocatalise heterogênea e CFD aplicado à fotocatalise.

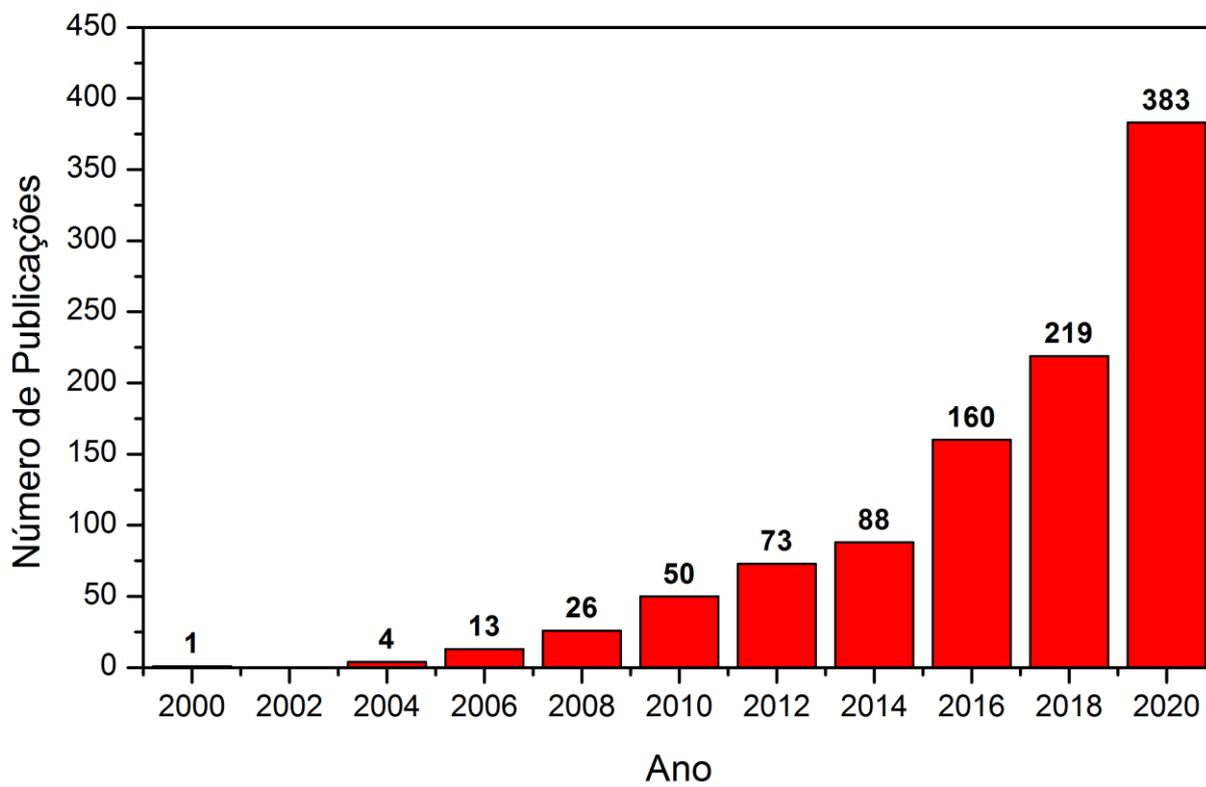
2.1 POLUENTES EMERGENTES

Durante muito tempo considerou-se que os únicos contaminantes em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo eram exclusivamente pesticidas, resíduos industriais entre outros encontrados em altas quantidades no meio ambiente (DAUGHTON; TERNES, 1999). No entanto, estudos realizados nas últimas duas décadas apresentam um aumento de compostos de origem antropogênica em águas residuárias. Denominados poluentes emergentes (PEs), esses compostos são na sua maioria fármacos, produtos de cuidado pessoal, hormônios, pesticidas, desinfetantes, detergentes entre outros compostos orgânicos detectados em baixas concentrações, faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. A ocorrência dos PEs deve-se em parte pelo grande consumo desses produtos e por não serem degradados totalmente através dos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais empregados nas unidades de tratamento de esgoto e tratamento de água (ARFANIS et al., 2017; GOGOI et al., 2018).

Por estar em baixas concentrações, muitos desses compostos não eram monitorados acuradamente; isso só foi possível com o avanço das técnicas de detecção. Por causa disso, nenhuma legislação encontra-se disponível no que diz respeito aos limites toxicológicos e seus efeitos para os seres vivos e o meio ambiente (GEISSEN et al., 2015).

A Figura 2.1 apresenta o crescimento das publicações vinculados a palavra-chave “poluentes emergentes” reportadas pelo site SCOPUS nos últimos 20 anos, os dados foram coletados em março de 2021. Portanto, pode-se afirmar que esses contaminantes se tornaram uma preocupação não apenas da população, mas também de toda a comunidade científica. Os pesquisadores estão buscando entender os impactos dessas substâncias para aos seres vivos e ao meio ambiente, e ao mesmo tempo encontrar soluções eficientes para tais problemas.

Figura 2.1: Histórico de publicações dos últimos 20 anos referente à palavra-chave “Poluentes emergentes”.



Fonte: SCOPUS, março de 2021.

Entre as várias categorias de poluentes emergentes, duas delas se destacaram nas últimas duas décadas, a dos fármacos e de produtos de cuidado pessoais. Os FPCP tornaram-se indispensáveis no dia a dia das pessoas e animais e com o crescente consumo global estão juntamente com os agroquímicos entre as primeiras posições na classificação dos poluentes emergentes, (DAUGHTON; TERNES, 1999).

2.1.1 Fármacos e produtos de cuidados pessoais (FPCP)

Os FPCP são a união de duas classes de PEs, a dos fármacos e a dos produtos de cuidados pessoais. A primeira compreende antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, hormônios, entre outros medicamentos. Já os produtos de cuidado pessoal incluem desinfetantes, repelentes de insetos, protetor solar, cosméticos, pasta dental, shampoos entre outros produtos de higiene e beleza (YANG et al., 2017).

De acordo com WU et al., (2010) as plantas são capazes de absorver os FPCP de biossólidos aplicados no solo ou de águas contaminadas utilizadas na irrigação. O potencial de absorção dos FPCP nas plantas apresenta preocupações em relação a sua fitotoxicidade. Alguns

fármacos como carbamazepina, difenidramina e fluoxetina e dois produtos de cuidado pessoal, triclosan e triclocarban foram testados em uma espécie de soja. Após um período de cultivo, observou-se traços dos contaminantes alvos nas plantas, tanto nas folhas quanto nos grãos. Os autores também destacam que o acúmulo desses poluentes nos alimentos pode representar riscos para as espécies que as consomem, inclusive os seres humanos.

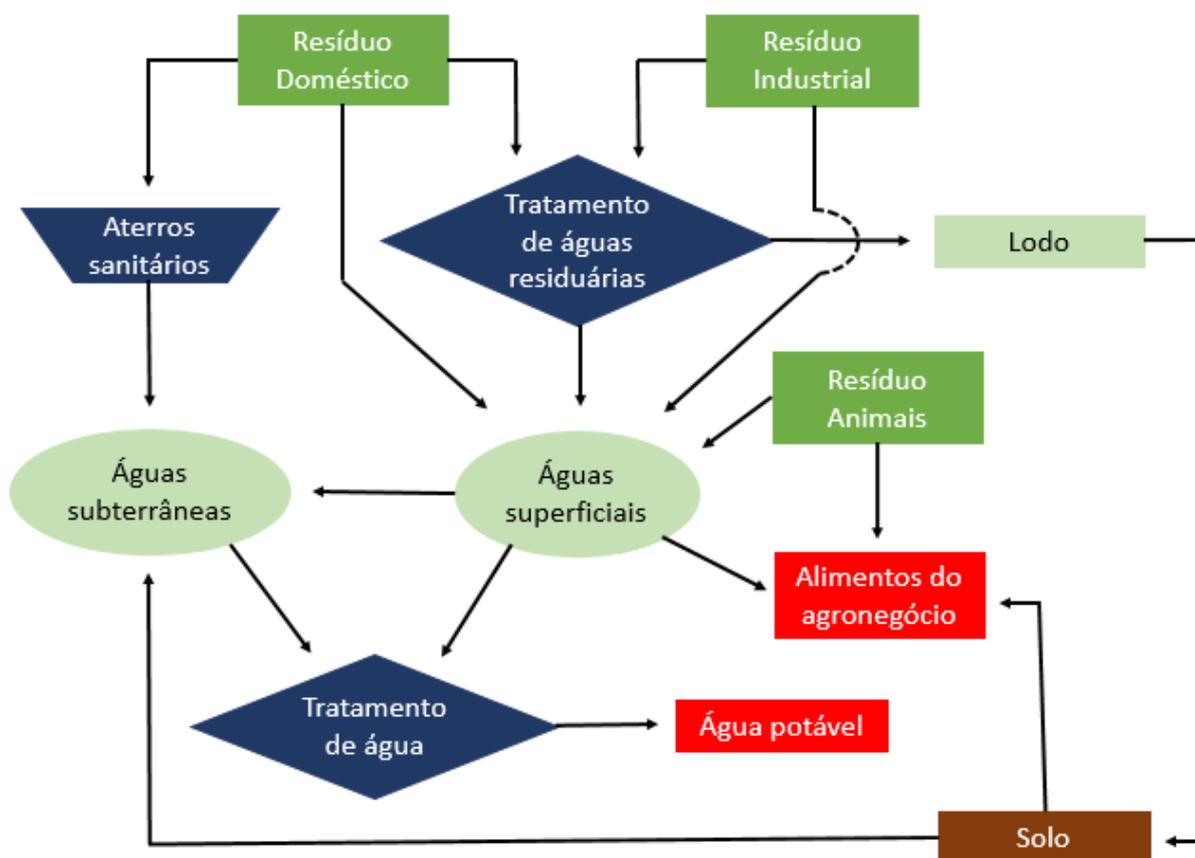
O ácido salicílico (AS) é um dos poluentes emergentes frequentemente encontrado no meio ambiente e pertence à classe dos FPCP. Esse tem propriedades bactericida, fungicida e queratolítica e por isso é amplamente utilizado como um produto de cuidado pessoal para tratar distúrbios da pele como acne, seborreia, caspa, etc. Comercialmente o AS é facilmente visto como base na composição de shampoos, sabonetes, cremes, cosméticos, entre outros. A presença do ácido salicílico como contaminante dos recursos hídricos ocorre principalmente por meio de resíduos industriais (produção de azeite, produtos químicos e fármacos), resíduos do uso doméstico dos produtos de cuidado pessoal e resíduos farmacêuticos. Na última das fontes relatadas, pode-se citar como exemplo o fato de o AS se tratar de um metabólito da ácido acetilsalicílico, comercialmente conhecido como aspirina. Fármaco utilizado em grande escala por ter propriedades analgésicas e anti-inflamatórias, sendo estimado um consumo anual do medicamento de 40.000.000 kg (HU; ZHANG; HU, 2016).

As estações convencionais de tratamento de água (ETAs) têm como foco principal a remoção de sólidos, matéria orgânica e microrganismos patogênicos. Para tal, dispositivos de triagem em barra, remoção por área, coagulação-floculação, sedimentação, filtração por carbono ativado e produtos de desinfecção são os mais utilizados. No entanto, esses dispositivos disponíveis nas ETAs convencionais não foram projetados para a remoção de poluentes emergentes (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017).

Durante o tratamento de águas residuárias, muitos FPCP têm biodegradabilidade limitada, na faixa de 60% a 68% para o AS (KWARCIAK-KOZŁOWSKA, 2019). Para os tratamentos biológicos convencionais, além de a remoção da fase aquosa ser parcial, o residual é concentrando na fase sólida (lodo ou biossólido) gerada no processo (TERRES; JOSS; SIEGRIST, 2004). Desta forma, tanto o poluente parcialmente não removido quanto o material sólido residual podem vir a contaminar águas superficiais e subterrâneas. E como diz o ditado popular, “tudo que vai volta”, esses produtos químicos deram um jeito de encontrar o seu caminho de volta até os seres vivos, seja por meio da água potável ou dos alimentos, conforme ilustrado na Figura 2.2. Suspeita-se que os FPCP possam induzir a anomalias reprodutivas, resistências a antibióticos e aumento da incidência de câncer (DEY; BANO; MALIK, 2019).

Exposições constantes ao ácido salicílico em concentrações ambientais podem ter efeitos significativos nos estágios iniciais da vida de peixes, como por exemplo a espécie de água doce conhecida como carpa comum (ZIVNA et al., 2015). Além de todos os fatores abordados, o que torna o ácido salicílico um modelo interessante para se utilizar como estudo de caso de um PE, está vinculado ao fato de que ácidos orgânicos como este podem ser tanto subprodutos quanto produtos finais em processos oxidativos (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2009).

Figura 2.2: Fontes e caminhos percorridos pelos FPCPs.



Fonte: Adaptado de (YANG et al., 2017).

Portanto, devido ao ácido salicílico ser uma substância persistente aos tratamentos biológicos e ter toxicidade moderada aos organismos aquáticos, a água contaminada necessita passar por tratamentos avançados, a fim de atingir a efetiva mineralização desse composto antes de retorna-lo aos mananciais. Uma alternativa promissora ao tratamento de águas residuárias são os processos oxidativos avançados (POAs) (SAVUN-HEKIMOĞLU; INCE, 2017).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados têm como principal característica transformar os contaminantes emergentes em dióxido de carbono, água e ânions orgânicos quando completamente mineralizados, ou produzir subprodutos de menor toxicidade. Seu mecanismo de degradação envolve a geração de espécies oxidantes transitórias, sendo o radical hidroxila (OH^{\bullet}) o mais comum dentre essas espécies devido ao seu alto potencial de oxidação. A não seletividade desse radical é uma de suas vantagens, uma vez que o mesmo pode ser aplicado para uma vasta gama de poluentes, estando o contaminante tanto de maneira isolada quanto em conjunto com seus pares (HUANG; DONG; TANG, 1993; MANSILLA et al., 1997).

A geração dos radicais hidroxilas durante o processo de degradação geralmente envolve alguns componentes que podem estar isolados ou combinados durante o processo. Os componentes mais populares são o ozônio (O_3), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), catalisadores semicondutores (TiO_2 , ZnO , ente outros), radiação ultravioleta (UV) e íons metálicos (Fe^{2+}). Dentre as possibilidades de combinação, pode-se dividi-las em duas grandes classes, as heterogêneas (processos envolvendo catalisadores sólidos) e as homogêneas (demais processos), conforme Tabela 2.1 (HUANG; DONG; TANG, 1993; MANSILLA et al., 1997).

Tabela 2.1: Sistemas típicos dos processos oxidativos avançados.

	Sistema Homogêneo	Sistema Heterogêneo
Com Irradiação	Fotólise	TiO_2/UV
	Foto-Fenton	$\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$
	O_3/UV	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Sem Irradiação	Ozonização	Catalisador/ H_2O_2
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)	

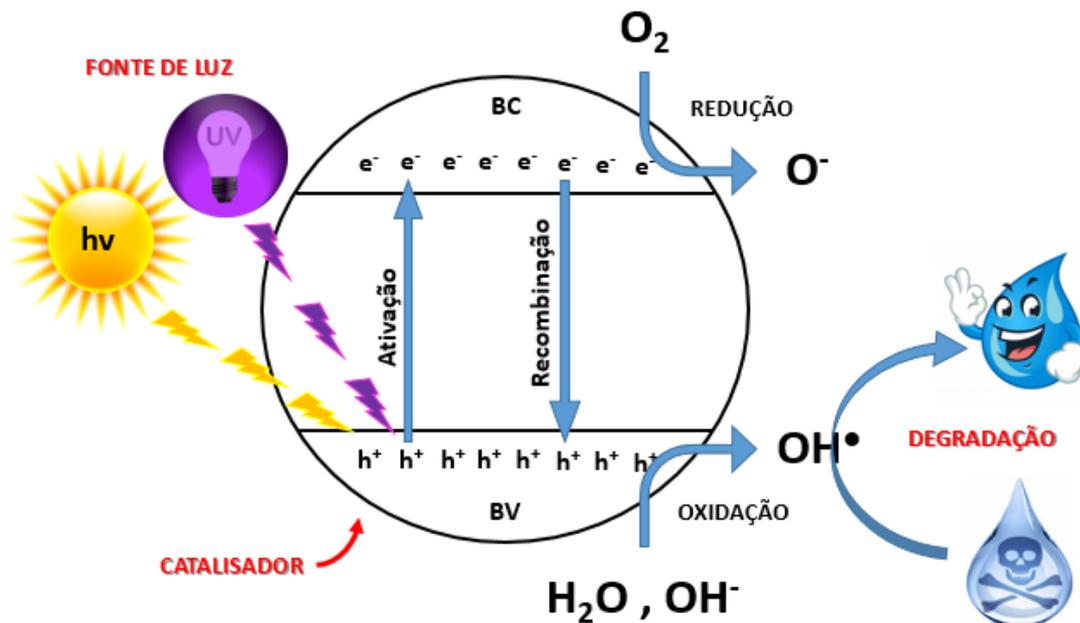
Fonte: Adaptado de (HUANG; DONG; TANG, 1993).

A combinação dos fatores catalisador e irradiação de luz em um mesmo sistema, por exemplo, TiO_2 e luz UV, corresponde ao processo oxidativo avançado denominado por fotocatalise heterogênea (ANDREOZZI et al., 1999).

2.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O processo fotocatalítico tem como princípio fundamental, a irradiação de um material semicondutor por luz solar ou outras fontes de luz (lâmpadas UVA, UVB e UVC). A Figura 2.3 mostra que a absorção da luz pelo semicondutor excita os elétrons da banda de valência (BV) de forma a deslocá-los até a banda de condução (BC), assim formando um *gap* de energia capaz de gerar zonas de redução (predominada pelos elétrons “e⁻”) e oxidação (predominada pelas lacunas “h⁺”) sobre a superfície catalítica. A presença de oxigênio no meio leva à redução do mesmo na região de redução, diminuindo as recombinações elétron-lacuna e favorecendo o deslocamento do sistema para uma maior produção dos radicais OH[•] na banda de oxidação, gerados a partir da oxidação de moléculas de água e íons hidroxila (MATTHEWS; MCEVOY, 1992; HERRMANN, 1999a). As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) são o catalisador mais utilizado como semicondutor em processos fotocatalíticos (GOGATE; PANDIT, 2004). Essas apresentam características como, baixo custo, insolubilidade em água, natureza não tóxica, alta área superficial e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (BHATKHANDÉ; PANGARKAR; BEENACKERS, 2002).

Figura 2.3: Mecanismo simplificado da foto-ativação de um catalisador semicondutor.



Fonte: Adaptado de (SURI et al., 1993).

A maioria dos trabalhos de fotocatalise divulgados na literatura são utilizando nanopartículas de dióxido de titânio em suspensão para degradação de poluentes hídricos. No entanto, apesar de mais eficiente, essa metodologia não é adequada para aplicações reais devido ao custo de operação gerado no processo de recuperação do catalisador antes do efluente ser devolvido ao meio ambiente ou da água potável chegar ao consumidor. Outra desvantagem, recai na concentração de catalisador em solução, que a partir de um valor limitante pode diminuir a passagem da luz, reduzindo a eficiência do processo. Desta forma, uma alternativa é utilizar o catalisador imobilizado a algum suporte (KUMAR; BANSAL, 2013a).

2.3.1 Imobilização do catalisador

A fixação das nanopartículas a algum suporte inerte é denominada imobilização do catalisador, outra forma abordada na literatura é referir-se que o catalisador se encontra suportado. Desde 1993 esta técnica é bastante aceitável por eliminar os custos com os processos de separação das unidades fotocatalíticas que utilizam o catalisador em suspensão (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010).

Shan; Ghazi; Rashid, (2010) apresentam um estudo de revisão da literatura com alguns suportes e técnicas de imobilização utilizadas para suportar o dióxido de titânio. Nesse, os autores relatam duas abordagens de imobilização, a física, tendo como exemplo o método de tratamento térmico e a química, lembrada principalmente pelo método sol-gel. Alguns dos materiais apresentados no trabalho e que podem ser utilizados na impregnação do TiO_2 foram vidro, metal, cerâmica, zeólita, carbono ativado, entre outros.

Kumar e Bansal, (2012) estudaram três diferentes metodologias de imobilização de nanopartículas de TiO_2 Degussa P25 em vidro e avaliaram a eficiências desses na degradação do corante amarant em solução aquosa. Os mesmos ainda avaliaram a eficiência dos métodos de imobilização do processo fotocatalítico combinado com carvão ativado. As técnicas de imobilização utilizadas foram: sol-gel (GS), ligante de álcool polivinílico-formaldeído (FP) e uma emulsão acrílica (GA). Os experimentos de degradação foram realizados em um béquer com volume de solução de 50 mL, concentração de corante de 10 ppm e intensidade de luz UV de 16 mW cm^{-2} . Os resultados mostram que quando analisado apenas a fotocatalise, o método do FP teve a melhor eficiência, com degradação de 50% do corante em 2,07 horas, seguido pelo método GS com 3,11 horas e o GA com 5,56 horas. A mesma ordem se repetiu na avaliação da combinação fotocatalise e adsorção, sendo esta situação levemente melhor do que o processo fotocatalítico isolado.

Kumar e Bansal (2013) comparam a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio através de três técnicas distintas de imobilização, avaliando sua eficiência de degradação e reutilização. Para tal, a degradação do corante rodamina B foi realizada em um reator batelada com intensidade de luz sobre a área catalítica de $1,1 \text{ mW cm}^{-2}$ e utilizando 50 mL de solução aquosa com concentração de 10 ppm do corante. As técnicas de imobilização utilizadas foram: tratamento térmico (HT), ligante de álcool polivinílico-formaldeído (FP) e uma emulsão acrílica (GA). Os autores concluíram que o método HT mostrou melhor eficiência de degradação do corante rodamina B em relação aos métodos FP e GA. Os resultados também mostraram que o método HT teve uma variação negligenciável na atividade do TiO_2 durante as 4 reutilizações, já os métodos FP e GA apresentaram um decaimento acentuado nas suas performances.

Com base nos resultados apresentados nos estudos realizados por Kumar e Bansal optou-se por utilizar a técnica de imobilização de TiO_2 em vidro por tratamento térmico nesse trabalho.

2.3.2 Influência dos principais fatores no processo fotocatalítico

O processo fotocatalítico pode ser influenciado por uma série de parâmetros como temperatura, pH, concentração de poluente, intensidade de luz, vazão, entre outros (HERRMANN, 1999b).

2.3.2.1 Temperatura

Matthews, (1987) avaliou a variação da taxa de reação em relação a temperatura para degradação do ácido salicílico utilizando TiO_2 imobilizado para faixa de temperatura de 298 K a 318 K. Chen e Ray, (1998) apresentaram um estudo da dependência da constante da taxa em relação à temperatura (288 K a 323K) para a degradação do 4-nitrophenol utilizando TiO_2 em suspensão. Ambos os autores concluíram que a taxa de degradação aumenta com o aumento da temperatura para os processos fotocatalíticos. No entanto, esse aumento na eficiência foi justificado devido o acréscimo da temperatura ajudar na transferência de massa, acarretada pelo incremento da energia cinética das moléculas. Nesse estudo, optou-se por utilizar temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) durante os experimentos cinéticos, uma vez que essa é a temperatura geralmente encontrada nos processos reais, e porque serão utilizados escoamentos turbulentos a fim de reduzir as limitações à transferência de massa externa.

2.3.2.2 *Efeito do pH*

Variações nos valores do pH levam a alterações das características físicas interfaciais catalisador/fluido, acarretando modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do poluente no catalisador. Por consequência, mudanças de pH podem induzir a maiores ou menores taxas de degradação (POULIOS et al., 2000).

Arfanis et al., (2017) avaliaram a degradação do ácido salicílico (AS) em diferentes pHs utilizando nanopartículas de TiO₂ comerciais (Evonik P25) e nanotubos de TiO₂ (TNT). Os experimentos foram conduzidos em um frasco de vidro aberto utilizando 4 mL de uma solução aquosa de ácido salicílico com concentração de 17,3 mg L⁻¹ e intensidade de luz UVA de 0,5 mW cm⁻². Os resultados mostraram que a degradação do AS para o TiO₂ comercial foi praticamente estável dentro da faixa de pH 3 até pH 10, onde a degradação ficou em aproximadamente 50% em 4 horas. Apenas no pH natural da solução, nesse caso um pouco abaixo de 5, ocorreu um leve aumento da degradação, com a eficiência atingindo em torno de 60%. Os autores também relataram que a fotólise do AS foi insignificante e a adsorção no catalisador foi baixa, com valores abaixo de 5% quando avaliado o TNT. Portanto, os experimentos desse trabalho foram realizados com o pH natural da solução.

2.3.2.3 *Concentração de poluente*

A variação taxa de reação com o aumento da concentração inicial de poluente segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Sendo assim, um aumento na concentração inicial proporciona um aumento da taxa de degradação até um certo limite, e a partir desse, a taxa de degradação passa a ser independente da concentração. Ou seja, esse modelo comporta-se como uma cinética de primeira ordem para baixas concentrações de poluente e de ordem zero para altas concentrações. Esse comportamento ocorre devido à competição dos poluentes e produtos pelos sítios ativos na superfície fotocatalítica que aumenta com o acréscimo da concentração inicial (CHEN; RAY, 1998; OULD-MAME; ZAHRAA; BOUCHY, 2000).

Matthews, (1987) e Djouder; Laoufi; Bentahar, (2012) apresentaram estudos experimentais de degradação fotocatalítica de ácido salicílico com TiO₂ imobilizado para diferentes concentrações iniciais de poluentes. Nestes trabalhos, os autores concluíram que aumentando a concentração inicial acarreta em um aumento da taxa de degradação e uma diminuição do valor da constante cinética de velocidade.

Nesse estudo utilizou-se as concentrações iniciais de ácido salicílico em 10 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹ e 20 mg L⁻¹. Procurou-se definir um valor de concentração baixo, a fim de não fugir

das concentrações de ocorrência desse poluente no meio ambiente e que fosse capaz de ser medido no espectrofotômetro sem problemas de precisão.

2.3.2.4 *Efeito da vazão*

Altas vazões são associadas a maiores velocidades de escoamento e, por consequência, regimes turbulentos. Esse fenômeno melhora a transferência de massa do poluente da fase fluida até a superfície catalítica, aumentando a taxa de reação até o ponto em que a reação intrínseca é atingida. Em outras palavras, o momento em que a taxa da reação passa a ser limitada pelos fenômenos de superfície e não mais pelas resistências a transferência de massa externa. Portanto, a vazão é um fator de extrema importância em sistemas que utilizam o catalisador imobilizado devido esses sistemas geralmente apresentarem resistências externas a transferência de massa. Tais afirmações foram corroboradas através de estudos realizados por Matthews, (1987) e Mehrotra; Yablonky; Ray, (2005)

2.3.2.5 *Intensidade de luz e comprimento de onda*

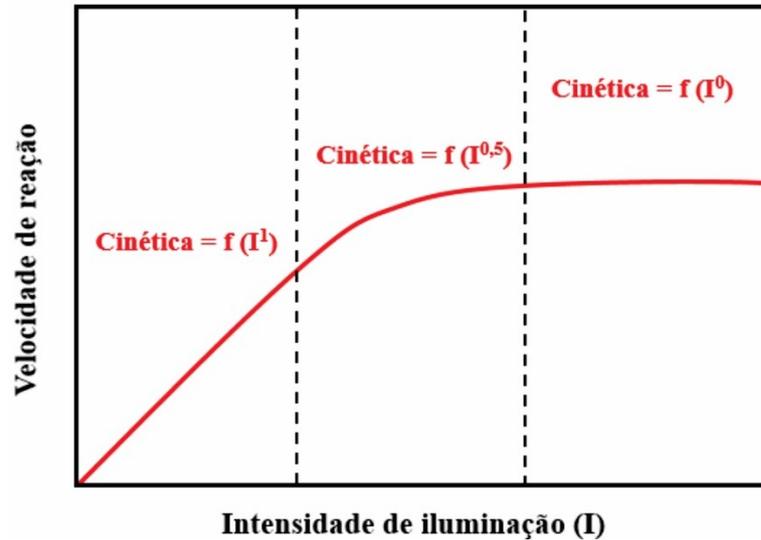
O próprio nome “fotocatálise” já deixa a entender a importância da intensidade de luz para esse processo, uma vez que o catalisador só é ativado (gerando elétrons/lacunas) com a incidência de luz. No que diz respeito a cinética da reação fotocatalítica, a constante de velocidade segue uma dependência do tipo *power-law* ($k = \alpha I^\beta$) com a intensidade de luz. Desta forma, para baixas intensidades de luz, a variação da intensidade de luz é linear com a taxa de reação, e portanto, uma cinética de primeira ordem. Já para intensidades mais altas, a ordem da reação vai diminuindo até atingir uma ordem zero, conforme ilustrado na Figura 2.4 (OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1991; GÁLVEZ et al., 2001; MEHROTRA; YABLONSKY; RAY, 2005). Segundo Parent et al., (1996) , esse comportamento é causado pela geração e recombinação dos pares elétron/lacuna, tendo em vista que as reações químicas são lentas, a taxa de recombinações pode ser elevada com o aumento da intensidade de luz.

Sendo assim, um acréscimo na intensidade de luz gera um aumento na taxa de reação até que o limite de elétrons disponíveis seja atingido. A intensidade de luz pode ser medida tanto por métodos químicos como a actinometria ou físicos fazendo uso de um radiômetro.

Eskandarian et al., (2016) avaliaram os efeitos do comprimento de onda (UVC-254nm; UVB-315 e UVA-365nm) na fotólise e na fotocatalise com TiO₂ da degradação de poluentes emergentes em água. Os autores concluíram que o comprimento de onda UV mostrou-se um

parâmetro mais importante do que a intensidade de luz, e que quanto menor o comprimento de onda mais eficiente é a degradação de FPCP, ou seja, UVC > UVB > UVA.

Figura 2.4: Dependência da intensidade de luz com a velocidade da reação fotocatalítica.



Fonte: Adaptado de (GÁLVEZ et al., 2001).

2.3.3 Modelo cinético da degradação fotocatalítica

A fotocatalise tem ganhado atenção da comunidade científica nas últimas décadas e várias publicações realizadas nessa área mostram que a taxa de degradação desse processo segue o comportamento apresentado pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), conforme Equação (2.1) (HERRMANN, 1999a; OULD-MAME et al., 2000; VINCENT et al., 2010).

$$r = \left[\frac{V_T}{A_c} \right] \left[-\frac{dC_b}{dt} \right] = \frac{k_{app} K C_s}{1 + K C_s} \quad (2.1)$$

Onde:

- r ≡ taxa de degradação [mg/s];
- V_T ≡ volume solução no tanque [m³];
- A_c ≡ área fotocatalítica [m²];
- C_b ≡ concentração do poluente no seio da solução [mg/m³];
- C_s ≡ concentração do poluente na superfície catalítica [mg/m³];
- k_{app} ≡ constante de velocidade aparente [g m/s];
- K ≡ constante de equilíbrio [1/g].

Como base na equação de LH pode-se ter duas situações simplificadoras. Operando em altas concentrações de poluente ($KC_s \gg 1$), o modelo cinético passa a ser de ordem zero, e a taxa de reação não depende da transferência massa externa. Já utilizado baixas concentrações ($KC_s \ll 1$), a cinética passa a ser de primeira ordem e a resistência a transferência de massa deve ser levada em consideração (MEHROTRA; YABLONSKY; RAY, 2005).

2.3.3.1 Determinação da taxa de reação intrínseca

Em muitos processos reativos, entre eles a fotocatalise com catalisador imobilizado, a taxa de degradação de uma espécie química não é determinada apenas pela taxa de reação propriamente dita (intrínseca), mas também pelas taxas de transferência de massa. Nesses casos, diz-se que a reação é limitada pela transferência de massa da espécie química do meio fluido até a superfície catalítica, sendo esse fator predominante em sistemas com baixa concentração de contaminante e baixa turbulência. Desta forma, pode-se quantificar as resistências (reação na superfície e transferência de massa), uma vez que no estado estacionário o fluxo de uma dada espécie química na direção da superfície desse ser igual à taxa de desaparecimento da mesma (MOULIJN; LEEUWEN VAN; SANTEN, 1993; MEHROTRA; YABLONSKY; RAY, 2005). Matematicamente falando tem-se:

$$r = \left[\frac{V_T}{A_c} \right] \left[- \frac{dC_b}{dt} \right] = k' C_s = k_c (C_b - C_s) \quad (2.2)$$

Onde $k' \left[\frac{m}{s} \right]$ e $k_c \left[\frac{m}{s} \right]$ são a constante de velocidade da reação e o coeficiente convectivo de transferência de massa, respectivamente. Escrevendo a taxa de reação em função da concentração da espécie química no seio do fluido, tem-se:

$$C_s = \left(\frac{k_c}{k' + k_c} \right) C_b \quad (2.3)$$

Substituindo a Equação (2.3) na Equação (2.2) tem-se a taxa de reação efetiva/observada em função da concentração do poluente na fase fluida, ou seja, a taxa que leva em consideração tanto a parcela da reação na superfície quanto da limitação a transferência de massa.

$$r_{eff} = \left[\frac{V_T}{A_c} \right] \left[-\frac{dC_b}{dt} \right] = \left(\frac{k'k_c}{k' + k_c} \right) C_b = \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k'} \right)^{-1} C_b = k_{eff} C_b \quad (2.4)$$

A resistência a transferência de massa ($1/k_c$) ainda pode ser dividida em resistência interna e externa. Imobilizações onde a camada de catalisador é espessa podem gerar resistências a transferência de massa interna, a influência da camada imobilizada pode ser determinada através do módulo de Thiele. Finas camadas de catalisador, ou módulos de Thiele menores do que 1 são parâmetros para que a resistência interna a transferência de massa seja negligenciada.

Sistemas bem agitados ou com escoamentos com altos número de Reynolds ($k_c \gg k'$) apresentam limitações a transferência de massa externa insignificantes, sendo assim, a taxa de degradação é dita intrínseca e pode ser definida como:

$$r' = \left[\frac{V_T}{A_c} \right] \left[-\frac{dC_b}{dt} \right] = k' C_b \quad (2.5)$$

Integrando a Equação (2.4) chegamos na expressão da variação da concentração de poluente em relação ao tempo, vide Equação (2.6).

$$C_b = C_{bo} e^{-k_{eff} \left(\frac{A_c}{V_T} \right) t} = C_{bo} e^{-k_{app} t} \quad (2.6)$$

Segundo Dekker, Bliet e Moulijn, (1995) o grau de limitação a transferência de massa externa pode ser quantificado através do fator efetividade externo (E_{ex}), definido como a razão entre a taxa de reação efetiva e a taxa de reação sem limitação a transferência de massa externa (reação intrínseca). Desta forma, para uma reação isotérmica de primeira ordem tem-se:

$$E_{ex} = \frac{k_{eff} C_b}{k' C_b} = \frac{k_{eff}}{k'} ; \text{ onde } k_{eff} = \frac{k' k_c}{k' + k_c} \quad (2.7)$$

O fator efetividade varia de 0 a 1, valores altos da k' induzem a um $E_{ex} \cong 0$ e por consequência, o sistema reacional é predominado pelos efeitos de transferência de massa. Já quando se tem elevados valores de k_c o $E_{ex} \cong 1$ e o sistema não apresenta limitação aos fatores difusionais e sim, aos superficiais (geração de pares elétron/vacância).

2.3.3.2 Determinação da taxa de reação em função da intensidade de luz

Até então apresentou-se todo o equacionamento e algumas características que devem predominar no processo fotocatalítico a fim de se obter a constante de velocidade intrínseca da reação para um sistema com catalisador imobilizado, baixa concentração de poluente e intensidade de luz constante. As principais características apontadas para se chegar a taxa intrínseca foram: eliminar as limitações de transferência de massa interna utilizando uma fina camada imobilizada e trabalhar com regimes de escoamento turbulento com intuito de eliminar resistências externas. No entanto, devido os processos fotocatalíticos serem totalmente dependentes da intensidade de luz, e esse seguir uma relação exponencial com taxa da reação, é interessante acrescentar esse parâmetro ao modelo cinético. Desta forma, pode-se definir o modelo cinético de um reator fotocatalítico isotérmico com catalisador imobilizado como sendo:

$$r'' = \left[\frac{V_T}{A_c} \right] \left[- \frac{dC_b}{dt} \right] = k'' I^\beta C_b \quad (2.8)$$

Onde:

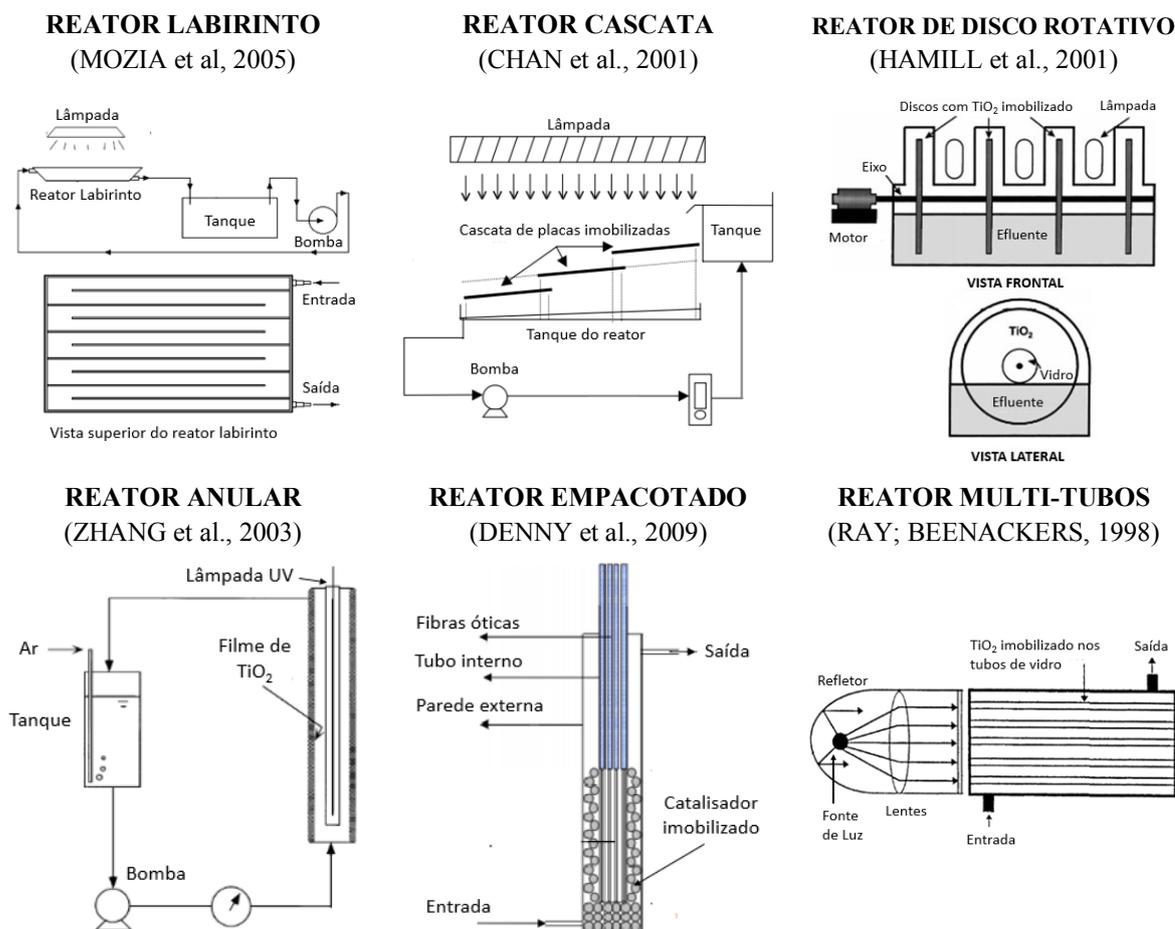
- k'' \equiv constante de velocidade com intensidade de luz variável [m^3/J];
- β \equiv constante exponencial;
- I \equiv intensidade de luz [W/m^2].

2.3.4 reatores fotocatalíticos

A Figura 2.5 apresenta alguns reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado estudados nas últimas décadas para o tratamento de águas. Entre eles, o reator anular foi o mais abordado durante a revisão bibliográfica devido ao melhor aproveitamento da radiação UV.

O reator anular é constituído basicamente por dois tubos concêntricos que formam uma região anular de escoamento. O tubo interno é de quartzo e acomoda a lâmpada, e o externo é a carcaça do equipamento. A entrada e a saída podem ser tanto axial quanto tangencial.

Figura 2.5: Reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado.

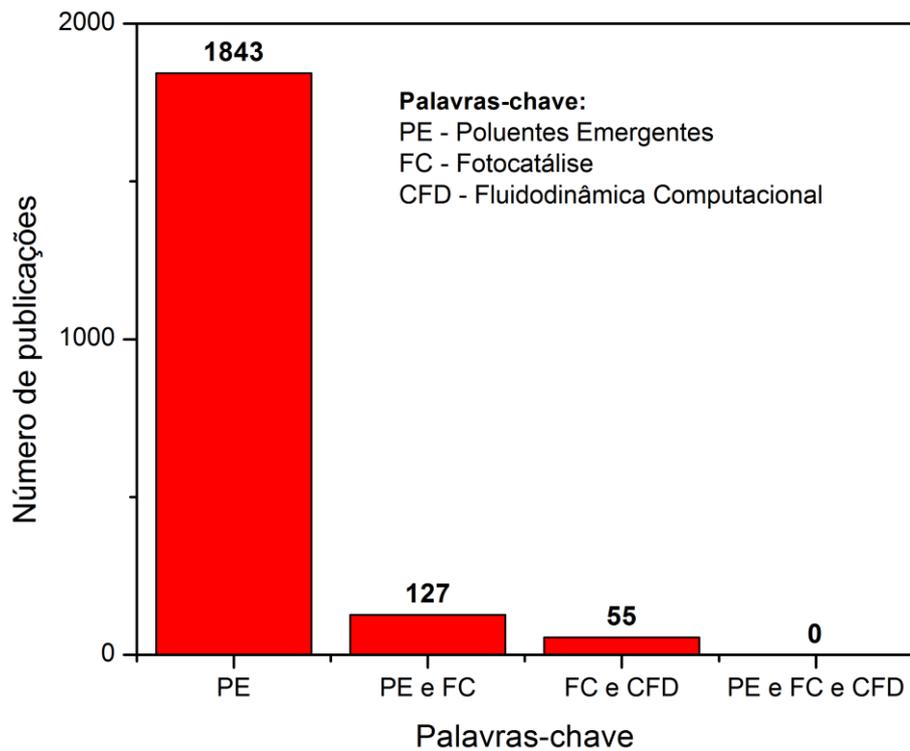


Fonte: Do autor.

2.4 CFD APLICADO À FOTOCATÁLISE

Fluidodinâmica computacional (CFD) é um ramo da mecânica dos fluidos que alinha ferramentas computacionais e métodos numéricos com intuito de analisar fenômenos físicos e químicos de sistemas reais, como escoamento de fluidos, transporte de calor, massa e radiação, bem como reações químicas. Essa ferramenta vem se expandindo nas últimas décadas devido aos avanços computacionais de processamento e a flexibilidade na otimização geométrica de equipamentos industriais. Sendo assim, o CFD tem sido aplicado em diversas áreas, entre elas a fotocatalise, tanto em processos em que o contaminante se encontra na fase gasosa como na fase líquida. Embora a simulação numérica esteja cada vez mais inserida na comunidade científica, trabalhos nessa área ainda são a minoria quando comparados aos trabalhos experimentais, a Figura 2.6 apresenta a número de artigos publicados nas últimas duas décadas para a busca com as palavras-chave poluente emergente, fotocatalise e CFD no site da Scopus.

Figura 2.6: Número de publicações disponibilizadas pelo SCOPUS referente às palavras-chave poluentes emergentes (PE), fotocatalise (FC) e CFD nas últimas duas décadas.



Fonte: SCOPUS, março de 2021

Dos 55 trabalhos encontrados na pesquisa das palavras-chave fotocatalise e CFD estão inseridos estudos em fase gasosa e líquida, bem como estudos com catalisador em suspensão e imobilizado. O processo fotocatalítico envolve uma série de fenômenos que ocorrem simultaneamente e que devem ser considerados em sua totalidade durante a modelagem matemática. Sendo assim, o modelo matemático completo deve levar em conta os fenômenos fluidodinâmicos, de transferência de radiação, de transferência de massa e de reação química.

Com base na pesquisa bibliográfica realizada, apresenta-se na seção seguinte um breve estudo da arte de trabalhos em CFD com enfoque na simulação de reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado para tratamento de água. Os estudos abordam a modelagem matemática dos fenômenos tanto de forma isolada quanto de forma simultânea.

2.4.1 Estado da arte da CFD aplicada a fotocatalise imobilizada para tratamento de água

Dividiu-se as publicações do estado da arte da CFD aplicado a fotocatalise imobilizada em subseções. Essas foram classificadas conforme o fenômeno mais relevante do modelo

matemático dentro do contexto fotocatalítico, e a última subseção, apresta estudos de otimização, tanto geométricos quanto operacionais de reatores fotocatalítico.

2.4.1.1 *Fluidodinâmica*

Segundo Sozzi e Taghipour, (2006), a transferência de quantidade de movimento é extremamente importante na performance de reatores fotocatalíticos no tratamento de água. Isso porque em sistemas em suspensão ocorre a não homogeneidade do catalisador no sistema e em processos imobilizados devido às limitações à transferência de massa externa. Os autores realizaram um estudo investigativo e de validação do comportamento fluidodinâmico em dois reatores anulares com configurações geométricas de entrada diferentes, axial (tipo L) e tangencial (tipo U). Para isso, experimentos físicos de velocimetria por imagem de partícula (PIV) e simulações numéricas utilizando três distintos modelos de turbulência (k- ϵ padrão, k- ϵ realizável e *Reynolds Stress Model-RSM*) foram realizados. Os resultados revelaram que a diferença na entrada tem efeito significativo na distribuição do escoamento, principalmente na região posterior à entrada. A comparação dos dados de PIV com os numéricos mostraram que o modelo RSM foi um pouco superior na predição dos campos de velocidade em relação aos demais, no entanto, devido à alta dependência da malha e alto custo computacional, os autores recomendam a utilização do modelo k- ϵ realizável.

Qi et al., (2011) modelaram a fluidodinâmica e a cinética de degradação em um reator de coluna de bolhas fotocatalítico anular usando abordagem Euleriana para um sistema trifásico. Os resultados obtidos de retenção de gás, comportamento do escoamento dos fluidos, concentração de componentes orgânicos e intensidade de luz foram validados com base em estudos experimentais e dados da literatura. Os autores concluíram que a taxa de degradação dos poluentes orgânicos é controlada pela fluidodinâmica e distribuição local da intensidade de luz no reator e que, portanto, essa modelagem ajuda na otimização, projeto e escalonamento dos reatores fotocatalíticos.

2.4.1.2 *Transferência de massa*

Duran, Taghipour e Mohseni, (2009) investigaram a capacidade de predição de transferência de massa em dois reatores anulares por meio de fluidodinâmica computacional utilizando diferentes modelos hidrodinâmicos. Entre eles, o modelo laminar e os modelos de turbulência k- ϵ padrão, k- ϵ realizável, RSM e Abe-Kondoh-Nagano (AKN). Os autores concluíram que o modelo laminar e o modelo de turbulência AKN foram os que melhor

representaram os dados experimentais para escoamentos com número de Reynolds entre 500 e 11000. O modelo RSM obteve resultados próximos ao AKN, com exceção a região de entrada.

De acordo com Kumar e Bansal, (2012b), a hidrodinâmica e a transferência de massa são duas questões cruciais na performance de reatores anulares. Os autores avaliaram a fluidodinâmica e a transferência de massa em um reator anular por meio de CFD, soluções analíticas de distribuição de velocidade radial e correlações de transferência de massa para escoamento laminar. Sendo assim, os mesmos utilizaram CFD para prever a distribuição de velocidade, a velocidade média e o coeficiente de transferência de massa no reator e compararam essas com os resultados das soluções analíticas e correlações. Kumar e Bansal concluíram que o modelo matemático das simulações numéricas está de acordo com a realidade física, uma vez que erro relativo para a velocidade média ficou em 5,8% e para o coeficiente de transferência de massa em 10%.

2.4.1.3 Transferência de massa com reação

Duran, Mohseni e Taguipour, (2010) utilizaram CFD para estudar a capacidade de vários modelos fluidodinâmicos (laminar, k- ϵ padrão, k- ϵ realizável, RSM e AKN) em prever o comportamento cinético de um reator fotocatalítico anular operando em diferentes condições de limitações difusivas. Os experimentos avaliaram a cinética de degradação do peróxido de hidrogênio utilizando óxido de Mn/Al como catalisador imobilizado na parede externa da região anular. Para escoamentos com baixos números de Reynolds, o modelo laminar teve boa predição dos resultados experimentais. No entanto, em regimes de transição ou escoamentos turbulentos o modelo com melhor predição foi o AKN (desvio dos dados experimentais < 11%), seguido pelo RSM (< 17%). Sendo assim, os autores concluíram que a performance dos modelos está associada a capacidade de predição dos fenômenos de transferência de massa externa.

Kumar e Bansal, (2015) estudaram a degradação de 10 ppm de rodamina B em um reator fotocatalítico anular com dióxido de titânio imobilizado. O processo foi avaliado por duas vias, experimental e numérica, com o intuito de validar o modelo proposto. As simulações foram realizadas utilizando pacote computacional em CFD, o qual considerou os fenômenos de transferência de quantidade de movimento em regime laminar, transferência de massa e reação química como base do modelo matemático. Os resultados numéricos se mostraram próximos dos dados experimentais. Sendo assim, os autores concluíram que a CFD pode ser utilizada para avaliar informações de difícil obtenção por via experimental e na otimização de reatores.

2.4.1.4 *Transferência de radiação*

De acordo com Ho, (2009), a simulação numérica de reatores fotocatalíticos requer modelos acurados para predição da reflexão e refração no interior do reator, uma vez que esses parâmetros podem influenciar a intensidade de luz em seu interior. O autor avaliou por CFD a capacidade preditiva do modelo de radiação *discrete ordinates* (DO) em um dispositivo que simula um reator anular utilizando água com 88% de transmitância na região anular e uma lâmpada UV na região central. Para tal, o impacto da reflexão e da refração da radiação no quartzo e nas paredes do dispositivo sobre a intensidade de luz no ceio do reator foi avaliado comparando os resultados numéricos com dados experimentais da literatura. Os resultados mostraram que desprezando esses fatores ocorre um aumento da radiação próximo a lâmpada e uma redução longe da mesma. Desta forma o autor concluiu que a contabilização da reflexão e da refração durante as simulações aumentam a predição dos resultados em relação aos experimentais.

Segundo Li et al., (2017), reatores UV com paredes internas refletivas são uma forma de aumentar a sua performance. Os autores realizaram um estudo utilizando CFD em um reator anular a fim de avaliar o impacto da reflexão na parede interna sobre a *fluence rate* (FR) no seu interior, com ênfase na reflexão difusiva e variando a transmissibilidade UV (UVT) do sistema. A FR foi simulada utilizando o modelo de radiação DO calibrado por um coeficiente de correção. Os resultados revelaram que o modelo DO calibrado, quando comparado a dados experimentais de FR, obtiveram um desvio menor do que 5% para valores de UVT maiores que 90%. Deste modo, os autores concluíram que reatores com parede interna de alta reflexão (80%) apresentam valores de FRs significativamente maior e de forma mais uniforme no interior do equipamento quando comparado a um reator com parede de reflexão 26%.

2.4.1.5 *Combinação de todos os fenômenos*

Duran, Mohseni e Taguipour, (2011) simularam a degradação do ácido benzoico em reatores fotocatalíticos imobilizados com nanopartículas de dióxido de titânio para o tratamento de água. O modelo matemático abordado leva em conta o transporte de quantidade de movimento, de radiação e de espécie química com reação. Os experimentos foram realizados em reatores anulares de configuração L e U, o último foi abordado utilizando dois comprimentos de lâmpadas distintos. Os experimentos foram conduzidos em diferentes regimes de escoamento, $350 < Re < 11000$. Comparações de dados experimentais e resultados numéricos mostraram que a degradação do ácido benzoico nos reatores estudados é limitada

pela transferência de massa. O modelo de CFD conseguiu prever bem a degradação em condições laminares de escoamento, já em regimes de transição e turbulentos, as simulações não obtiveram a mesma acurácia, e os modelos que melhor reproduziram os dados experimentais foram o *Abe-Kondoh-Nagano* (AKN) e *Reynolds Stress Model* (RSM). Desta forma os autores concluíram que a ferramenta de CFD é capaz de prever os resultados de degradação com satisfação, porém os modelos de turbulência têm dificuldades para prever com precisão sistemas com grandes limitações a transferência de massa externa. Em consequência a essa limitação dos modelos de turbulência, esse trabalho realizou um estudo do efeito do número de Schmidt sobre a predição do processo de fotocatalise para distintos fatores efetividade (E_{ex}).

Segundo Boyjoo, Ang e Pareek, (2013), a análise e projeto de reatores fotocatalíticos é bem mais desafiadora do que em reatores convencionais, uma vez que existe um parâmetro a mais a ser monitorado na reação, a radiação. Uma forma de avaliar essas questões é através da fluidodinâmica computacional. Portanto, os autores apresentaram um estudo de revisão com a modelagem matemática para um reator fotocatalítico com catalisador tanto em suspensão quanto imobilizado. Sendo assim, Boyjoo e colaboradores apresentam os modelos de turbulência, condições de contorno, modelos de emissão e transferência de radiações para ambos os processos fotocatalíticos, suspensão e imobilizado. O trabalho dá um maior enfoque para as simulações com abordagem Euleriana-Euleriana, uma vez que essa tem boa capacidade de prever as grandes escalas com um custo computacional moderado.

Bagheri e Mohseni, (2014) estudaram um fotorreator com luz VUV-185nm/UV-254nm para tratamento de micropoluentes em água por meio de CFD e ensaios experimentais. O modelo matemático utilizado integra as equações de fluidodinâmica, transporte de radiação, transporte de massa e reação química e foi utilizado para predição da degradação do ácido para-clorobenzoico (p-CBA). Os resultados obtidos mostraram que o modelo matemático conseguiu prever bem a degradação do poluente ácido para-clorobenzoico e que a fotólise no comprimento de onda de 185 nm foi a mais dominante durante o processo.

Yusuf et al., (2020) realizaram um estudo de predição por meio de CFD da degradação fotocatalítica de 4-nitrofenol em um micro reator paralelo de configuração em canais com N-TiO₂/nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido imobilizado e operando em modo de recirculação contínua. Os autores observaram que os resultados numéricos mostraram boa concordância com os dados experimentais. Desta forma, Yusuf e colaboradores concluíram que o modelo proposto pode ser utilizado como ferramenta de otimização de micro reatores

operando em recirculação de forma a ser aplicado na degradação fotocatalítica de uma gama de poluentes hídricos.

2.4.1.6 Otimizações geométricas e operacionais do processo

Duran, Mohseni e Taghipour, (2011b) realizaram um estudo de otimização geométrica de um reator anular com catalisador imobilizado combinando resultados de CFD e planejamento experimental Taguchi para a degradação de 2,4-D em água. Frisos circulares foram inseridos na superfície interna da parede externa do reator a fim de avaliar tais aparatos frente os ganhos na transferência de massa, para isso, Reynolds entre 300 e 10000 foram aplicados. O planejamento experimental levou em conta a combinação da razão de fatores como diâmetro interno (D_i), diâmetro externo (D_o), diâmetro hidráulico (D_h) do reator, altura (e) e distância (p) dos frisos em 3 níveis. Os resultados mostraram que a melhor eficiência foi obtida utilizando o menor diâmetro externo, maior D_i/D_o , maior e/D_h e menor p/e . Os autores concluíram que a razão p/e foi a mais significativa, promovendo um aumento de 57% na eficiência de degradação. Desta forma, Duran e colaboradores mostraram que os frisos são uma boa alternativa para diminuir as resistências a transferência de massa externas em reatores fotocatalíticos.

Kumar e Bansal, (2013b) realizaram um estudo de otimização para as variáveis operacionais, concentração de corante, número de Reynolds e tempo de reação em um reator fotocatalítico anular com TiO_2 imobilizado para degradação de Rhodamine B. Para tal, foi utilizado a metodologia de superfície de resposta (MSR) com planejamento de composto central e resultados de CFD. Os valores da variável resposta (eficiência de degradação) inserida na MSR para otimização das variáveis operacionais foram obtidas por meio de CFD. O modelo matemático não levou em conta as equações de transferência de radiação e nem modelos de turbulência, uma vez que se considerou a radiação constante e escoamentos laminares. Os resultados mostraram que os maiores efeitos sobre a degradação foram, em ordem decrescente, o tempo de reação, o número de Reynolds e a concentração de corante, sendo o último não significativo. Conclui-se que a ferramenta de CFD é adequada para predição da degradação em reator fotocatalítico e que a combinação da CFD com MSR pode ser utilizado em otimização de variáveis operacionais de forma a economizar tempo, custo e trabalho.

Dentre os estudos numéricos em processos fotocatalíticos com catalisador imobilizado para o tratamento de água disponíveis na literatura, alguns fazem uso de regimes de escoamento turbulentos a fim de minimizar as resistências a transferência de massa do sistema (TAGHIPOUR; MOHSENI, 2005; EINAGA et al., 2015; DURAN; MOHSENI;

TAGHIPOUR, 2015). Portanto, modelos de fechamento da turbulência robustos são necessários para predição dos fenômenos de transferência de massa. Desta forma, como mostrado em estudos anteriores, os modelos de turbulência têm uma certa dificuldade em prever com exatidão a transferência de massa em sistemas com alta limitação a transferência de massa. Um parâmetro pouco avaliado e de grande importância na predição de fenômenos turbulentos de transferência de massa é o número de Schmidt turbulento (Sc_t). A próxima seção apresenta alguns trabalhos da literatura que abordam tal parâmetro e quais foram seus efeitos frente aos estudos de casos avaliados.

2.4.2 Número de Schmidt turbulento

O Schmidt turbulento é um número adimensional obtido da razão entre a viscosidade cinemática turbulenta (ν_t) e a difusividade mássica turbulenta (D_t).

$$Sc_t = \frac{\nu_t}{D_t} = \frac{\mu_t}{\rho D_t} \quad (2.9)$$

Esse número é utilizado como parâmetro nos modelos de turbulência que são baseados nas equações médias de Reynolds, conhecidas como RANS (*Reynolds-Averaged Navier-Stokes*) e que utilizam a hipótese de gradiente difusivo para obtenção dos fluxos escalares. Desta forma, o número de Schmidt turbulento é incorporado na equação média da conservação de massa de uma espécie com intuito de juntamente com a viscosidade turbulenta realizar o fechamento da turbulência (COMBEST; RAMACHANDRAN; DUDUKOVIC, 2011).

Segundo Goldman e Marchello, (1969), nos primórdios dos trabalhos investigativos do número de Schmidt em escoamentos turbulentos de transferência de massa, assumia-se que esse valor era unitário. No entanto, os autores apontaram que o número de Schmidt turbulento é uma função da natureza do escoamento e das propriedades moleculares, podendo assim apresentar valores tanto abaixo quanto acima do valor unitário.

De acordo com Tominaga e Stathopoulos, (2007) não existe um valor universal para o Sc_t e valores empíricos vêm sendo utilizados em diversos estudos. Os autores realizaram uma revisão da literatura a fim de apresentar os valores ótimos do Sc_t para escoamentos de dispersão atmosférica. Os resultados levantados mostraram que os valores ótimos se encontram em uma larga faixa que vai de 0,2 a 1,3 de acordo com as características do escoamento e geométricas, sendo esses valores um tanto diferentes dos comumente utilizados em softwares de simulação, faixa de 0,7 a 0,9. Desta forma, os autores concluíram que o Sc_t tem influência relevante nas

predições de escoamentos turbulentos com transferência de massa e que o mesmo deve ser cuidadosamente escolhido perante as condições do escoamento.

2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A crescente demanda por fármacos e a utilização em massa de produtos de cuidado pessoais acabam contaminando as águas superficiais e subterrâneas. Como os tratamentos de água convencionais não são eficientes em eliminar essas substâncias, os FPCP foram classificados como poluentes emergentes. Uma tecnologia alternativa para se efetuar o tratamento das águas residuárias é fazendo uso de processos fotocatalíticos, que por meio de um catalisador semicondutor e luz UV, geram radicais hidroxilas. Esses radicais são agentes oxidantes fortes e capazes de realizarem a degradação e até mesmo a completa mineralização dos poluentes emergentes. No entanto, devido os processos alternativos como a fotocatalise ainda terem um custo elevado de operação, um pequeno aumento na eficiência desses processos pode levar a grandes economias no longo prazo. Sendo assim, esse trabalho se propôs a definir uma metodologia numérica capaz de prever o processo fotocatalítico, bem como valida-la com dados da literatura e de bancada, e aplica-la na otimização de um reator fotocatalítico anular para fins de tratamento de poluentes emergentes. Isso é válido uma vez que existe uma lacuna de trabalhos na literatura com essa finalidade, ilustrado na Figura 2.6.

Desta forma, para que a otimização do reator seja alcançada tem-se a necessidade de definir a ferramenta computacional para as simulações numéricas, bem como o modelo cinético que represente os poluentes emergentes. Com base no levantamento bibliográfico abordado nesta unidade, definiu-se por utilizar uma ferramenta de CFD para as simulações numérica, uma vez que essa tem a capacidade de prever os fenômenos hidrodinâmicos, de transferência de massa e radiação que são o alicerce dos processos fotocatalíticos. Dentro dos estudos numéricos abordados, observou-se a importância de se definir o modelo de turbulência e seus parâmetros na predição da transferência da espécie química, principalmente em processos reativos no qual existe alta limitação a transferência de massa externa.

Para a cinética do processo fotocatalítico, ainda fundamentado na literatura definiu-se por trabalhar com o catalisador imobilizado uma vez que esse processo dispensa etapas de recuperação. O catalisador aplicado nesse trabalho foi o TiO_2 , devido este ser insolúvel em água, ter alta área superficial e boa estabilidade química. O dióxido de titânio foi suportado em placas de vidro jateadas a fim de aumentar a impregnação do mesmo devido à alta rugosidade. A técnica de imobilização de TiO_2 em vidro escolhida foi por tratamento térmico, uma vez que

essa se mostrou ter boa eficiência e baixa perda de atividade devido à lixiviação. Por fim, optou-se por utilizar o ácido salicílico como o poluente emergente nesse estudo, tendo em vista que o mesmo é encontrado nas águas residuárias tanto por ser utilizado como produto final quanto por ser gerado da oxidação de outros produtos, por exemplo a aspirina.

CAPÍTULO III

MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática juntamente com os métodos numéricos e os algoritmos de programação são os pilares por trás da fluidodinâmica computacional. A modelagem matemática propriamente dita é fundamentada pelas equações de conservação que regem os fenômenos físicos/químicos reais. Já os métodos numéricos juntamente com os algoritmos são ferramentas utilizadas para solucionar tais equações com intuito de ao final do processo se obter uma predição da realidade dentro das condições aplicadas no estudo.

Neste estudo, o processo fotocatalítico como um todo é modelado com base nas equações de conservação da massa total, da quantidade de movimento, da massa de uma espécie química e da radiação no interior do reator, bem como nas condições de contorno e na cinética de reação.

3.1 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

As equações de conservação são definidas conforme o regime de escoamento ao qual o sistema está incorporado, podendo ser elaboradas para prever tanto processos laminares, a baixos Reynolds, onde apenas as forças moleculares são predominantes quanto em condições turbulentas. Nesse último, o transporte das propriedades conserváveis não depende apenas dos atributos moleculares do escoamento, mas também de um novo termo gerado devido ao caos. Esse novo termo é fruto da aplicação da abordagem da média de Reynolds (RANS) nas equações de conservação laminar. Essa considera a decomposição da propriedade conservável instantânea (\mathbf{v} , x) como sendo o seu valor médio ($\bar{\mathbf{v}}$) mais a flutuação (\mathbf{v}'). Desta forma, o produto das flutuações médias da propriedade conservável e da velocidade do escoamento é o termo responsável pelo transporte turbulento ($\overline{\mathbf{v}' \cdot \mathbf{J}_t}$) (RENADE, 2002). O sub índice “t” das equações abordadas nessa unidade são referentes às propriedades turbulentas, o traço acima das propriedades refere-se ao valor médio e as aspas simples representam a flutuação das mesmas.

As equações de conservação do processo fotocatalítico aqui abordadas admitem que o sistema é estacionário, isotérmico, e que o fluido em estudo é Newtoniano, incompressível e com propriedades constantes (DURAN; MOHSENI; TAGHIPOUR, 2011a).

3.1.1 Equações de conservação para o escoamento laminar

Conservação da massa total

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}) = 0 \quad (3.1)$$

Conservação da quantidade de movimento

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla P - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau} + \rho \mathbf{g} \quad \text{onde:} \quad \boldsymbol{\tau} = \mu(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \frac{2}{3} \mu \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \quad (3.2)$$

Conservação da espécie química

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} x_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i \quad \text{onde:} \quad \mathbf{J}_i = -D_m \nabla \cdot (\rho x_i) \quad ; \quad i = 1, 2 \dots n - 1 \quad (3.3)$$

3.1.2 Equações de conservação para o escoamento turbulento

Conservação da massa total

$$\nabla \cdot (\bar{\mathbf{v}}) = 0 \quad (3.4)$$

Conservação da quantidade de movimento

$$\nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}} + \rho \bar{\mathbf{v}}' \bar{\mathbf{v}}') = -\nabla \bar{P} - \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\tau}} + \rho \mathbf{g} \quad \text{para} \quad \bar{\boldsymbol{\tau}}_t = \rho \bar{\mathbf{v}}' \bar{\mathbf{v}}' \quad (3.5)$$

$$\text{Logo,} \quad \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{\mathbf{v}}) = -\nabla \bar{P} - \nabla \cdot \bar{\boldsymbol{\tau}}^{\text{eff}} + \rho \mathbf{g} \quad \text{onde:} \quad \bar{\boldsymbol{\tau}}^{\text{eff}} = \bar{\boldsymbol{\tau}} + \bar{\boldsymbol{\tau}}_t \quad (3.6)$$

Conservação da espécie química

$$\nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{x}_i + \rho \bar{\mathbf{v}}' \bar{x}_i') = -\nabla \cdot \bar{\mathbf{J}}_i \quad \text{onde:} \quad \bar{\mathbf{J}}_i = -D_m \nabla \cdot (\rho \bar{x}_i) \quad \text{e} \quad \rho \bar{\mathbf{v}}' \bar{x}_i' = -D_t \nabla \cdot (\rho \bar{x}_i) \quad (3.7)$$

$$\text{Logo,} \quad \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{v}} \bar{x}_i) = \nabla \cdot \left[\left(\rho D_m + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla \bar{x}_i \right] \quad \text{onde:} \quad Sc_t = \frac{\mu_t}{\rho D_t} \quad (3.8)$$

Onde:

$\rho \equiv$ massa específica;	$\mathbf{v} \equiv$ velocidade;
$P \equiv$ Pressão;	$\mathbf{g} \equiv$ aceleração da gravidade;
$\mu \equiv$ viscosidade dinâmica;	$\mathbf{I} \equiv$ tensor unitário;
$\mu_t \equiv$ viscosidade dinâmica turbulenta;	$\boldsymbol{\tau} \equiv$ tensor tensão molecular;
$x_i \equiv$ fração mássica da espécie química i ;	$\boldsymbol{\tau}_t \equiv$ tensor tensão turbulento;
$D_m \equiv$ difusividade mássica;	$\mathbf{J}_i \equiv$ fluxo mássico;
$D_t \equiv$ difusividade turbulenta;	$Sc_t \equiv$ número de Schmidt turbulento.

Após realizado a decomposição de Reynolds, novas variáveis são geradas, sendo assim, equações e parâmetros adicionais são necessários para que o fechamento do modelo matemático seja concretizado. Para tal, a definição do Sc_t e de modelos de turbulência capazes de prever o tensor turbulento e a viscosidade turbulência são necessários, bem como a definição de suas constantes, constituídas a partir de dados experimentais.

O número de Schmidt turbulento é um dos parâmetros gerados devido a decomposição da equação da conservação da espécie química quando utilizado a hipótese de gradientes difusivos. Esse parâmetro é geralmente considerado um valor fixo nos simuladores, vide o valor de 0,7 utilizado como padrão do FLUENT 15. No entanto, como visto na revisão bibliográfica, esse não se comporta da mesma forma em todas as situações, variando tanto com o tipo de fenômeno quanto ao modelo de turbulência utilizado. Portanto, o número de Schmidt turbulento foi um parâmetro avaliado nesse trabalho. Para isso, variou-se o seu valor dentro de uma faixa de 0,2 a 1,1 para três modelos de turbulência e 5 condições distintas de limitação a transferência de massa, a fim de avaliar o seu efeito sobre a constante cinética de velocidade.

3.1.3 Equações de fechamento da turbulência

Os modelos de turbulência são um conjunto de equações que expressam a difusão gerada pelo produto das flutuações da velocidade na aplicação do processo de médias de Reynolds (RANS) a fim de fazer o fechamento do problema. Sabe-se que não existe um modelo de turbulência universal para todos os tipos de escoamento. Desta forma, existe duas classes de modelos de turbulência fundamentados na abordagem RANS: aqueles que fazem uso do conceito de viscosidade turbulenta para calcular o tensor turbulento e os que não o fazem (RENADE, 2002). Nesse trabalho utilizou-se quatro modelos de turbulência para simular o processo fotocatalítico, três que fazem uso da abordagem de viscosidade turbulenta, **k- ϵ (padrão)** (LAUNDER; SPALDING, 1974), **k- ϵ (AKN)** (ABE; KONDOH; NAGANO, 1994) e **k- ω SST** (MENTER, 1994), um que não faz uso dessa abordagem, *Reynolds Stress Model (RSM)* (LAUNDER et. al., 1975). O modelo **k- ω SST** apresentou resultados muito próximos aos valores obtidos com o modelo **k- ϵ (padrão)** utilizando o modelo de parede *Enhanced Wall Treatment (EWT)*. Isso pode ser relacionado ao fato de que o modelo **k- ω SST** utiliza o modelo **k- ϵ (padrão)** para modelar o seio do escoamento e o modelo **k- ω (padrão)** para regiões próximas a parede, fazendo essa transição por meio de funções de amortecimento. Sendo assim, como utilizou-se esse modelo apenas para avaliações preliminares, não será discutido nesta seção. Maiores detalhes sobre o modelo podem ser encontrados no artigo de Menter (1994).

3.1.3.1 Modelos que fazem uso da viscosidade turbulenta

A hipótese de viscosidade turbulenta é praticamente uma analogia à abordagem utilizada para calcular o tensor tensão molecular, no entanto, a viscosidade dinâmica que é uma propriedade do fluido é substituída pela viscosidade turbulenta que é uma propriedade que depende do estado local do escoamento ou turbulência (RENADE, 2002). Sendo assim, o tensor tensão turbulento de Reynolds é calculado através da Equação (3.9).

$$-\boldsymbol{\tau}_t = \mu_t(\nabla\mathbf{v} + \nabla\mathbf{v}^T) - \frac{2}{3}I(\mu_t\nabla \cdot \mathbf{v} + \rho k) \quad (3.9)$$

Dentre os modelos de turbulência que fazem uso da hipótese de viscosidade turbulenta, o modelo de duas equações, $k - \varepsilon$ padrão, é sem dúvida o mais aplicado em sistemas de escoamento internos. Existe vários modelos que surgiram fundamentados nesse modelo, aqui será abordado o próprio modelo $k - \varepsilon$ padrão e o modelo $k - \varepsilon$ AKN. O equacionamento de ambos os modelos bem como as constantes empíricas utilizadas são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Sistema de equações do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ padrão e AKN.

Modelo de turbulência $k - \varepsilon$ (padrão e AKN)					
$\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}k) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \rho P^k - \rho\varepsilon$				(3.10)	
$\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} f_\varepsilon \frac{\varepsilon}{k} P^k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$				(3.11)	
$\mu_t = C_\mu f_\mu \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$		(3.12)	$P^k = \mu_t [\nabla\mathbf{v} + (\nabla\mathbf{v})^T] : \nabla\mathbf{v}$		
$k - \varepsilon$ - padrão		$f_\varepsilon = 1$			(3.14)
		$f_\mu = 1$			(3.15)
$C_\mu = 0,09$	$C_{\varepsilon 1} = 1,44$	$C_{\varepsilon 2} = 1,92$	$\sigma_k = 1,00$	$\sigma_\varepsilon = 1,30$	
$k - \varepsilon$ - AKN		$f_\varepsilon = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{y^*}{3,1}\right) \right\}^2 \left[1 + 0,3 \exp\left\{-\left(\frac{R_T}{6,5}\right)^2\right\} \right]$			(3.16)
		$f_\mu = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{y^*}{14}\right) \right\}^2 \left[1 + \frac{5}{R_T^{3/4}} \exp\left\{-\left(\frac{R_T}{200}\right)^2\right\} \right]$			(3.17)
		$R_T = \frac{k^2}{v\varepsilon} ; y^* = \frac{vy}{v} \quad \text{onde } v = \frac{\mu}{\rho}$			(3.18)
$C_\mu = 0,09$	$C_{\varepsilon 1} = 1,50$	$C_{\varepsilon 2} = 1,90$	$\sigma_k = 1,40$	$\sigma_\varepsilon = 1,40$	

Fonte:(JONES; LAUNDER, 1972), (ABE; KONDOH; NAGANO, 1994) e (JAGADEESH; MURALI, 2005).

A viscosidade turbulenta utilizada no modelo $k - \varepsilon$ é uma função que relaciona a energia cinética turbulenta (k) e sua dissipação (ε) conforme Equação (3.12). Para determinação dos valores locais de k e ε é necessário descrever uma equação de transporte para cada uma das variáveis, conforme Equações (3.10) e (3.11). O modelo $k - \varepsilon$ é dito um modelo isotrópico uma vez que a parcela da turbulenta é a mesma no cálculo de todos os tensores.

O **modelo $k - \varepsilon$ padrão** é um modelo qualificado para predição da turbulência distante da parede em escoamentos altamente turbulentos e bem desenvolvidos, tendo algumas limitações em escoamentos com mudanças bruscas na intensidade de turbulência do sistema.

O **modelo $k - \varepsilon$ AKN** é um modelo gerado sobre a plataforma do $k - \varepsilon$ padrão, porém, com intuito de também capturar os efeitos da região da camada próxima a parede. Esse modelo incorpora efeitos de amortecimento nas constantes empíricas e adiciona funções no cálculo da viscosidade turbulenta e na equação de transporte da dissipação da energia cinética.

3.1.3.2 Modelos que não fazem uso da viscosidade turbulenta

Diferentemente dos modelos de turbulência vistos anteriormente, o **modelo RSM** não faz uso da viscosidade turbulenta para determinação dos tensores turbulentos. O modelo RSM gera uma equação de transporte para cada um dos 6 tensores que precisam ser determinados, conforme a Equação (3.19) apresentada na Tabela 3.2. Essa tabela mostra todos os termos característicos de uma equação de transporte, como o termo de produção \mathbf{Y} , os termos devido à pressão $\mathbf{\Pi}_1$ e $\mathbf{\Pi}_2$, os termos devido as difusões molecular $\mathbf{\Psi}_M$ e turbulenta $\mathbf{\Psi}_t$, bem como o termo de dissipação de energia cinética, último termo da equação. A Tabela 3.2 ainda apresenta as constantes empíricas aplicadas para o fechamento do modelo. Portanto, pode-se notar que o modelo RSM é um modelo mais robusto que os modelos $k - \varepsilon$ padrão e AKN uma vez que esse consegue capturar as anisotropias dos tensores. No entanto, devido às seis equações adicionais de transporte geradas, o custo computacional desse modelo também é bem maior.

Tanto o modelo $k - \varepsilon$ padrão quanto o modelo RSM não tem a capacidade de predizer o escoamento próximo a região da parede por si próprio como é o caso do modelo AKN, que é pertencente à classe de modelos de baixo Reynolds. Portanto, para que esses modelos consigam contabilizar os efeitos da camada limite, tem-se a necessidade de utilizar um modelo de parede.

Tabela 3.2: Sistema de equações do modelo de turbulência RSM.

Modelo de turbulência (<i>Reynolds Stress Model</i> - RSM)						
$\nabla \cdot \mathbf{v}(\boldsymbol{\tau}_t) = \mathbf{Y} + \boldsymbol{\Pi}_1 + \boldsymbol{\Pi}_2 + \boldsymbol{\Psi}_M + \boldsymbol{\Psi}_t - \frac{2}{3} \boldsymbol{\delta} \rho \varepsilon$						(3.19)
$\mathbf{Y} = -\rho[\boldsymbol{\tau}_t \cdot \nabla \mathbf{v} + \boldsymbol{\tau}_t \cdot (\nabla \mathbf{v})^T]$						(3.20)
$\boldsymbol{\Pi}_1 = -\rho \varepsilon \left[C_{s1} \mathbf{b} + C_{s2} \left(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b} - \frac{1}{3} \mathbf{b} : \mathbf{b} \boldsymbol{\delta} \right) \right] - C_{r1} \mathbf{Y} \cdot \mathbf{b} + C_{r2} \rho k \mathbf{S} - C_{r3} \rho k \mathbf{S} \sqrt{\mathbf{b} : \mathbf{b}}$						(3.21)
$\boldsymbol{\Pi}_2 = + C_{r4} \rho k \left(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}^T + \mathbf{S} \cdot \mathbf{b}^T - \frac{2}{3} \mathbf{S} \boldsymbol{\delta} \right) + C_{r5} \rho k (\mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\Omega}^T + \boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{b}^T)$						(3.22)
$\mathbf{b} = \frac{\boldsymbol{\tau}_t}{k} - \frac{2}{3} \boldsymbol{\delta}$		$\mathbf{S} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T]$		$\boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T]$		(3.23)
$\boldsymbol{\Psi}_t = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \nabla \boldsymbol{\tau}_t \right)$		$\boldsymbol{\Psi}_M = \nabla \cdot (\mu \nabla \boldsymbol{\tau}_t)$		$\mathbf{k} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\tau}_t$		(3.24)
$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P^k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$						(3.25)
$\mu_t = C_\mu \rho \frac{\varepsilon^2}{k}$			$P^k = \mu_t [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] : \nabla \mathbf{v}$			(3.26) (3.27)
$C_{s1} = 3,4$	$C_{s2} = 4,2$	$C_{r1} = 1,8$	$C_{r2} = 0,8$	$C_{r3} = 1,3$	$C_{r4} = 1,25$	
$C_{r5} = 0,4$	$C_\mu = 0,09$	$C_{\varepsilon 1} = 1,44$	$C_{\varepsilon 2} = 1,92$	$\sigma_k = 1,00$	$\sigma_\varepsilon = 1,30$	

Fonte: (GIBSON, M.M; LAUNDER, 1978), (LAUNDER, 1989) e (SPEZIALE; SARKAR; GATSKI, 1991).

3.1.3.3 Modelos de parede

A região próxima a parede altera as características do escoamento de uma forma não trivial. Isso ocorre devido à camada limite turbulenta ser dividida em 3 regiões que são dependentes das condições do escoamento e das propriedades do fluido. Portanto, tem-se a região da subcamada laminar que fica bem próximo a parede, onde as forças viscosas são predominantes, seguida pela região de amortecimento, onde tem-se um equilíbrio entre as forças viscosas e turbulentas, e pôr fim, a região totalmente turbulenta (RENADE, 2002).

Existem duas formas de se abordar a modelagem da região da parede. Na primeira delas, a subcamada laminar e a camada de amortização não são resolvidas, ao invés disso, fórmulas semiempíricas são utilizadas para fazer a ponte da parede até a região totalmente turbulenta. Na segunda abordagem, as regiões viscosas são solucionadas devido a algumas modificações nos modelos e ao refino da malha numérica na região da parede.

Um dos modelos de parede disponíveis no FLUENT e capaz de modelar a região da parede na sua totalidade é o *Enhanced Wall Treatment* (EWT). O modelo EWT é fundamentado na abordagem do modelo de duas camadas, onde toda a região é subdividida em uma região

viscosa e outra totalmente turbulenta. Essa demarcação é determinada pelo Re_y , que é função da distância da parede, da energia cinética e das propriedades do fluido, idem Equação (3.28).

$$Re_y = \frac{\rho y \sqrt{k}}{\mu} \quad (3.28)$$

Desta forma, para valores de $Re_y > 200$ a viscosidade turbulenta é calculada conforme previsto nos modelos k-ε padrão e RSM, já quando $Re_y < 200$, essa é calculada conforme modelo empregado por Wolfshtein, (1969). Uma função de suavização também foi definida a fim de fazer a transição entre as duas regiões e evitar problemas de convergência.

Sendo assim, as simulações realizadas utilizando os modelos k-ε padrão e RSM abordadas nesse trabalho fizeram uso do modelo de parede EWT a fim de capturar os fenômenos próximos a parede, que são de extrema importância, uma vez que a reação se dá na parede do reator.

3.1.4 Equação de conservação do transporte radioativo

A forma como os fótons de luz se propagam em todo o sistema fotocatalítico é descrita pela equação de transporte radioativo (ETR), conforme Equação (3.29). Essa contabiliza tanto as perdas por absorção, primeiro termo da depois da igualdade, quanto as perdas e ganhos devido ao espalhamento da luz, segundo e terceiro termo respectivamente. O sub índice λ denota o comprimento de onda da radiação sendo transportada (PAREEK; ADESINA, 2004).

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_\lambda I_\lambda(s, \Omega) - \sigma_\lambda I_\lambda(s, \Omega) + \frac{1}{4\pi} \sigma_\lambda \int_0^{4\pi} p(\Omega \rightarrow \Omega') I_\lambda(s, \Omega') d\Omega' \quad (3.29)$$

Onde:

$I \equiv$	intensidade de radioativa;	$s \equiv$	direção do transporte;
$\kappa \equiv$	coeficiente de absorção;	$\Omega \equiv$	ângulo sólido;
$\sigma \equiv$	coeficiente de espalhamento;	$p \equiv$	função fase.

Sistemas que não tem o catalisador em suspensão, ou seja, aqueles onde o catalisador encontra-se suportado na superfície do reator, em fibras, monólitos, entre outros suportes, não apresentam espalhamento ($\sigma_\lambda = 0$). Logo, a equação do transporte radioativo (Equação (3.29)) pode ser simplificada até derivar na lei de Beer-Lambert (SWINEHART, 1962) ,a qual

considera apenas o termo relativo à parcela de absorção da intensidade de luz, conforme mostrado na Equação (3.30) (BOYJOO; ANG; PAREEK, 2013). Sendo assim, sistemas imobilizados não necessitam modelar o espalhamento, apenas contabilizar as parcelas referente à reflexão das paredes e à refração do meio.

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_\lambda I_\lambda(s, \Omega) \quad (3.30)$$

3.2 CONDIÇÕES DE CONTORNO

As condições de contornos complementam a equação da fluidodinâmica e as equações das conservações de massa da espécie química e da radiação para a completa solução dos estudos de caso. Dentre as condições de contorno disponíveis para o modelo de radiação, pode-se considerar a parede como sendo opaca ou semitransparente (ANSYS FLUENT, 2013).

Na **condição de contorno de parede opaca**, o fluxo de luz que atinge a parede pode ser totalmente absorvido, totalmente refletido ou uma fração de ambos. A parcela do fluxo refletida pode ocorrer tanto de forma difusiva (todas as direções) quanto especular (direção regular), sendo a forma difusiva predominante em superfícies rugosas e a especular em superfícies lisas. A quantidade do fluxo de radiação (q_I) absorvida ou refletiva, bem como a forma que a parcela refletida ocorre é definida dependendo do valor da emissividade (ϵ_w) da parede e da sua fração de difusão (f_d), conforme a relação entre as Equações (3.31), (3.32) e (3.33).

$$\text{Energia refletida difusivamente} = f_d(1 - \epsilon_w)q_I \quad (3.31)$$

$$\text{Energia refletida especularmente} = (1 - f_d)(1 - \epsilon_w)q_I \quad (3.32)$$

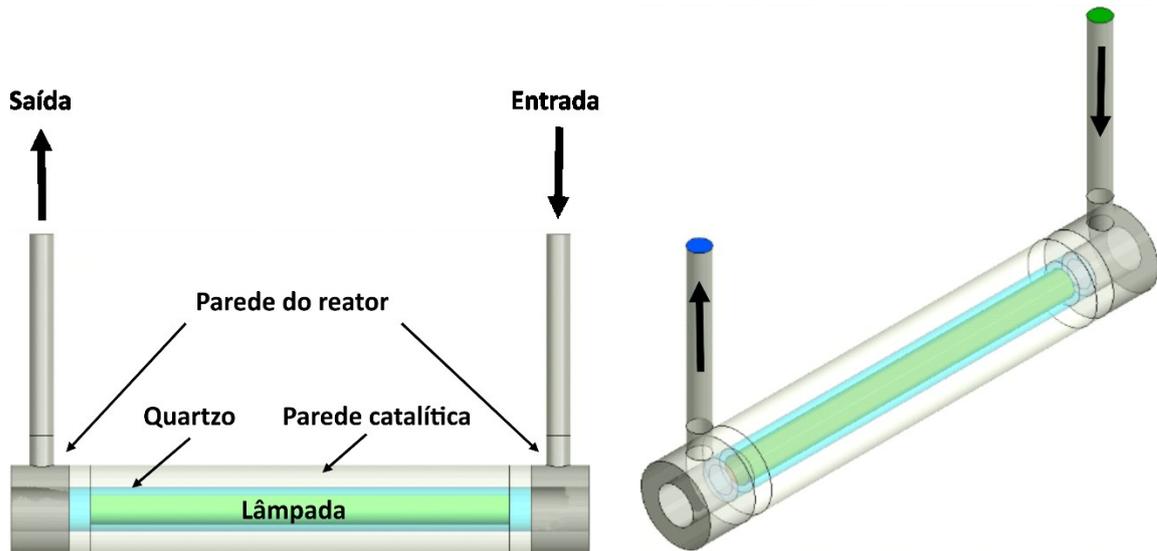
$$\text{Energia absorvida pela parede} = \epsilon_w q_I \quad (3.33)$$

Na **condição de contorno de parede semitransparente**, essa pode ser especificada como interior ou exterior. Na parede interior (condição do quartzo) a radiação incidente pode atravessar a parede e ser transmitida para o meio adjacente, podendo ocorrer absorção, reflexão e refração nesse processo dependendo das propriedades (índice de refração (n)) e espessura da mesma. Já na condição externa, essa é considerada como uma fonte emissora de radiação, ex: condição utilizada na lâmpada. Ambas condições de contorno de reflexão da parede semitransparente podem ser tanto da forma difusiva quanto especular.

A direção do fluxo de luz refletida é governada segundo a lei de Fresnel, já o sentido do feixe de luz transmitido entre dois meios com índice de refração diferentes, obedece a lei de Snell (BOLTON, 2000).

As principais condições de contorno (Figura 3.1) aplicadas aos processos fotocatalíticos simulados nesse trabalho encontram-se disponíveis na Tabela 3.3.

Figura 3.1: Ilustração de geometria de um reator anular tipo U para demonstrar as condições de contorno aplicadas em simulações de processos fotocatalíticos.



Fonte: Do autor.

Tabela 3.3: Principais condições de contorno das simulações do processo fotocatalítico.

Localização	Condições aplicadas
Entrada	<ul style="list-style-type: none"> - Velocidade prescrita: VCE^1 - Fração dos componentes prescrita: VCE^1 - Intensidade Turbulenta: $IT = Re^{-\frac{1}{8}}$ - Diâmetro hidráulico: VCE^1
Saída	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Outflow</i>: gradiente zero para todas as variáveis exceto pressão - Intensidade Turbulenta: $IT = Re^{-\frac{1}{8}}$ - Diâmetro hidráulico: VCE^1
Parede do reator	<ul style="list-style-type: none"> - Condição de não deslizamento: $v = 0$ - Fluxo difusivo das espécies zero: $\frac{dC_i}{dr} \Big _{r=parede} = 0$ - Parede opaca: reflexão VCE^1
Parede catalítica	<ul style="list-style-type: none"> - Condição de não deslizamento: $v = 0$ - Taxa de reação prescrita: $J_i \cdot \mathbf{n} = R_i$ - Parede opaca: absorção total ($\epsilon = 1$)
Lâmpada	<ul style="list-style-type: none"> - Condição de não deslizamento: $v = 0$ - Parede semitransparente exterior: irradiação difusiva (VCE^1)
Quartzo	<ul style="list-style-type: none"> - Condição de não deslizamento: $v = 0$ - Parede semitransparente interior com fluxo totalmente especular - Espessura: (VCE^1)

Fonte: Do autor. (¹VCE: Valor variado conforme estudo de caso)

3.3 SOLUÇÃO NUMÉRICA

Para a solução numérica dos modelos matemáticos, os quais são predominantemente equações diferenciais parciais, necessita-se realizar a discretização numérica do sistema, que consiste na transformação de equações diferenciais parciais no domínio do contínuo matemático, em equações algébricas discretas para cada ponto da malha numérica. Sendo assim, nesta seção aborda-se de forma sucinta as técnicas de soluções numéricas e os métodos de discretizações utilizados durante o trabalho.

Todas as simulações foram realizadas no *software* FLUENT 15 que faz uso do método dos volumes finitos para a discretização do sistema de equações governantes. Utilizou-se como configuração de solução dos casos estudados o esquema de interpolação *upwind* de segunda ordem para todas as variáveis exceto a pressão, a qual fez-se uso do esquema PRESTO. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Para a solução das equações de transporte da radiação utilizou-se o método volume finito (VF) que é uma modificação do método DO (*Discrete Ordinates*) puro. Da mesma forma que é feito uma discretização da malha em vários volumes de controle, o VF faz uma discretização desse domínio em vários ângulos de controle a fim de contabilizar a intensidade e direção dos raios de luz. Uma discussão completa sobre a formulação do método VF pode ser encontrada nos trabalhos (RAITHBY; CHUI, 1990; CHUI; RAITHBY; HUGHES, 1992; CHUI; RAITHBY, 1993; CHAI; LEE; PATANKAR, 1994).

O método VF necessita de dois parâmetros para realizar a discretização dos ângulos sólidos da malha. Um deles é o número de divisões (Div) por quadrante do domínio em estudo, que especifica o número de direções do sistema. Caso esse número de direções não seja definido corretamente, pode ocorrer regiões de maior concentração de intensidade de luz, denominado em inglês por “Ray effect”. O segundo é o número de pixels, esse parâmetro é como se fosse um refino do ângulo de controle e caso não seja definido corretamente pode acarretar em problema referentes ao sentido do fluxo radioativo na superfície dos elementos, denominada em inglês por “Control angle Overhang” (PAREEK; ADESINA, 2004; PAREEK et al., 2008). Sendo assim, um estudo de caso sobre o número de divisões e o número de pixels ideal frente a variável resposta foi avaliado nesse trabalho.

3.4 QUANTIFICAÇÃO DA INCERTEZA NÚMERICA

A incerteza numérica resulta da discretização do problema e de erros iterativos de convergência. A quantificação da incerteza numérica é importante tendo em vista que a simples obtenção de uma solução não garante a sua confiabilidade. A incerteza numérica é calculada por meio de métodos que realizam uma estimativa do erro de discretização. Para este trabalho utilizou-se o estimador GCI (*Grid Convergence Index*) (ROACHE, 1994).

O GCI realiza uma estimativa do erro de refinamento da malha numérica fundamentado na teoria generalizada da extrapolação de Richardson. Este método se baseia na obtenção de duas soluções numéricas distintas (f_1 e f_2), uma relativo à solução de uma malha refinada e a outra referente à solução de uma malha grosseira (ROACHE, 1994). Em seguida, o erro fracionado de Richardson é obtido para a malha refinada (E_1) e para a malha grosseira (E_2) conforme:

$$E_1^{refinada} = \frac{\zeta}{1 - r^q} \quad (3.34)$$

$$E_2^{grosseira} = \frac{r^q \zeta}{1 - r^q} \quad (3.35)$$

Onde (q) é a ordem formal da precisão do algoritmo e (ζ) é o erro absoluto entre as soluções obtido pela equação:

$$\zeta = |f_1 - f_2| \quad (3.36)$$

De forma a garantir a confiabilidade do erro obtido, um fator de segurança (F_s) é incorporado na Equação (3.34) e Equação (3.35), produzindo assim uma equação de GCI para a malha refinada e outro para a malha grosseira conforme:

$$GCI_1^{refinada} = F_s \frac{\zeta}{1 - r^q} \quad (3.37)$$

$$GCI_2^{grosseira} = F_s \frac{r^q \zeta}{1 - r^q} \quad (3.38)$$

Um valor de $F_s = 1$ resulta um GCI igual ao módulo do erro e um $F_s > 1$ resulta em uma correção erro por uma margem de segurança. Sendo assim, um fator maior que 1 pode ser escolhido quando se deseja um nível mais conservador das previsões. O valor do fator de segurança geralmente varia de 1,25 a 3, sendo que Roache, (1994) recomenda um fator conservador de 3 para fins de relatório.

Segundo Karimi et al., (2012) uma redução no valor da ordem de precisão de 2 para 1,25 aumenta a magnitude do GCI. Isso ocorre devido o valor de alta ordem ser mais preciso do que um valor de ordem inferior. Portanto, uma ordem maior resulta em maior confiança das previsões numéricas.

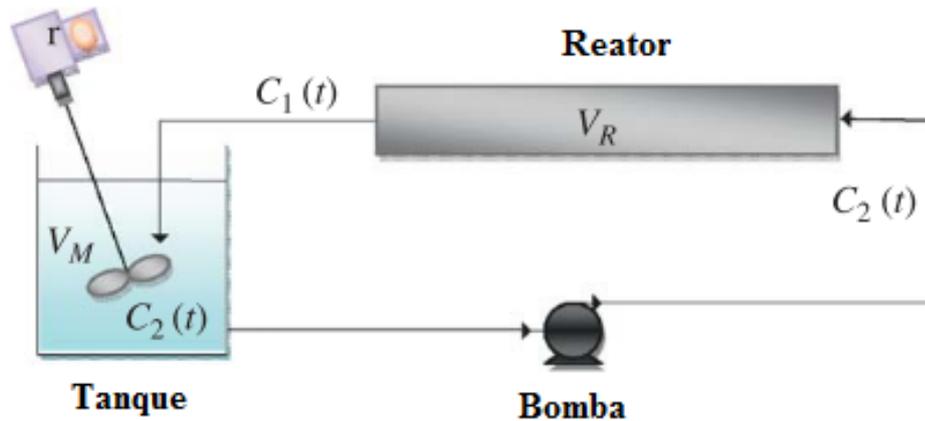
Com base nos dados discutidos utilizou-se um $r = 1,3$, $F_s = 1,25$ e $q = 2$ para a quantificação da incerteza nesse trabalho a fim de se obter uma estimativa do erro com maior precisão.

3.5 DINÂMICA DE REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO

A conversão (X_s) para cada passagem do poluente dentro do reator é independente da concentração em qualquer reator que opere seguindo uma cinética de primeira ordem. Isso implica que independente de a operação ser realizada em modo contínuo ou em um sistema batelada com recirculação, a conversão será a mesma. Portanto, escrevendo uma equação referente à variação da concentração de poluente em relação ao tempo em função da conversão pode-se comparar os resultados obtidos numericamente por meio de simulações em sistema contínuo com os adquiridos por via experimental de reator batelada com recirculação. Essa abordagem é interessante, tendo em vista que o custo computacional para a simulação em regime batelada (forma transiente) se tornaria inviável (DURAN; MOHSENI; TAGHIPOUR, 2010). O parâmetro utilizado para validação dos modelos matemáticos do processo fotocatalítico com base no contexto descrito anteriormente foi a constante de velocidade aparente (k_{app}).

Sendo assim, esta unidade demonstra o equacionamento da dinâmica de um reator batelada operando com recirculação em função da concentração no tanque e da sua conversão, conforme apresentado no apêndice A do trabalho de Duran, Mohseni e Taghipour, (2010b). A equação da dinâmica do reator foi obtida com base em um balanço de massa sobre o sistema reativo (Figura 3.2). Esse tipo de sistema é geralmente empregado em processos fotocatalíticos que tem baixa conversão por passe ou reatores diferenciais para obtenção da cinética de reação.

Figura 3.2: Esquema simplificado do sistema de um reator batelada com recirculação.



Fonte: Adaptado de (DURAN; MOHSENI; TAGHIPOUR, 2010).

3.5.1 Balanço de massa do sistema reativo

O balanço de massa para o sistema da Figura 3.2 é dado pela Equação (3.39), assumindo mistura perfeita no tanque.

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{(C_1 - C_2)}{\theta_M}; \quad \text{onde: } \theta_M = \frac{V_M}{Q} \quad (3.39)$$

Onde:

$C_1 \equiv$	concentração de saída;	$Q \equiv$	vazão volumétrica;
$C_2 \equiv$	concentração no tanque/entrada;	$\theta_M \equiv$	tempo de residência do tanque;
$V_M \equiv$	volume do tanque misturado;	$\theta_R \equiv$	tempo de residência do reator;
$V_R \equiv$	volume do reator;	$\theta_T \equiv$	tempo de residência do total.

Para se obter a equação apenas em função da concentração no tanque misturado é necessário correlacionar a concentração do tanque com a concentração de saída. Para tal, a equação da conversão por passe no reator é escrita, relacionando a concentração que deixa o reator no tempo “t”, com a concentração que entra no reator no tempo “t” menos o tempo de residência do reator (θ_R), conforme:

$$X_s = 1 - \frac{C_1(t)}{C_2(t - \theta_R)}; \quad \text{onde: } \theta_R = \frac{V_R}{Q} \quad (3.40)$$

Como se deseja que C_2 seja em função do tempo “t”, podemos relacionar $C_2(t - \theta_R)$ e $C_2(t)$ por uma aproximação válida para baixos θ_R e expressa como:

$$C_2(t - \theta_R) \approx C_2(t) - \frac{dC_2(t)}{dt} \theta_R \quad (3.41)$$

Desta forma, substituindo a Equação (3.41) na Equação (3.40), e o resultado dessa, incorporado na Equação (3.39), obtém-se:

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{X_s}{\theta_T - X_s \theta_R} C_2 \quad (3.42)$$

Sendo assim, a Equação (3.42) representa a equação que descreve o comportamento dinâmico do reator operando em um sistema batelada com recirculação e com vazão constante em termos da concentração do tanque. Integrando essa equação do tempo zero até um tempo t qualquer, obtém-se:

$$C_2 = C_{2,0} e^{-\left(\frac{X_s}{\theta_T - X_s \theta_R}\right) t} \quad (3.43)$$

Igualando a Equação (3.43) com a Equação (2.6) obtida da cinética da reação, tem-se:

$$C_2 = C_{2,0} e^{-\left(\frac{X_s}{\theta_T - X_s \theta_R}\right) t} = C_b = C_{b0} e^{-k_{app} t} \quad (3.44)$$

Desta forma, conclui-se que a constante aparente obtida numericamente pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$k_{app} = \frac{X_s}{\theta_T - X_s \theta_R} \quad (3.45)$$

Portanto, com base na Equação (3.45), é possível observar que a constante de velocidade aparente da taxa de reação é função da conversão, do tempo de residência total do sistema e do tempo de residência apenas do reator. Desta, observa-se que uma maior conversão, juntamente com um maior tempo de residência do reator potencializam a constante de velocidade aparente e conseqüentemente a taxa de reação do processo fotocatalítico. Sendo assim, a fim de se obter um k_{app} maximizado com base nesses fatores, um estudo de otimização geométrica utilizando

CFD em um reator fotocatalítico anular do tipo labirinto foi proposto. Esse estudo, juntamente com dados experimentais obtidos em bancada tem o intuito de apresentar os efeitos da concentração inicial, número de Reynolds do escoamento, propriedades da solução e configurações geométricas sobre a eficiência de degradação em processos fotocatalíticos.

CAPÍTULO IV

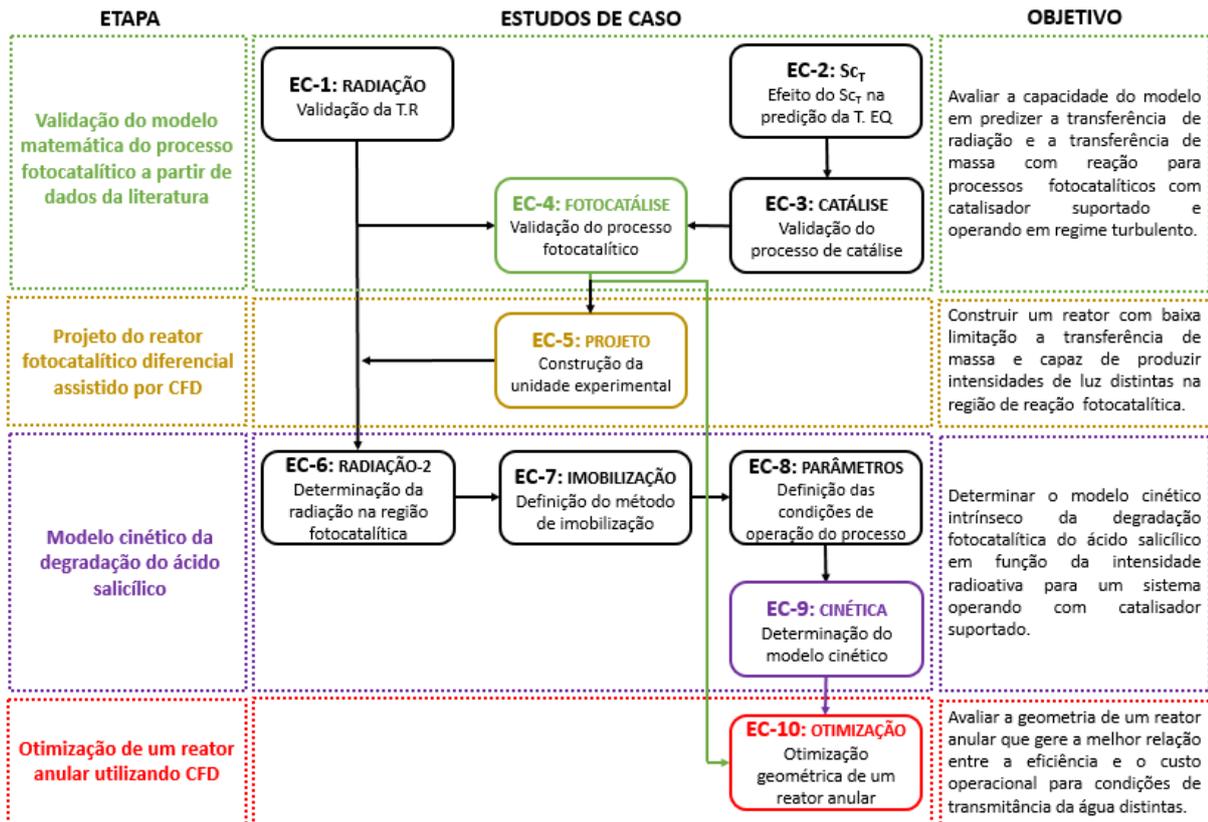
ESTUDOS DE CASO

Esta unidade foi dividida em dez estudos de caso. Desta forma, os materiais, os métodos, os resultados e as discussões foram abordados separadamente dentro de cada um dos estudos de caso a fim de facilitar a compreensão dos estudos. A fundamentação teórica e a modelagem matemática aplicada nos estudos de caso dessa unidade foram discutidas nos capítulos anteriores.

Os quatro primeiros estudos são referentes à validação utilizando CFD do modelo matemático do processo fotocatalítico com base em dados obtidos na literatura. O modelo matemático para o processo fotocatalítico engloba as equações de transferência de quantidade de movimento (T. QM), de transferência de radiação (T. R) e de transferência de espécie química (T. EQ) com reação. O Estudo de Caso 1 apresenta a validação do modelo de transferência de radiação. O Estudo de Caso 2 avalia a sensibilidade do número de Schmidt turbulento na predição da T. EQ utilizando sistemas com limitação a transferência de massa externa distintos para três modelos de turbulência. Os Estudos de Caso 3 e 4 apresentam a validação do modelo matemático para o processo catalítico (T. QM e T. EQ com reação) e fotocatalítico respectivamente. Na sequência, com o intuito de utilizar a fluidodinâmica computacional para otimização de um reator anular com foco na degradação de poluentes emergentes foram realizados mais seis estudos de caso. No Estudo de Caso 5 realizou-se o projeto de um reator fotocatalítico diferencial (baixa limitação a transferência de massa) assistido por CFD para determinação do modelo cinético intrínseco de degradação do ácido salicílico em função da intensidade de luz. O reator projetado permite a variação da intensidade de luz na região reativa alterando a distância da lâmpada em relação a essa região. Com base nos estudos de caso 6 a 8 foi realizado a determinação do modelo cinético intrínseco em função da intensidade de luz, denominado como Estudo de Caso 9. Sendo assim, no Estudo de Caso 6 determinou-se a quantidade de radiação que chega na região catalítica para 5 distâncias distintas da lâmpada, no Estudo de Caso 7 definiu-se e o método de imobilização utilizado para suportar o catalisador nas placas de vidro e no Estudo de Caso 8 determinou-se as condições operacionais a serem utilizadas para os experimentos cinéticos. Por fim, no Estudo de Caso 10

foi apresentado um estudo de sensibilidade geométrica e paramétrica de um reator fotocatalítico levando em conta características de um reator anular e um reator labirinto a fim de obter uma melhor eficiência. Para facilitar a compreensão da lógica por trás de cada um dos estudos de caso, dividiu-se os mesmos dentro de quatro etapas essenciais da tese, conforme apresentado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Diagrama mostrando os estudos de caso realizados idem Figura 1.1.



Fonte: Do autor.

4.1 EC-1: VALIDAÇÃO DO MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE RADIAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

Para simular a transferência de radiação utilizou-se como base a metodologia apresentada no trabalho de Ho, (2009). Os resultados obtidos das simulações numéricas foram comparados com os dados experimentais de Liu et al., (2004). Os dados experimentais de Liu foram obtidos através de um actinômetro de iodeto/iodato de potássio em várias posições pontuais no interior de um reator fotocatalítico. Nesse trabalho, o autor utilizou o coeficiente de absorção determinado por Rahn, (1997) para calcular a intensidade de luz. Segundo Ho, (2009), os valores de intensidade de luz calculados segundo o parâmetro de Rahn superestimam em 5% o valor da

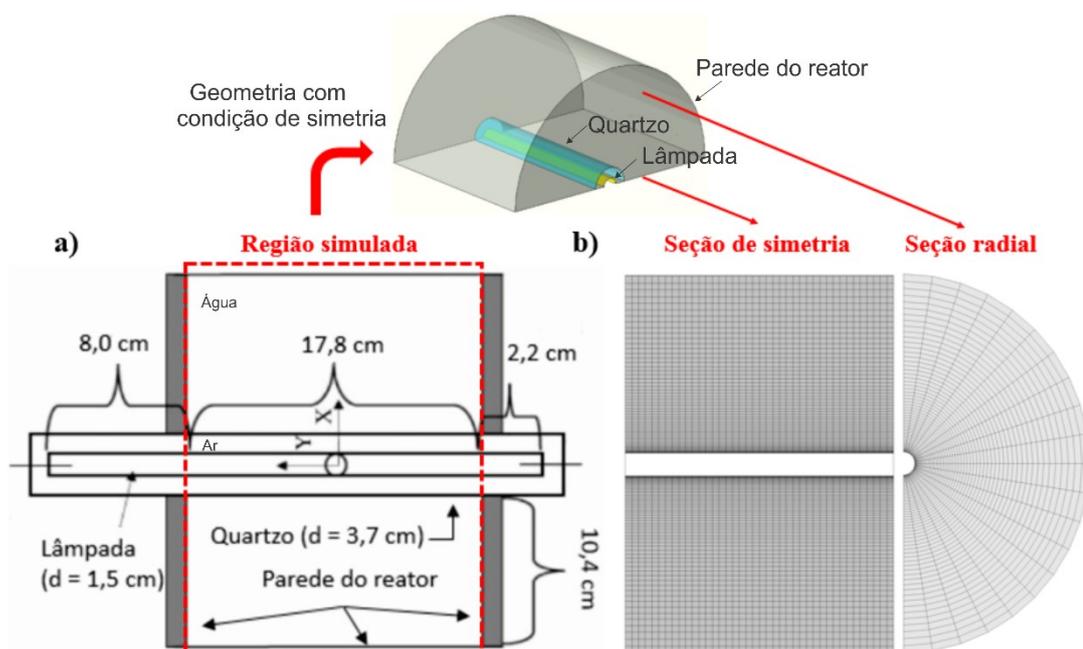
intensidade de luz quando comparado aos valores calculados com o coeficiente de absorção obtido por Stefan et al. (2001). Sendo assim, nesse trabalho utilizou o valor da intensidade radiativa 5% inferior aos dados experimentais de Liu et al., (2004), a fim de considerar o coeficiente de absorção obtido por Stefan et al. (2001).

4.1.1 Materiais e métodos

As simulações foram realizadas utilizando a geometria de um reator anular conforme Figura 4.2(a). O reator é composto por uma carcaça de aço inox niquelado com reflexão de aproximadamente 40 % segundo Luckiesh, (1929), uma lâmpada UVC de 16W com eficiência de 41,38% e um tubo de quartzo com diâmetro externo de 3,7 cm e índice de refração 1,52. A região anular do reator (entre a parede do reator e a parede de quartzo) foi preenchida com água com transmitância UV de 88% e índice de refração 1,38. Já o domínio entre a parede de quartzo e a parede da lâmpada foi preenchido com Ar. As simulações foram realizadas com a água e o ar estagnado. A Figura 4.2(b) mostra a malha numérica de 46400 elementos utilizada nas simulações, sendo considerado condição de simetria na metade do domínio.

A parede externa foi simulada como uma parede opaca 40% reflexiva, sendo esta totalmente difusiva. Tanto o quartzo quanto a lâmpada foram definidos como condição de parede semitransparente totalmente especular, o quartzo com uma condição interna e espessura de 1 mm, e a lâmpada como condição externa com emissão de 251 W/m².

Figura 4.2: a) Geometria do reator; b) Malha numérica.

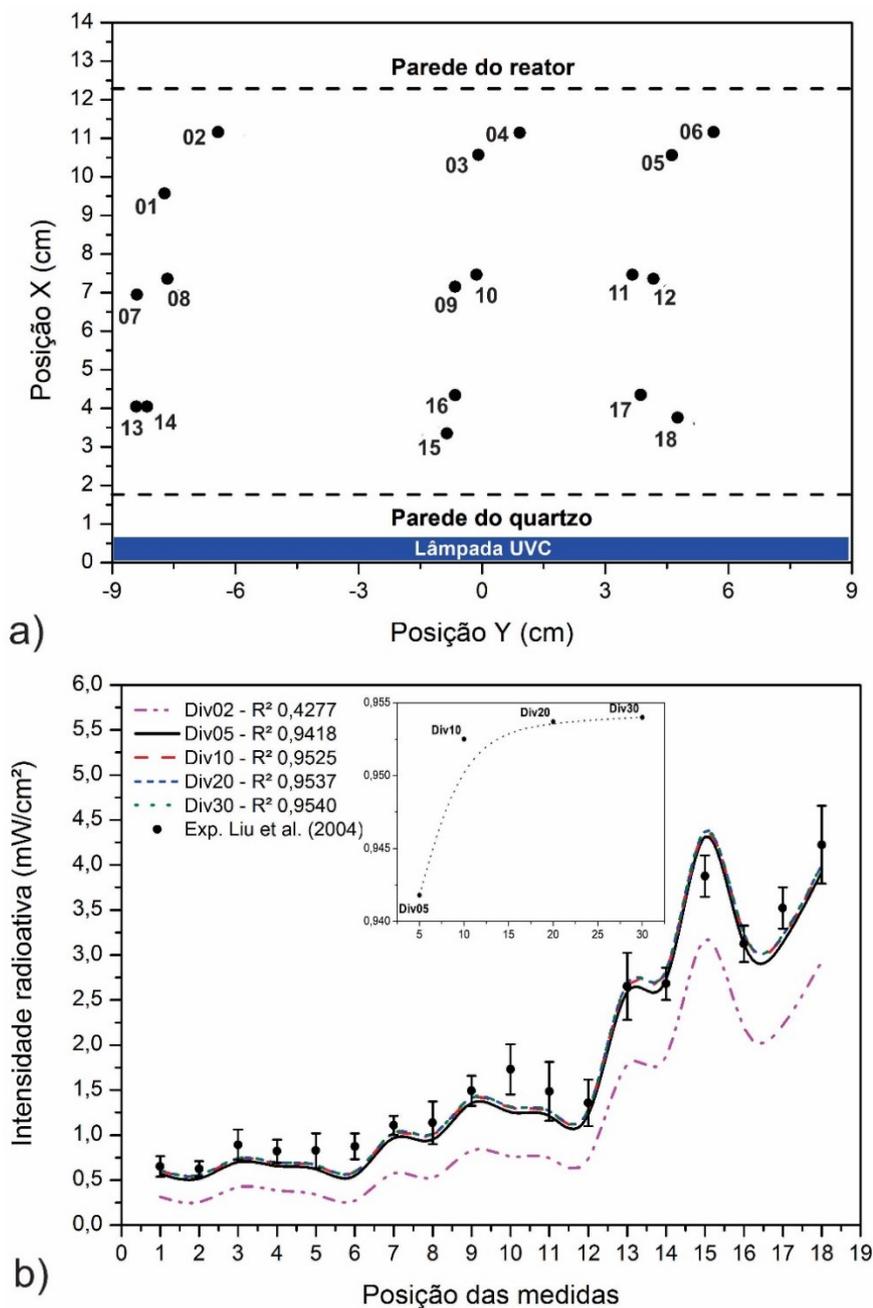


Fonte: a) Adaptado de (LIU et al., 2004); b) Do autor.

4.1.2 Resultados e discussões

A Figura 4.3 (a) apresenta os 18 pontos das medidas realizadas com actinômetro por Liu et al., (2004) e suas respectivas posições no reator, já a Figura 4.3 (b) mostra o valor da intensidade de luz para cada um dos pontos de medida, tanto experimentais quanto das simulações numéricas variando de 2 a 30 o número de divisões angular (Div) do modelo FV. O número de pixel solicitado no modelo foi definido em 3 x 3, recomendação do guia do Fluent.

Figura 4.3: a) Posição das medidas experimentais; b) Comparação de dados experimentais com resultados numéricos para diferentes número de divisão angular (Div).



Fonte: a) Adaptado de (HO, 2009) e (LIU et al., 2004); b) Do autor.

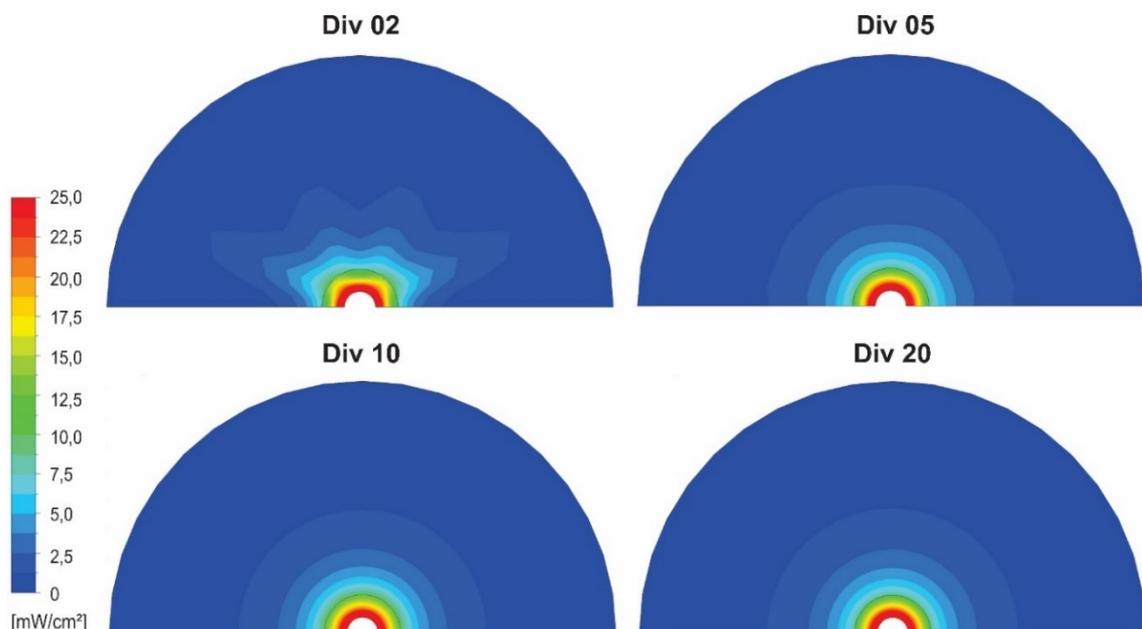
O número de pixel solicitado definido nas simulações foi de 3 x 3, conforme recomendação do guia do fluent. O R^2 exibido na Figura 4.3 (b) representa a capacidade de predição dos resultados numéricos em relação aos dados experimentais e foi calculado por meio da Equação (4.1), conforme Kvalseth, (1985).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (I_i - \hat{I})^2}{\sum_{i=1}^N (I_i - \bar{I})^2} \quad (4.1)$$

onde I_i é a intensidade experimental, \bar{I} é a média dos resultados experimentais, \hat{I} é o valor obtido numericamente N o número de pontos.

A Figura 4.3 (b) ilustra a comparação dos dados experimentais de Liu et al., (2004) com decréscimo de 5% devido à diferença referente ao coeficiente de absorção de Stefan et al. (2001) e os resultados numéricos. Observou-se que o número de divisões (Div) é um parâmetro importante e deve ser avaliado cuidadosamente nas simulações que envolvem radiação. Uma vez que um número de divisões muito baixo pode contabilizar erroneamente o valor da intensidade de luz, e um número muito alto pode tornar a simulação custosa computacionalmente ou até inviabilizar a mesma em casos de malhas muito refinadas. A Figura 4.3 (b) ainda mostra que a partir de 10 Div o R^2 teve um acréscimo insignificante. Desta forma, um valor de 10 divisões foi considerado um bom número de divisões uma vez que captura bem a transferência da radiação com menor custo computacional que Div20. A Figura 4.4 mostra claramente o “ray effect”, onde um baixo número de divisões gera uma concentração maior da intensidade de luz em algumas direções, vide imagem com “Div” igual a 2 divisões.

Figura 4.4: Intensidade de luz na seção radial do reator para distintos valores de “Div”.

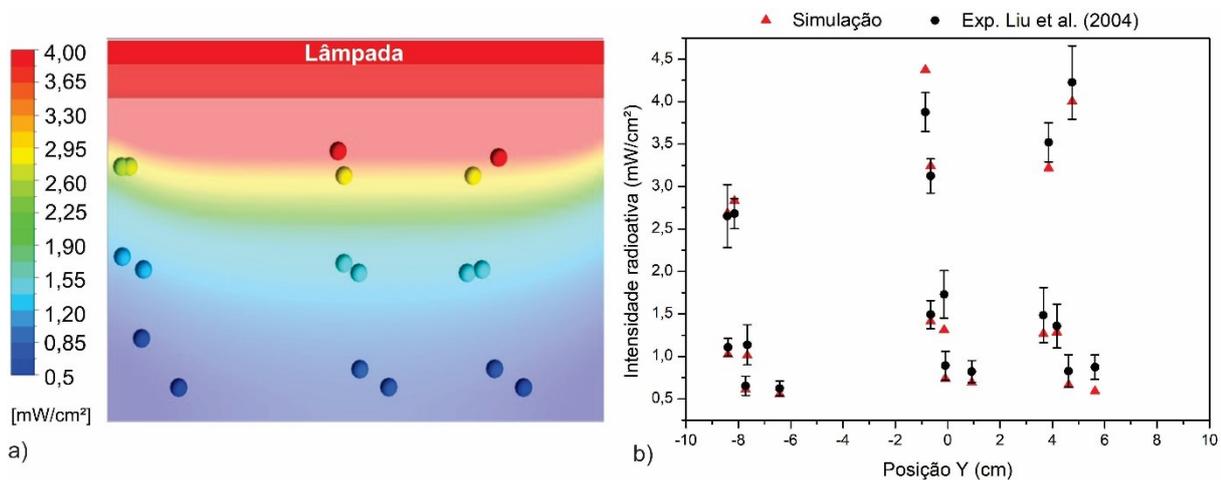


Fonte: Do autor.

A Figura 4.5 (a) ilustra a distribuição da intensidade de luz no plano XY dentro do reator. Essa mostra uma maior intensidade de luz na região próxima a lâmpada e uma diminuição gradativa até se atingir as paredes.

A Figura 4.5 (b) apresenta a comparação dos dados experimentais com os resultados da simulação numérica utilizando um número de divisões angulares em 10 para solução da radiação. Os resultados mostraram que o modelo de radiação conseguiu prever relativamente bem os dados experimentais, uma vez que a maioria dos valores numéricos ficaram dentro do desvio experimental.

Figura 4.5: a) Mapa de cores da intensidade de luz no plano XY na posição central do reator; b) Comparação dos resultados numéricos com os dados experimentais para cada um dos pontos de medida.



Fonte: Do autor.

4.1.3 Considerações do Estudo de Caso 1

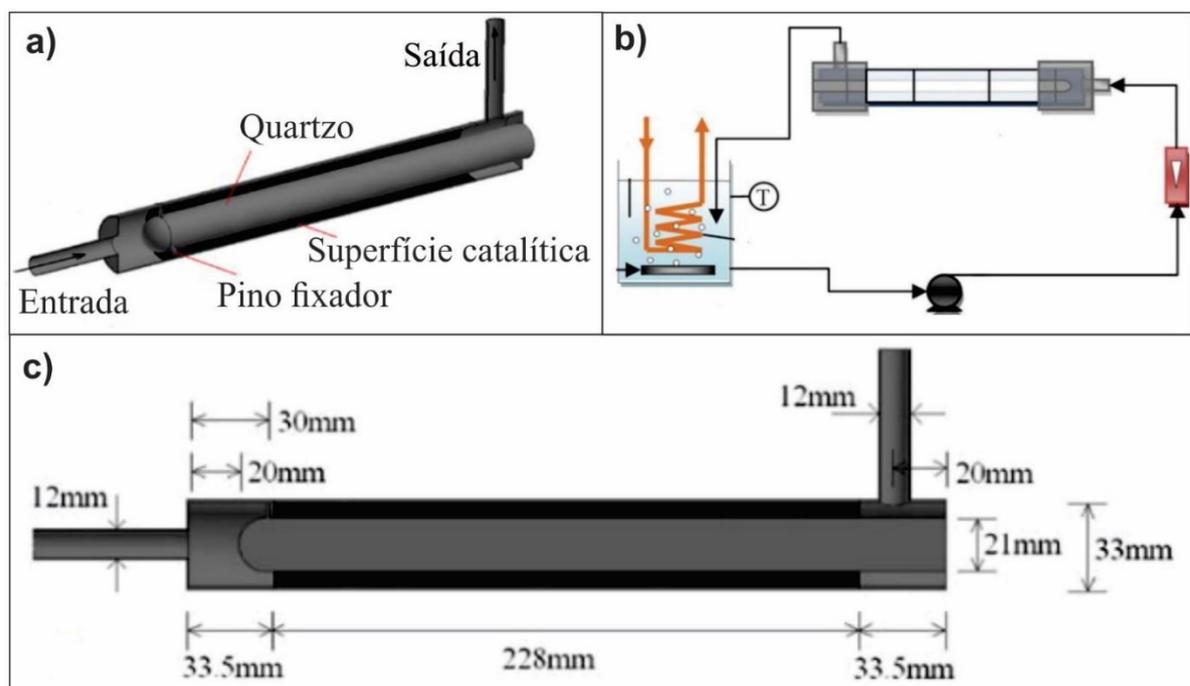
Com base nos resultados aqui apresentados, observou-se que o método volume finito (VF) é adequado para realizar a solução das equações de transporte de radiação e consequentemente prever os campos de intensidade de luz em reatores fotocatalíticos. No entanto, alguns cuidados referentes ao número de divisão angular e ao tamanho da malha devem ser adotados a fim de evitar problemas de “ray effect” e erro de memória devido a limitação da capacidade computacional.

4.2 EC-2: SENSIBILIDADE DOS MODELOS DE TURBULÊNCIA E DO SC_T EM SISTEMAS CATALÍTICOS COM DIFERENTES LIMITAÇÕES A TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA

Nesta seção é apresentado um estudo de sensibilidade de três modelos de turbulência (RSM, AKN e k- ϵ padrão) e do número de Schmidt turbulento para simular processos catalíticos com reação superficial para sistemas com diferentes limitações a transferência de massa externa. Tal estudo utilizou como base dados da literatura obtidos do trabalho de Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) e foi proposto devido os autores concluírem que os modelos de turbulência tem dificuldades em prever sistemas catalíticos com alta limitação a transferência de massa.

Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) realizaram um estudo numérico com intuito de avaliar a capacidade dos modelos matemáticos tanto do ponto de vista laminar quanto turbulento em prever os fenômenos de transferência de massa para sistemas com reação superficial. Para tal, os autores realizaram simulações de CFD em reator fotocatalítico anular com catalisador imobilizado na parede externa do reator, conforme ilustrado na Figura 4.6 (a) e experimentos físicos em bancada com unidade experimental idem Figura 4.6 (b).

Figura 4.6: Geometria de reator fotocatalítico anular com entrada axial e configuração tipo L: (a) detalhes do reator, (b) unidade experimental de bancada e (c) dimensão do reator fotocatalítico.



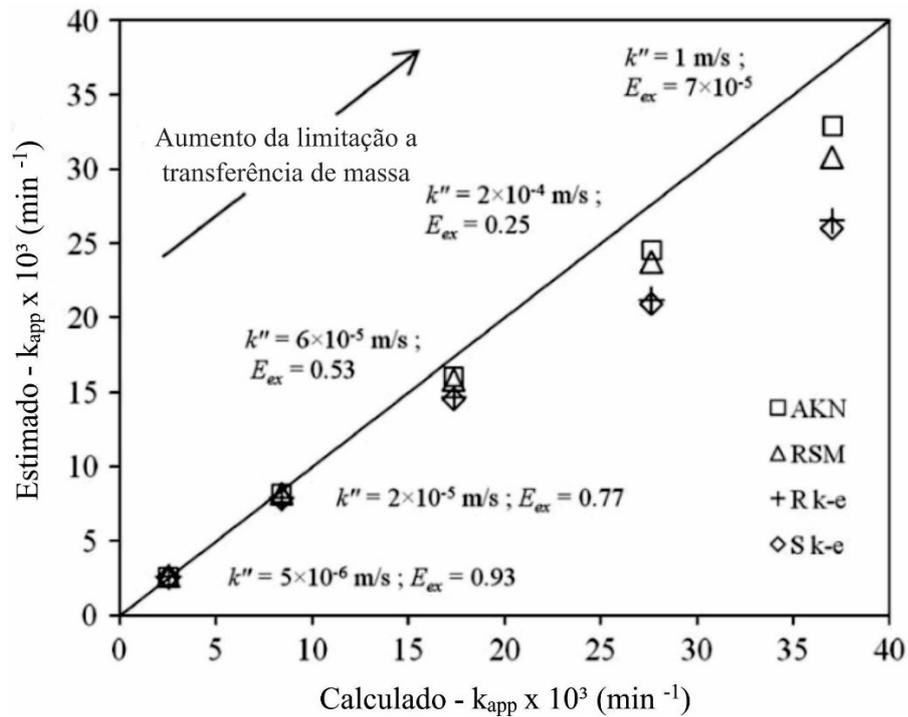
Fonte: Adaptado de DURAN; MOHSENI; TAGHIPOUR, (2010b) e (2011a).

No estudo, Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) obtiveram experimentalmente a constante de reação intrínseca ($k'=2 \times 10^{-5}$) da degradação do peróxido de hidrogênio em superfície catalítica de óxido de Mn/Al ($-R_{H_2O_2}^S = M_{H_2O_2} \cdot 2 \times 10^{-5} \cdot C_{H_2O_2}$), onde $M_{H_2O_2}$ é o peso molecular e $C_{H_2O_2}$ é a concentração do peróxido de hidrogênio. Esse processo foi realizado em solução aquosa e a cinética foi utilizada como condição de contorno nas simulações fluidodinâmicas realizadas com o *software* comercial Fluent 6.3.26. Sendo assim, os autores realizaram simulações em 5 vazões a fim de atingir regimes de escoamentos distintos ($500 < Re < 11000$) e confrontaram os resultados numéricos da constante de velocidade aparente (k_{app}) com dados experimentais obtidos em bancada e valores calculados com base em coeficientes de transferência de massa externo (k_c) experimentais. Para as simulações em regime turbulento, os autores utilizaram 4 modelos de turbulência: k- ϵ padrão, k- ϵ realizável, AKN e RSM. Da análise desses resultados, os autores concluíram que os valores calculados a partir do k_c ficaram dentro dos desvios experimentais. Ainda, os mesmos concluíram que o modelo matemático para o regime laminar conseguiu prever bem os dados experimentais e que embora os modelos de turbulência tenham mostrado resultados satisfatórios, esses têm dificuldade em prever sistemas com alta limitação a transferência de massa externa, ou seja, com o E_{ex} abaixo de 0,5.

Para deixar mais claro a deficiência dos modelos de turbulência em prever sistemas com E_{ex} baixos, Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) realizaram novas simulações utilizando diferentes constantes de velocidade intrínseca com o intuito de forçar limitações de transferência de massa externa distintas, E_{ex} (7×10^{-5} ; 0,25; 0,53; 0,77 e 0,93). Essas simulações foram realizadas utilizando a vazão condizente ao número de Reynolds 11000. A Figura 4.7 mostra os resultados obtidos pelos autores, que ilustra a discrepância dos valores numéricos quando comparado aos valores calculados, esse último representando o valor real neste caso.

Portanto, com o intuito de avaliar essa ineficiência dos modelos de turbulência em representar os processos catalíticos descrita por Duran, Mohseni e Taghipour (2010b), um estudo referente ao efeito do número de Schmidt turbulento para distintos modelos de turbulência (k- ϵ padrão, AKN e RSM) em processos reativos com reação na superfície foi realizado. Para isso, utilizou-se o trabalho de Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) como estudo de caso. Sendo assim, para cada uma das situações de limitação a transferência de massa externa ($E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$; $E_{ex} = 0,25$; $E_{ex} = 0,53$; $E_{ex} = 0,77$ e $E_{ex} = 0,93$) e modelo de turbulência, variou-se o número de Schmidt turbulento de 0,2 a 1,1 com um intervalo de 0,1. Posteriormente, confrontou-se os valores de k_{app} obtidos numericamente com os valores calculados por Duran e colaboradores a fim de se obter o erro de predição do modelo de turbulência. O *software* comercial Fluent 15.0 utiliza o valor de $Sc_t = 0,7$ como padrão.

Figura 4.7: Comparação do k_{app} estimado e calculado mostrando a limitação dos modelos de turbulência em prever sistemas com alta limitação a transferência de massa (E_{ex} baixos).



Fonte: Adaptado de (DURAN; MOHSENI; TAGHIPOUR, 2010).

4.2.1 Materiais e métodos

Detalhes da geometria e malha numérica utilizadas neste estudo, bem como das configurações empregadas nas simulações são descritas nesta seção. O programa utilizado para efetuar as simulações desse trabalho foi o *software* comercial Fluent 15.0 da ANSYS.

4.2.1.1 Geometria e malha numérica

A malha numérica utilizada nesse estudo de caso foi construída com as mesmas características da utilizada por Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) em seu trabalho e que tinha aproximadamente 1,3 milhões elementos. Sendo assim, uma malha numérica com aproximadamente 1,4 milhões de elemento foi produzida para realização das simulações utilizadas na avaliação do efeito do Sc_i sobre transferência de massa em reatores catalíticos com catalisador imobilizado. A configuração geométrica e as respectivas dimensões da geometria do reator simulado encontram-se disponíveis na Figura 4.6 (c). A geometria e malha foram geradas a partir dos programas *Design Modeler* e *Meshing* respectivamente, ambos comercializados pela ANSYS.

4.2.1.2 Condições de contorno

Como condições de contorno na entrada do reator utilizou-se velocidade de 3,625 m/s, intensidade turbulenta em 5%, diâmetro hidráulico de 12 mm e concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 20 mg/L. Na saída utilizou-se condição de “outflow”. Na parede, considerou-se condição de não deslizamento em todo o reator e reação superficial na região catalítica do reator. A cinética da degradação do peróxido de hidrogênio ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$) é de primeira ordem em relação à concentração de H_2O_2 , conforme:

$$-r_{H_2O_2}^S = M_{H_2O_2} k' C_{H_2O_2} \quad (4.2)$$

As simulações foram realizadas em sistema isotérmico com temperatura de operação em 298 K. As principais propriedades físicas utilizadas na mistura foram: viscosidade $8,9 \times 10^{-4}$ Pa s, massa específica 997 kg/m^3 e difusividade do peróxido de hidrogênio em água de $1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.2.1.3 Solução numérica

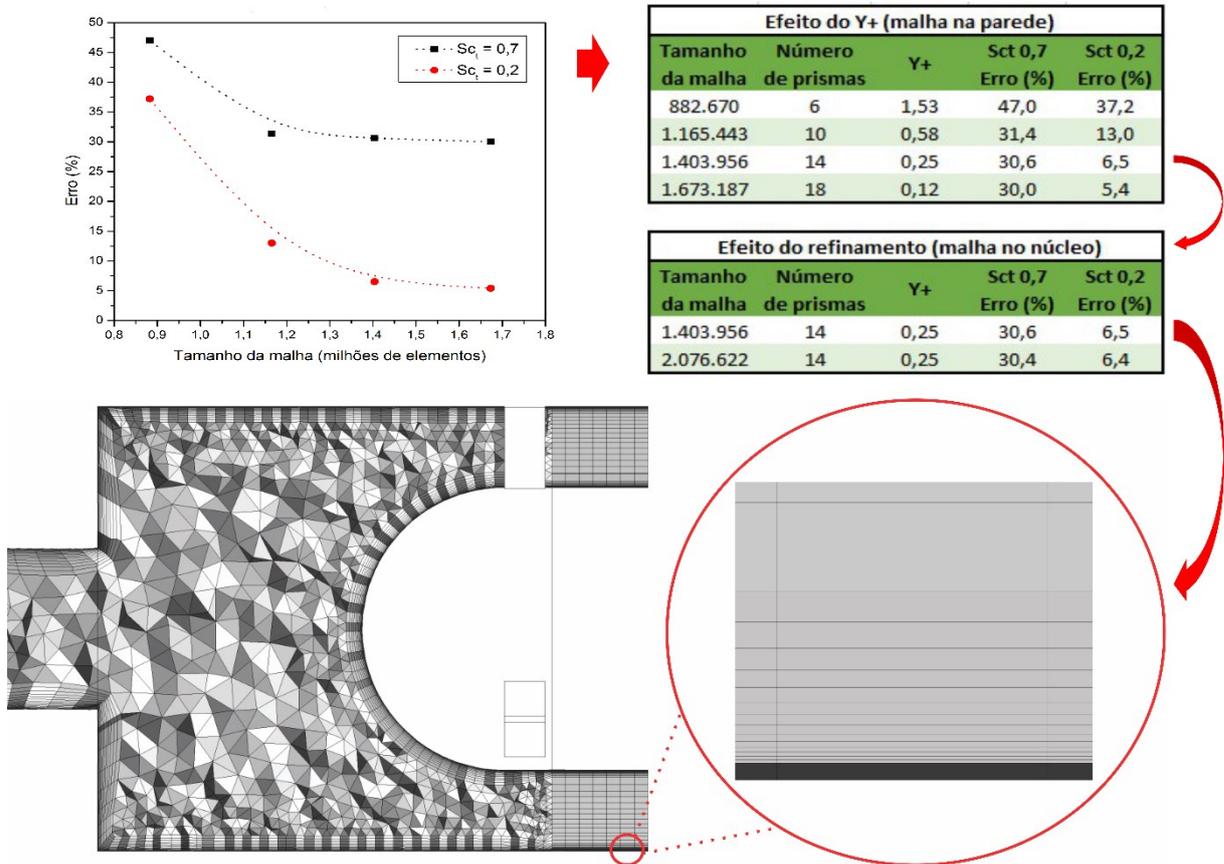
Utilizou-se esquema de interpolação *upwind* de segunda ordem para todas as variáveis exceto a pressão, a qual fez-se uso do esquema PRESTO. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Um resíduo de 10^{-4} para a continuidade e a quantidade de movimento e de 10^{-6} para a espécie química foram utilizados como critérios de convergência. Durante as simulações monitorou-se a velocidade e a concentração em um ponto a fim de se obter a sua total estabilização em todos os casos.

4.2.2 Resultados e discussões

4.2.2.1 Estudo de malha

Um estudo de malha foi realizado a fim de obter a malha numérica mais apropriada para o estudo de sensibilidade do número de Sc_t frente ao processo catalítico com diferentes limitações a transferência de massa externas. Para tal, cinco malhas com número de elementos, camadas de prisma e valores de y^+ distintos foram obtidas para a geometria do reator anular do tipo L, conforme apresentado na Figura 4.8. O estudo de malha foi realizado usando o modelo de turbulência k- ϵ padrão com Sc_t igual a 0,7 e 0,2 para simular a degradação do peróxido de hidrogênio com óxido de Mn/Al imobilizado na parede externa do reator em um sistema com alta limitação a transferência de massa ($E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$).

Figura 4.8: Teste de malha utilizando o modelo de turbulência k-ε padrão em um sistema com $E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$ e ilustração da malha numérica do reator anular do tipo L de 1,4 milhões de elementos utilizada nas simulações.



Fonte: Do autor.

Os resultados do estudo de malha apresentado na Figura 4.8 mostraram que o erro numérico varia com o Sc_t e com o y^+ . Com base nos resultados das simulações para ambos os Sc_t avaliados, observou-se que o erro cresce exponencialmente para valores de y^+ maiores que 1,0 e que o erro pode ser considerado independente da malha para valores de y^+ menores que 0,25. Ainda, com base no estudo de refinamento do núcleo do domínio do reator observa-se que a solução independe do refinamento. Sendo assim, a malha de 1,4 milhões de elementos, 14 camadas de prisma na parede e y^+ igual a 0,25 foi escolhida para realização do estudo de sensibilidade do Sc_t . Essa é composta por elementos tetraédricos na região de entrada e saída do reator e elementos hexaédricos na região catalítica conforme ilustrado na Figura 4.8.

4.2.2.2 Estudo de sensibilidade do Sc_t

A Figura 4.9 apresenta 6 gráficos divididos em duas colunas, os 3 gráficos da coluna da direita ilustram o erro de predição da constante de velocidade aparente da reação de degradação

do H_2O_2 em função do número de Schmidt turbulento para 5 sistemas com diferentes limitações a transferência de massa externa. Cada gráfico mostra os resultados de um modelo de turbulência, sendo esses organizados da seguinte forma: Figura 4.9 (a) AKN, (b) RSM e (c) k- ϵ . Observou-se desses gráficos, que independente do modelo de turbulência e do número de Schmidt utilizados, quase todos os casos apresentaram um maior erro para os sistemas com maior limitação a transferência de massa externa, ou seja, aqueles com fator efetividade 7×10^{-5} ou 0,25. Isso corrobora as conclusões apresentadas por Duran, Mohseni e Taghipour (2010b).

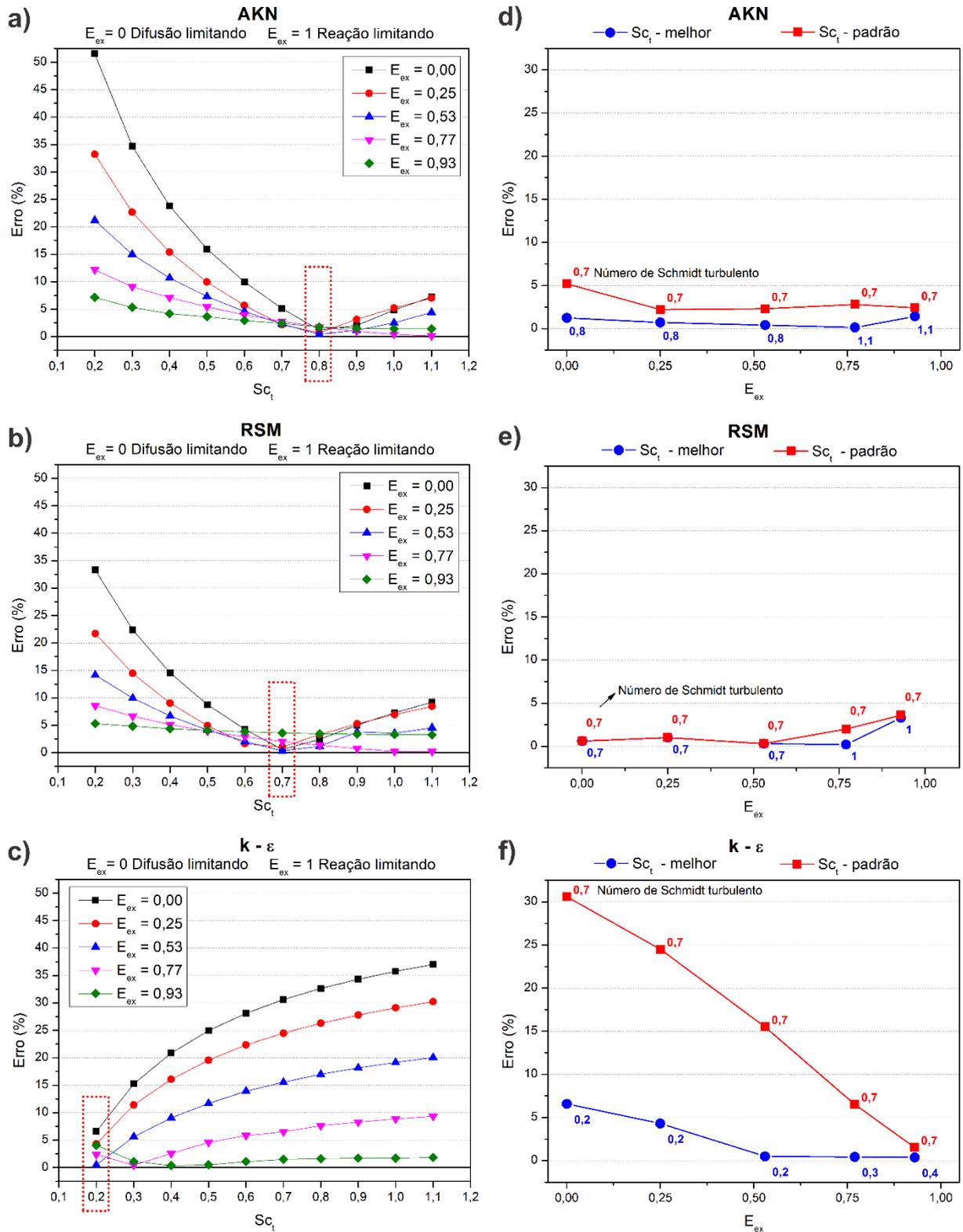
Com base nos gráficos (a), (b) e (c) da Figura 4.9, notou-se que cada modelo de turbulência tem um Sc_t ótimo quando selecionado apenas um valor de Sc_t frente a todos os E_{ex} estudados. A partir desse ponto de vista, concluiu-se que os Sc_t ótimos independente do fator efetividade para cada um dos modelos de turbulência foram: $Sc_t = 0,8$ para o modelo AKN (erro menor que 2,0% em para todos os E_{ex}), $Sc_t = 0,7$ para o modelo RSM com (erro menor que 3,5%) e $Sc_t = 0,2$ para o modelo k- ϵ com (erro menor que 6,5%). Esses valores de Sc_t explicam o motivo de os modelos de turbulência AKN e RSM apresentaram resultados relativamente melhores do que os obtidos pelo modelo k- ϵ nas simulações que envolvem sistemas com reação química superficial. Isso ocorre devido o número de Schmidt ótimo desses modelos ser o valor padrão do programa de simulação utilizado, ou muito próximo desse valor.

Ainda relacionado a esses resultados, observou-se que embora os modelos RSM e k- ϵ padrão utilizem o mesmo modelo de parede (EWT), as tendências dos resultados desses dois modelos foram bem distintas. Isso pode ser em decorrência da capacidade de cada um dos modelos em prever a viscosidade turbulenta, uma vez que o modelo RSM é anisotrópico e o modelo k- ϵ é isotrópico.

Apesar de se definir um Sc_t ótimo para cada um dos modelos de turbulência independente do E_{ex} , observou-se que esse valor não é o mais eficaz para todas as condições de limitação a transferência de massa externa. Ou seja, para um mesmo modelo de turbulência, valores de número de Schmidt diferentes podem ser utilizados com o intuito de obter menores erros de predição dependendo da limitação a transferência de massa do sistema estudado.

Desta forma, os gráficos (d), (e) e (f) da Figura 4.9 apresentam uma comparação do erro numérico para o melhor número de Schmidt em cada situação frente ao erro do Sc_t padrão do *software*, onde cada figura representa um modelo de turbulência, sendo esses os modelos AKN, RSM e k- ϵ respectivamente. Para todos os modelos de turbulência abordados, notou-se que existe um valor adequado de Sc_t para sistemas com E_{ex} abaixo de aproximadamente 0,6, e outro valor de Sc_t para sistemas com E_{ex} acima de 0,6.

Figura 4.9: Erro numérico da predição do k_{app} em função do Sc_t e E_{ex} para os modelos de turbulência: a) AKN, b) RSM, c) k- ϵ . Comparação do erro de predição do k_{app} utilizando o Sc_t padrão e o melhor Sc_t para distintos E_{ex} e modelos de turbulência: d) AKN, e) RSM, f) k- ϵ .



Fonte: Do autor.

A Figura 4.9 (d) mostra que para o modelo AKN, o valor de $Sc_t = 0,8$ foi o mais apropriado quando simulado sistemas com E_{ex} baixos e um $Sc_t = 1,1$ foi melhor quando aplicado a sistemas com E_{ex} altos. A Figura 4.9 (e) mostra que para o modelo RSM o valor de $Sc_t = 0,7$ foi o mais apropriado para sistemas com E_{ex} baixos e um $Sc_t = 1,0$ foi melhor para sistemas com E_{ex} altos. A Figura 4.9 (f) mostra que para o modelo k- ϵ , o valor de $Sc_t = 0,2$ foi o mais adequado para sistemas com E_{ex} baixos e um $Sc_t = 0,4$ foi o melhor quando aplicado a sistemas com E_{ex} altos.

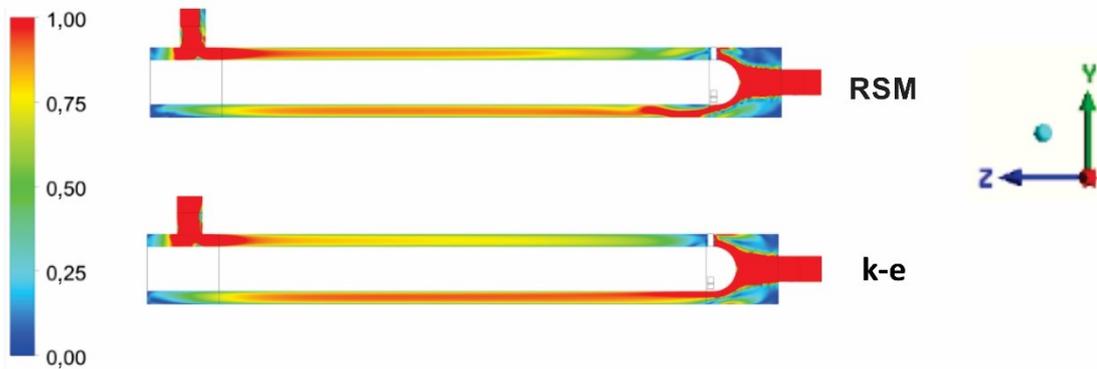
A Figura 4.10 apresenta os campos escalares em um plano no centro do reator tipo L para o modelo de turbulência RSM usando Sc_t igual a 0,7 e para o modelo de turbulência k- ϵ padrão usando Sc_t igual a 0,7 e 0,2. A Figura 4.10 (a) e (b) apresenta uma comparação dos campos de velocidade e de viscosidade turbulenta respectivamente. A Figura 4.10 (b) também apresenta a média da viscosidade turbulenta e da difusividade turbulenta na região catalítica do reator em relação ao Sc_t aplicado. A Figura 4.10 (c) apresenta o perfil de concentração do peróxido de hidrogênio em três posições diferentes (L1, L2, L3) ao longo do reator.

Uma hipótese para o modelo k- ϵ obter melhores resultados quando utilizado um número de Schmidt turbulento baixo (0,2), é devido esse modelo subestimar a viscosidade turbulenta, o que requer um Sc_t menor a fim de se garantir a difusividade turbulenta do processo. Essa hipótese pode ser suportada com base nos resultados apresentados na Figura 4.10, onde a viscosidade turbulenta média para o modelo k- ϵ padrão é menor do que a viscosidade turbulenta média para o modelo RSM nas mesmas condições. Desta forma, para se alcançar a viscosidade turbulenta apropriada para o modelo k- ϵ , um Sc_t menor é necessário. Em casos de subestimação da viscosidade turbulenta, a produção da energia cinética pode ser muito menor do que a taxa de dissipação, e a falta de predição somente pode ser superada realizando ajustes nas constantes do modelo de turbulência (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995). Neste trabalho, ao invés de se ajustar os parâmetros do modelo de turbulência, um ajuste no Sc_t foi avaliado a fim de garantir de forma apropriada o transporte do peróxido de hidrogênio no interior do reator.

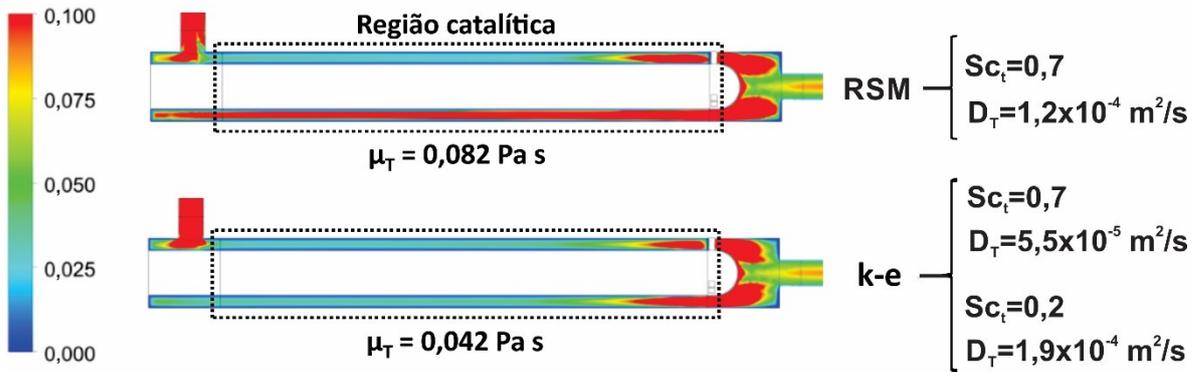
Essa justificativa vem de encontro com as conclusões obtidas por Tominaga e Stathopoulos, (2007), onde os autores observaram que Sc_t próximos a 0,3 apresentam melhores predições da distribuição da concentração de pluma em campo aberto e entorno de um único edifício quando utilizando o modelo turbulência k- ϵ padrão. Ainda nesse contexto, He; Guo; Hsu, (1999) recomendam o uso do número de Schmidt turbulento de 0,2 para simulação de jatos em fluxo cruzado utilizando o modelo k- ϵ padrão.

Figura 4.10: Campos escalares locais da simulação de degradação de H₂O₂ no reator anular tipo L utilizando os modelos de turbulência RSM (Sc_t=0,7) e k-ε padrão (Sc_t=0,7 e Sc_t=0,2): a) campo de velocidade, b) campo de viscosidade turbulenta e c) perfis de concentração.

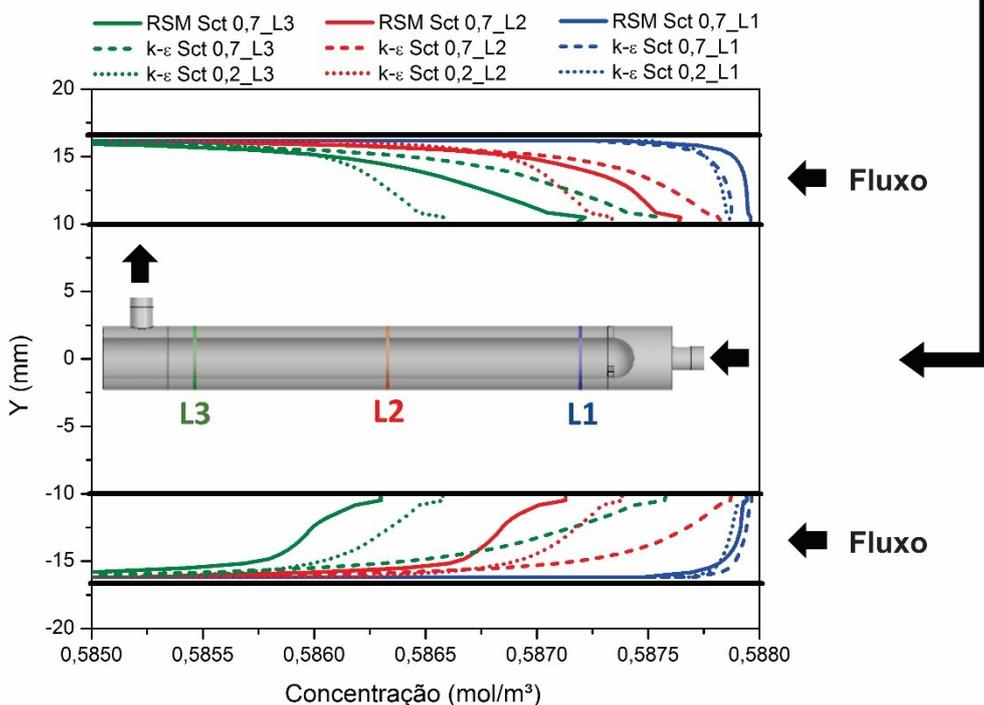
a) Velocidade [m/s]



b) Viscosidade Turbulenta [Pa s]



c) Concentração de H₂O₂ [mol/m³]



Fonte: Do autor.

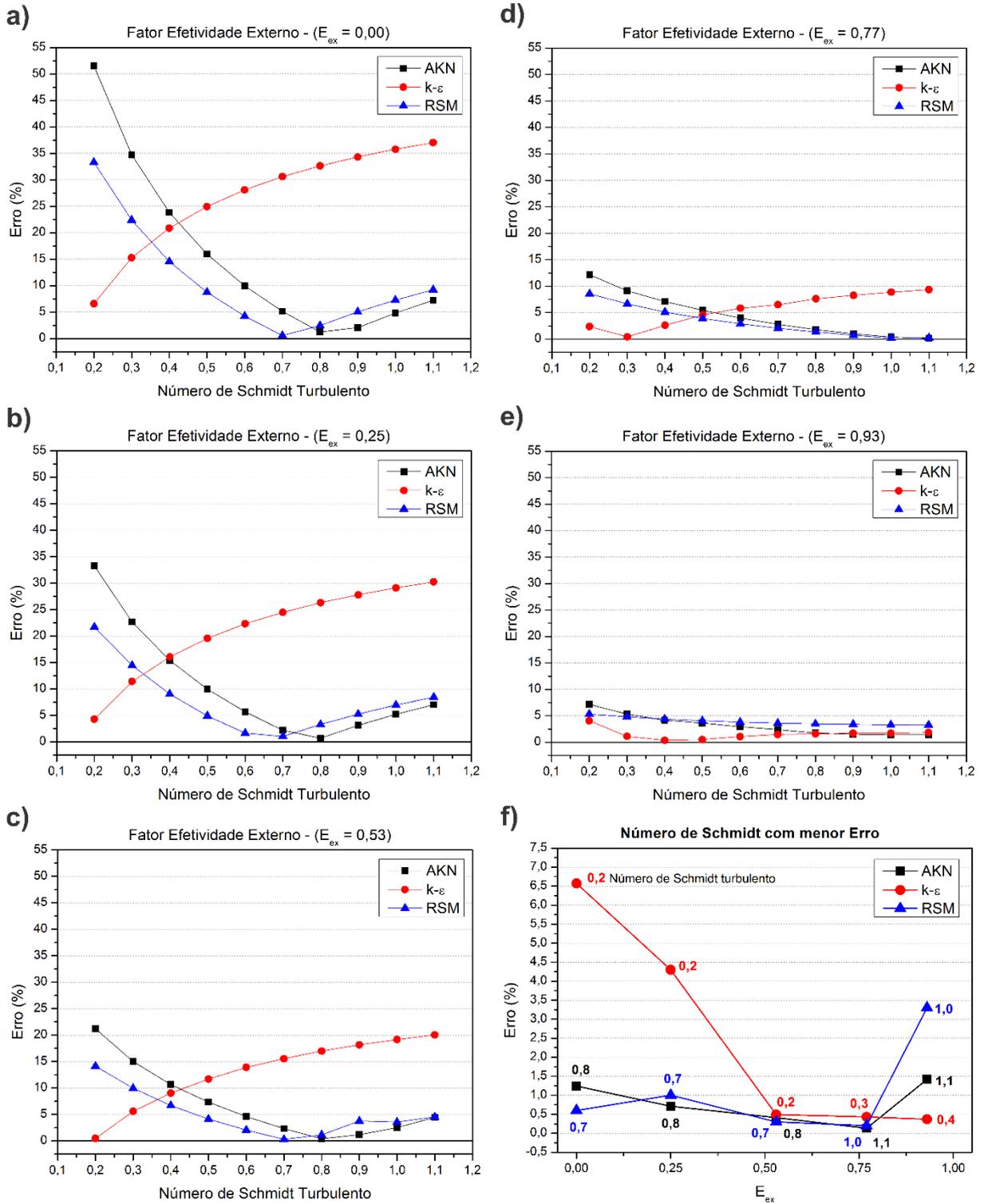
Conforme apresentado na Figura 4.10 a viscosidade turbulenta é local, portanto, o ideal seria que o número de Schmidt turbulento fosse local também. Nesse contexto, Brinkman; Calhoun; Dash, (2007) e Goldberg et al., (2010) realizaram estudos de modelagem para um número de Sc_t variável. No entanto, a utilização de um Sc_t médio para todo o domínio se provou suficiente para aumentar a predição da transferência de massa para os reatores catalíticos avaliados.

A Figura 4.11 apresenta 5 gráficos com o erro numérico da predição do k_{app} em função do número de Schmidt, onde se compara os resultados dos modelos de turbulência para o fator efetividade de: (a) $E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$; (b) $E_{ex} = 0,25$; (c) $E_{ex} = 0,53$; (d) $E_{ex} = 0,77$; (e) $E_{ex} = 0,93$. Ainda, a Figura 4.11 (f) compara o erro de predição do k_{app} dos modelos de turbulência quando utilizado o Sc_t que proporciona o menor erro para cada um dos E_{ex} estudados.

Com base nos resultados apresentados na Figura 4.11 se verifica que a tendência dos modelos de turbulência AKN e RSM foi a mesma para todos os sistemas de limitação a transferência de massa. Também é possível observar que em sistemas com E_{ex} acima de 0,93 o erro de predição é relativamente baixo independente do modelo de turbulência e número de Schmidt utilizados, conforme resultado apresentado na Figura 4.11 (e), onde o erro não foi maior que 7,5% em nenhum dos casos investigados.

A Figura 4.11 (f) mostra que quando aplicado número de Schmidt turbulento condizente com o modelo de turbulência e a limitação a transferência de massa do sistema, os resultados conseguem prever com alto grau de confiabilidade os fenômenos de transferência de massa com reação química superficial, uma vez que o erro não excedeu o valor de 6,5 %. Sendo que quando avaliado os modelos individualmente, o modelo AKN foi o que teve o menor erro, abaixo de 2,0%, seguido pelo modelo RSM, com erro inferior a 3,5% e por fim o modelo k- ϵ , com erro abaixo de 6,5%.

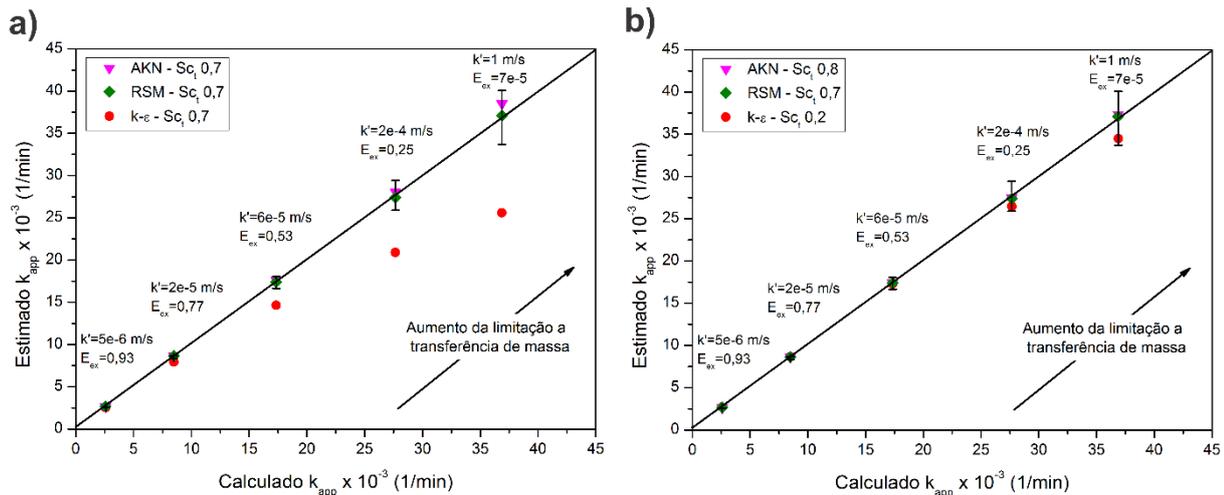
Figura 4.11: Comparação do erro de predição do k_{app} entre os modelos de turbulência para o fator efetividade de: a) $E_{ex} = 7 \times 10^{-5}$; b) $E_{ex} = 0,25$; c) $E_{ex} = 0,53$; d) $E_{ex} = 0,77$; e) $E_{ex} = 0,93$. f) apresenta as predições do k_{app} utilizando o Sc_t com menor erro para cada E_{ex} .



Fonte: Do autor.

A Figura 4.12 apresenta a comparação do desvio da constante de velocidade aparente estimada por CFD e dos valores da k_{app} calculados para cinco E_{ex} diferentes, sendo os resultados da Figura 4.12 (a) simulados com $Sc_t = 0,7$ (padrão do programa Fluent 15.0) e da Figura 4.12 (b) simulados com os Sc_t ideais para cada modelo de turbulência.

Figura 4.12: Comparação dos valores de k_{app} estimados por CFD e calculados com base em dados experimentais para 3 modelos de turbulência utilizando: a) Sc_t padrão e b) Sc_t ideal.



Fonte: Do autor. Os dados de k_{app} calculados foram obtidos por Duran; Mohseni; Taghipour, (2010b).

Os resultados da Figura 4.12 (a) mostraram que os modelos de turbulência têm uma certa ineficiência em prever sistemas com alta limitação a transferência de massa externa quando comparado a sistemas com baixa limitação a transferência de massa. Os resultados numéricos desse trabalho (Figura 4.12 (a)) conseguiram prever melhor as k_{app} calculadas do que os resultados apresentados na Figura 4.7 do estudo realizado por Duran; Mohseni; Taghipour, (2010). Algumas hipóteses foram levantadas com intuito de tentar justificar a melhora dos resultados, a primeira é referente as versões do Fluent utilizadas, uma vez que Duran; Mohseni; Taghipour, (2010b) utilizaram a versão 6.3.26 do Fluent e esse trabalho utilizou a versão 15.0. Uma segunda hipótese pode ser em relação à malha numérica, sendo que a malha desse trabalho ficou levemente mais refinada do que a do estudo de Duran e colaboradores. E por último, acredita-se que o trabalho realizado por Duran tenha deixado a massa específica constante no cálculo da taxa de reação, sendo que esse trabalho utilizou o valor da massa específica variável com base nos valores dos elementos adjacentes a superfície catalítica.

A Figura 4.12 (b) apresenta os mesmos dados da Figura 4.12 (a), porém, os resultados das simulações numéricas foram obtidos utilizando os números de Schmidt turbulento ideais.

Essa mostra a melhora das previsões dos modelos de turbulência utilizando o melhor Sc_t definido para cada modelo, principalmente quando observado o modelo k- ϵ padrão.

Diante desses resultados, se conclui que os três modelos de turbulência podem ser aplicados em simulações numéricas que apresentam transferência de massa com reação superficial, porém, existe um valor de Schmidt turbulento mais adequado para cada modelo de turbulência.

A Tabela 4.1 apresenta o tempo de simulação por iteração para simular a fluidodinâmica, o tempo por iteração para simular a transferência de massa e o tempo total de simulação.

Tabela 4.1: Performance do tempo de simulação para cada modelo de turbulência.

Modelo de Turbulência	k-ϵ padrão	AKN	RSM
<i>Quantidade de movimento</i>			
Tempo por iteração (s)	4.84	5.12	5.97
Custo computacional referente ao k- ϵ padrão (%)	0.00	5.72	16.62
<i>Transferência de massa e turbulência</i>			
Tempo por iteração (s)	4.61	5.23	5.51
Custo computacional referente ao k- ϵ padrão (%)	0.00	13.58	54.12
<i>Tempo total de simulação</i>			
Tempo de simulação (h)	2.64	3.16	11.67
Custo computacional referente ao k- ϵ padrão (%)	0.00	19.80	342.50

Com base nos resultados da Tabela 4.1, observou-se que o modelo k- ϵ padrão (%) teve aproximadamente 20% menos custo computacional do que o modelo AKN e aproximadamente 443% menos que o RSM. Além disso, o modelo k- ϵ padrão foi o que apresentou maior estabilidade numérica durante as simulações. As simulações para realização do estudo de performance do tempo de simulação foram realizadas em um computador intel core i7-3770 CPU 3.4GHz com sistema operacional 64 bits e 32G de memória RAM.

4.2.3 Considerações do Estudo de Caso 2

Tendo em vista que a difusividade turbulenta ($D_t = \mu_t/\rho Sc_t$) utilizada na equação governante de transferência de massa é função da viscosidade turbulenta calculada pelos modelos de turbulência e devido não existir um modelo de turbulência universal, cada modelo de turbulência gera valores distintos de viscosidade turbulenta. Uma alternativa para melhor prever a difusividade turbulenta nos fenômenos de transferência de massa pode ser utilizando um número de Schmidt turbulento condizendo com o modelo de turbulência, ou seja, que

pondere a ineficiência do modelo turbulência em prever a viscosidade turbulenta realizando uma correção no Sc_t . Sendo assim, observou-se desse estudo que os três modelos de turbulência estudados são capazes de prever bem o processo catalítico com reação superficial quando aplicado um Sc_t ideal. Também foi observado que os modelos de turbulência AKN e RSM apresentaram erros de previsões levemente inferiores aos do modelo k- ϵ padrão. No entanto, o modelo k- ϵ padrão com $Sc_t = 0,2$ pode ser uma alternativa para simular casos complexos de processos catalíticos e fotocatalíticos com catalisador imobilizado, uma vez que apresenta menor custo computacional e melhor estabilidade numérica quando comparado a seus pares.

4.3 EC-3: VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO FOTOCATALÍTICO SEM RADIAÇÃO COM BASE EM DADOS DA LITERATURA

Os processos fotocatalíticos podem ser modelados sem que a intensidade de luz seja incorporada ao modelo matemático, ou seja, apenas os fenômenos fluidodinâmicos, de transferência de espécie química e reativos são incorporados. Esse tipo de situação ocorre quando a intensidade de luz que chega na região catalítica é constante e uniforme, fazendo com que a cinética da reação seja função apenas da concentração da espécie química em estudo.

O modelo matemático da degradação do H_2O_2 sobre uma superfície catalítica em reator anular do tipo L apresentado no trabalho de Duran; Mohseni; Taghipour, 2010b) pode ser considerado como um modelo matemático de processo fotocatalítico sem radiação. Portanto, para validação desse tipo de modelo, utilizou-se os dados experimentais do trabalho Duran; Mohseni; Taghipour, 2010b).

No estudo, Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) obtiveram experimentalmente a constante de reação intrínseca ($k' = 2 \times 10^{-5}$) da degradação do peróxido de hidrogênio em superfície catalítica de óxido de Mn/Al. Posteriormente, os autores realizaram experimentos de degradação de H_2O_2 em bancada utilizando um reator conforme Figura 4.6 operando em batelada com recirculação em 5 vazões (1,2; 3,4; 6,6; 11,4 e 24,6) com intuito de alcançar regimes de escoamentos distintos. Como resposta dos experimentos os autores obtiveram a constante de velocidade aparente (k_{app}). Os autores ainda obtiveram um k_{app} calculado com base em coeficientes de transferência de massa externo (k_c) experimentais obtidos de trabalhos anteriores. Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) compararam os dados calculados com resultados de simulações numéricas em regime laminar e em regime turbulento, onde quatro modelos de turbulência foram avaliados: k- ϵ padrão, k- ϵ realizável, AKN e RSM.

Portanto, esse trabalho fez uso dos dados experimentais e calculados apresentados por Duran, Mohseni e Taghipour (2010b) a fim de validar o modelo matemático utilizado e corroborar a melhora dos resultados quando aplicado os Sc_t otimizados.

4.3.1 Materiais e métodos

Simulações numéricas em CFD utilizando a mesma geometria e malha do Estudo de Caso 2 (Figura 4.6 e Figura 4.8) foram realizadas em cinco vazões distintas. Cada uma das vazões utilizada representa uma condição de escoamento ($500 < Re < 1100$) e limitação a transferência de massa externa ($0,22 < E_{ex} < 0,72$) diferente. Dentro das vazões estudadas, tanto o regime laminar quanto o turbulento foram alcançados. No fechamento das equações de Navier-Stokes do regime turbulento, avaliou-se os modelos de turbulência: k- ϵ padrão, k- ω SST, AKN e RSM.

Para cada uma das três condições experimentais em regime turbulento, aplicou-se o número de Schmidt padrão e o valor ideal para cada um dos modelos, a não ser para o modelo k- ω SST o qual não foi obtido o Sc_t ideal, uma vez que os resultados se mostram próximos ao do modelo k- ϵ .

As condições de contorno e configurações numéricas utilizadas para solução das simulações foram as mesmas do Estudo de Caso 2 descritas na unidade anterior.

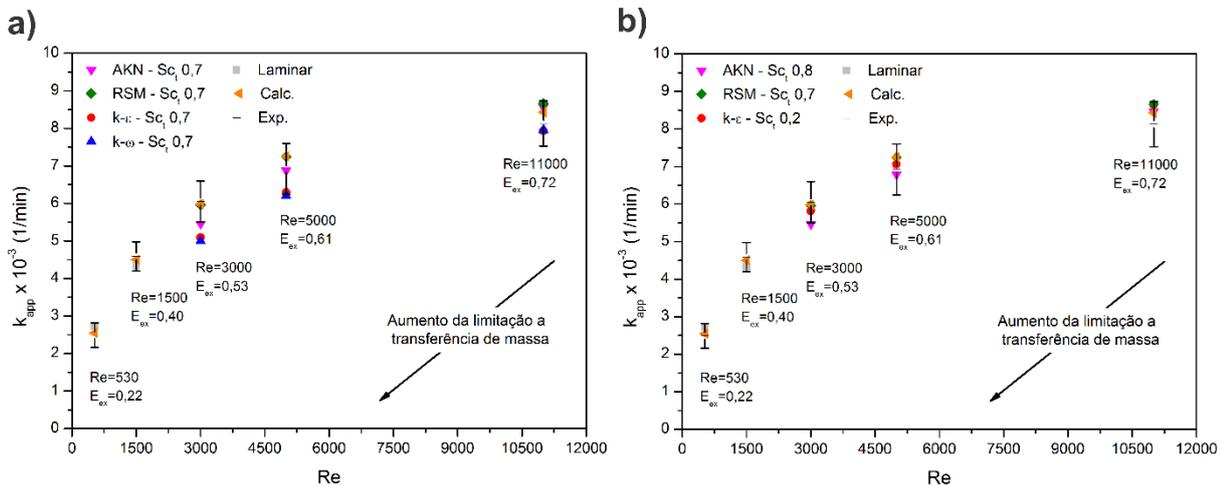
4.3.2 Resultados e Discussões

A Figura 4.13 apresenta a validação do modelo matemático de um processo fotocatalítico sem radiação para cinco números de Reynolds e limitações a transferência de massa diferentes, confrontando os dados experimentais, calculados e de CFD. A Figura 4.13(a) mostra a comparação dos resultados experimentais e calculados com os resultados de CFD com Sc_t padrão aplicado nos modelos de turbulência. A Figura 4.13(b) mostra a comparação dos resultados experimentais e calculados com os resultados de CFD com Sc_t ideal aplicado nos modelos de turbulência.

Os resultados da Figura 4.13 mostram que o modelo laminar conseguiu prever bem os dados experimentais para os dois casos avaliados ($Re = 500$ e $Re = 1500$). Também se observou que os modelos de turbulência conseguiram prever significativamente os dados reais, uma vez que os resultados numéricos ficaram dentro do desvio padrão experimental. A discrepância entre os resultados simulados com Sc_t padrão e com o Sc_t ideal não foi tão acentuada nessa situação. Isso ocorreu devido os pontos referentes ao regime turbulento não se encontram em uma zona de alta limitação a transferência de massa, que é a situação onde o Sc_t ideal apresenta

maiores ganhos na predição. Porém, mesmo assim observou-se uma melhora significativa para os resultados simulados com o $Sc_t = 0,2$ para o modelo $k-\epsilon$ padrão.

Figura 4.13: Comparação entre os valores de k_{app} obtidos experimentalmente, calculados e estimados por CFD utilizando os modelos de turbulência com o Sc_t : a) padrão e b) ideal.



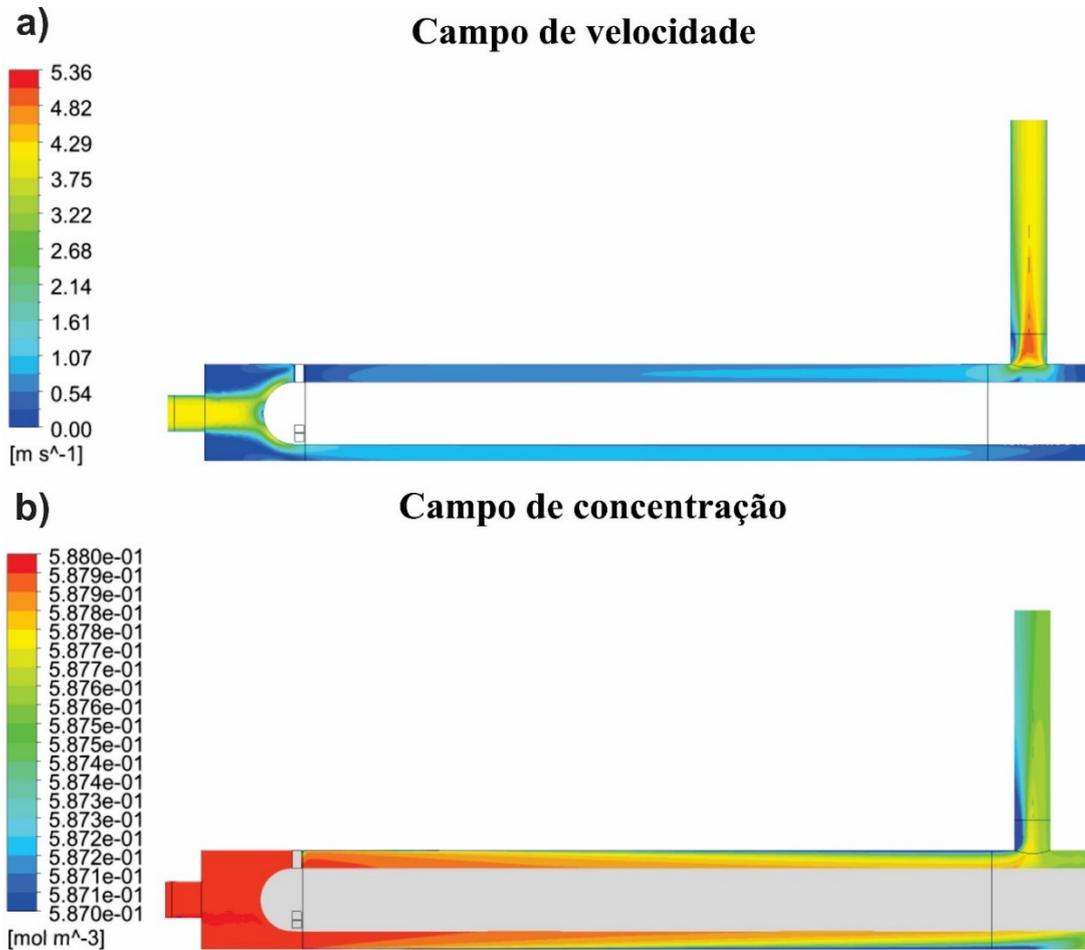
Fonte: Do autor. Obs: Resultados Exp e Calc foram obtidos do trabalho de Duran, Mohseni e Taghipour (2010b).

Tendo em vista que as validações realizadas corroboraram o uso das ferramentas de CFD para uma análise mais detalhada dos fenômenos de transferência envolvidos nos processos catalíticos, a Figura 4.14 apresenta: (a) o campo de velocidade e (b) a distribuição da concentração de peróxido de hidrogênio no interior do reator fotocatalítico.

A Figura 4.14 (a) mostra que a extensão dos tubos de entrada e saída realizadas na geometria formam suficientes para que ocorresse o desenvolvimento do escoamento, e desta forma, evitar possíveis desvios do perfil de velocidade na região de entrada devido a condição de contorno. Também se notou que os pinos fixadores geram uma turbulência adicional na região de entrada, onde uma divergência do escoamento ocorre devido à expansão da seção de escoamento. Por fim, observou-se que devido à assimetria da saída, uma velocidade levemente maior é alcançada na região anular oposta ao duto de saída do reator.

A Figura 4.14 (b) ilustra bem a região onde a reação catalítica acontece, ou seja, na superfície interna da parede externa do reator fotocatalítico. Essa visualização é facilitada devido à concentração de H_2O_2 ser menor nessa região, proporcionada pela reação dessa substância com o catalisador suportado na parede. Ainda, com base nessa imagem, é possível observar que a conversão por passe dentro do reator é baixa, sendo necessário utilizar um sistema batelada com recirculação para atingir a concentração final desejada.

Figura 4.14: Mapa de cores dos resultados de CFD: a) campo de velocidade e b) campo de concentração de H_2O_2 .



Fonte: Do autor.

4.3.3 Considerações do Estudo de Caso 3

Observou-se que a modelagem matemática laminar é capaz de prever os dados experimentais do processo catalítico com catalisador imobilizado com alta acurácia dentro da faixa de número de Reynolds avaliado (500 a 1500). A modelagem matemática turbulenta teve uma predição significativa dos dados experimentais para a faixa de Reynolds avaliada (3000 a 11000), sendo essa melhor quando utilizado os números de Schmidt ideais para cada modelo de turbulência. Também se observou que a capacidade de predição do modelo matemático está mais ligada ao fator efetividade externa (referente a limitação da transferência de massa externa) do que ao próprio número de Reynolds.

4.4 EC-4: VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO FOTOCATALÍTICO COM RADIAÇÃO UTILIZANDO DADOS DA LITERATURA

A validação do modelo matemático fotocatalítico com radiação foi realizada utilizando dados experimentais obtidos por Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a). Os autores realizaram um estudo computacional com intuito de modelar reatores fotocatalíticos com catalisador imobilizado para tratamento de água e obtiveram dados experimentais para confrontar com os resultados numéricos.

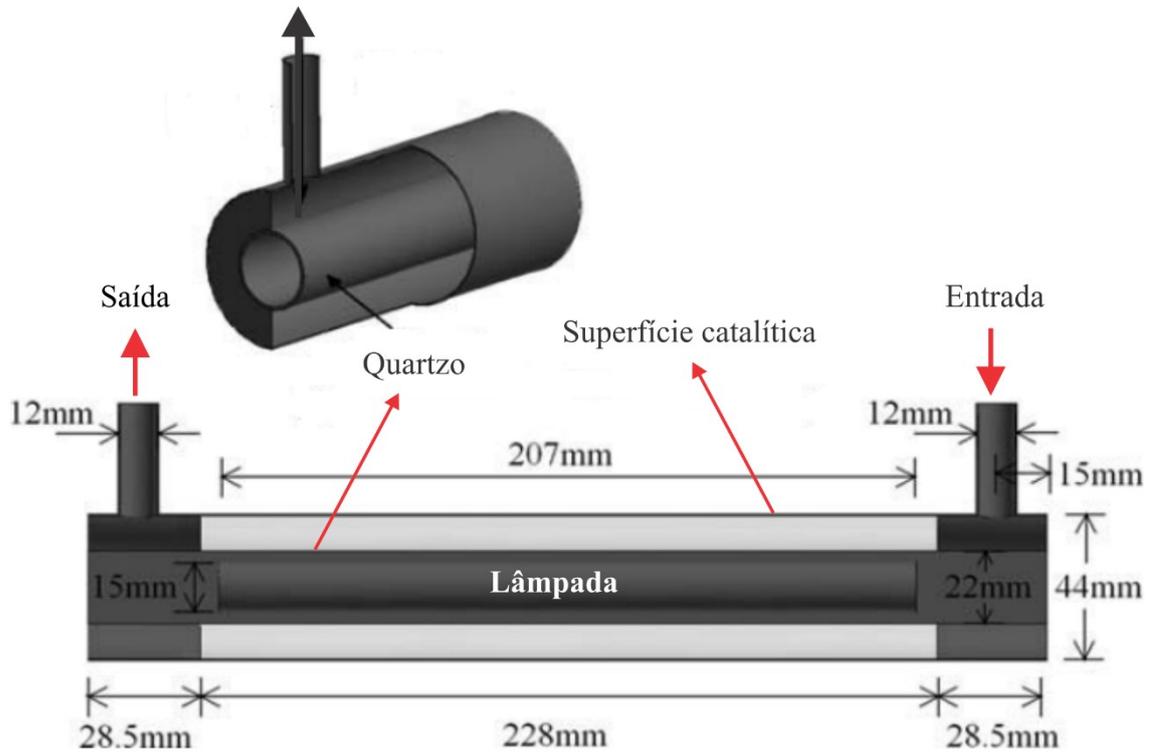
Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a) obtiveram um modelo cinético em função da intensidade luz para o processo de degradação fotocatalítico do ácido benzoico ($C_6H_5COOH + 15/2 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 3 H_2O$) com dióxido de titânio imobilizado. Três configurações geométricas de reatores fotocatalíticos foram simuladas por CFD utilizando o modelo cinético desenvolvido e posteriormente os resultados numéricos de k_{app} foram comparados aos dados obtidos em bancada experimental.

As simulações realizadas por Duran e colaboradores em um reator fotocatalítico anular com configuração geométrica tipo U, idem Figura 4.15, não obtiveram boa predição dos resultados em nenhuma das vazões em regime turbulento. Os resultados de Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a) que confrontam os dados numéricos com os experimentais para esse caso descrito são apresentados na Figura 4.16. Os autores concluíram que a ineficiência dos modelos se deu devido a essa configuração geométrica produzir um sistema com alta limitação a transferência de massa externa, sendo essa justificativa corroborada por um trabalho anterior dos mesmos autores (DURAN; TAGHIPOUR; MOHSENI, 2009).

Sendo assim, neste trabalho foram realizadas simulações numéricas com três modelos de turbulência (k-ε padrão, AKN e RSM) aplicando o número de Schmidt padrão do Fluent 15.0 e os ideais (EC- 2), e confrontou-se esses resultados com os dados experimentais obtidos por Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a) para o reator da Figura 4.15. Os experimentos de Duran e colaboradores foram realizados em um sistema batelada com recirculação utilizando 2,5 L de solução de ácido benzoico. Nesses, o sistema era posto em circulação por 30 min com a lâmpada fora do reator para estabilizar, após esse período a lâmpada era inserida no reator e amostras eram retidas a cada 15 min durante um tempo total de 90 min.

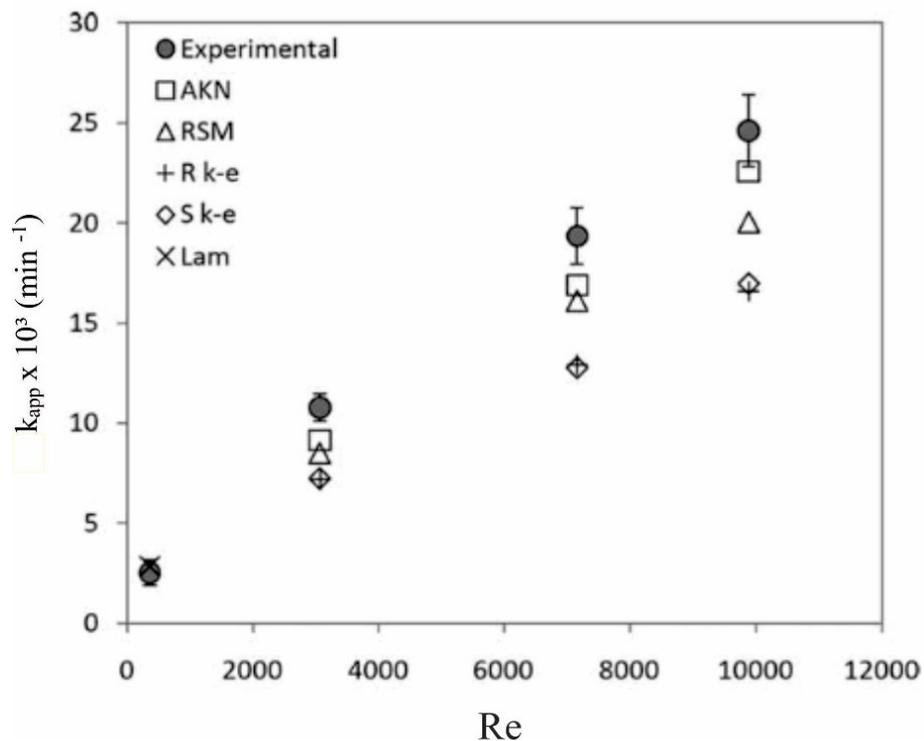
Tal estudo foi realizado para validar a modelagem matemática utilizada nas simulações com transferência de radiação do processo fotocatalítico com catalisador imobilizado e corroborar a melhora dos resultados devido ao uso do número de Schmidt turbulento ideal obtido no Estudo de Caso 2.

Figura 4.15: Geometria do reator fotocatalítico anular com configuração tipo U.



Fonte: Adaptado de Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a).

Figura 4.16: Comparação da k_{app} experimental e resultados numéricos para um reator fotocatalítico anular com entrada tangencial e configuração geométrica tipo U.



Fonte: Adaptado de Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a).

4.4.1 Materiais e métodos

A seção de materiais e métodos aqui apresentada descreve as configurações empregadas nas simulações para o processo fotocatalítico com radiação. O programa utilizado nas simulações desse estudo foi o *software* comercial Fluent 15.0 da ANSYS.

4.4.1.1 Geometria e malha numérica

A geometria utilizada nesse estudo de caso foi a mesma do trabalho de Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a), e sua configuração e respectivas dimensões encontram-se disponíveis na Figura 4.15. A malha numérica utilizada nesse estudo de caso apresenta as mesmas características da malha utilizada no estudo de caso 2 e 3, no entanto, devido à geometria ser maior, o número de elementos nesse caso foi de aproximadamente 2 milhões de elementos.

4.4.1.2 Condições de contorno

Como condições de contorno na entrada do reator utilizou-se as velocidades de 1,253 m/s, 2,947 m/s e 4,037 m/s, intensidade turbulenta em 5%, diâmetro hidráulico de 12 mm, fração mássica de ácido benzoico (AB) e oxigênio dissolvido em $4,41 \times 10^{-5}$ e $8,00 \times 10^{-6}$ respectivamente. Na saída utilizou-se condição de “outflow”. Na parede, considerou-se condição de não deslizamento em todo o reator e reação superficial na região catalítica do reator. A cinética da degradação do ácido benzoico ($C_6H_5COOH + 15/2 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 3 H_2O$) é de primeira ordem em relação à concentração de C_{AB} e da intensidade de luz (I), conforme:

$$-r_{AB}^S = M_{AB} 4,75 \times 10^{-6} I C_{AB} \quad (4.3)$$

As simulações foram realizadas em sistema isotérmico com temperatura de operação em 298K. As principais propriedades físicas utilizadas da mistura foram: viscosidade $8,90 \times 10^{-4}$ Pa s, massa específica 997 kg/m^3 , difusividade do ácido benzoico em água de $9,32 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, índice de refração (n) de 1,38 e coeficiente de absorção (κ) de $1,30 \text{ m}^{-1}$. As propriedades físicas utilizadas para o ar ao redor da lâmpada foram $n = 1,00$ e $\kappa = 0 \text{ m}^{-1}$ e para o quartzo $n = 1,52$ e $\kappa = 22 \text{ m}^{-1}$. Todas as propriedades são relativas ao comprimento de onda da lâmpada UVC germicida 254 nm.

Como condição de contorno do modelo de radiação, considerou-se a lâmpada como um uma parede semitransparente externa com reflexão difusiva emitindo $420,3 \text{ W/m}^2$, configurou-se o quartzo como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura

1 mm. A parede não reativa foi configurada com condição de parede opaca, totalmente difusiva com zero milímetros de espessura e não reflexiva.

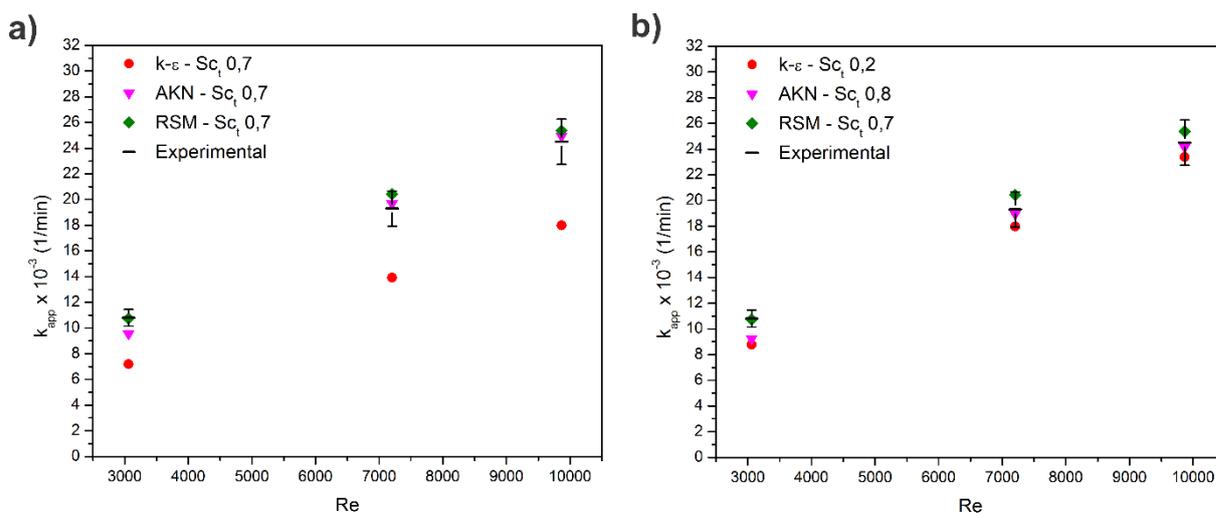
4.4.1.3 Solução numérica

Utilizou-se esquema de interpolação *upwind* de segunda ordem para todas as variáveis exceto a pressão, que se fez uso do esquema PRESTO. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Um resíduo de 10^{-4} para a continuidade e o momento, de 10^{-6} para a espécie química e 10^{-10} para radiação foram utilizados como critérios de convergência. Durante as simulações monitorou-se a velocidade, a concentração e a intensidade de luz em um ponto central do reator a fim de se obter a sua total estabilização em todos os casos. Para a discretização angular utilizou-se um Div de 10 divisões.

4.4.2 Resultados e Discussões

A Figura 4.17 apresenta os resultados da constante de velocidade aparente obtida numericamente utilizando três modelos de turbulência distintos (k-ε padrão, AKN e RSM) com o Sc_t padrão do software e os Sc_t ideais, e compara esses resultados com o k_{app} obtido experimentalmente por Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a).

Figura 4.17: Comparação dos valores de k_{app} experimentais com os valores de k_{app} estimados por CFD utilizando os modelos de turbulência com: a) Sc_t padrão e b) Sc_t ideal.



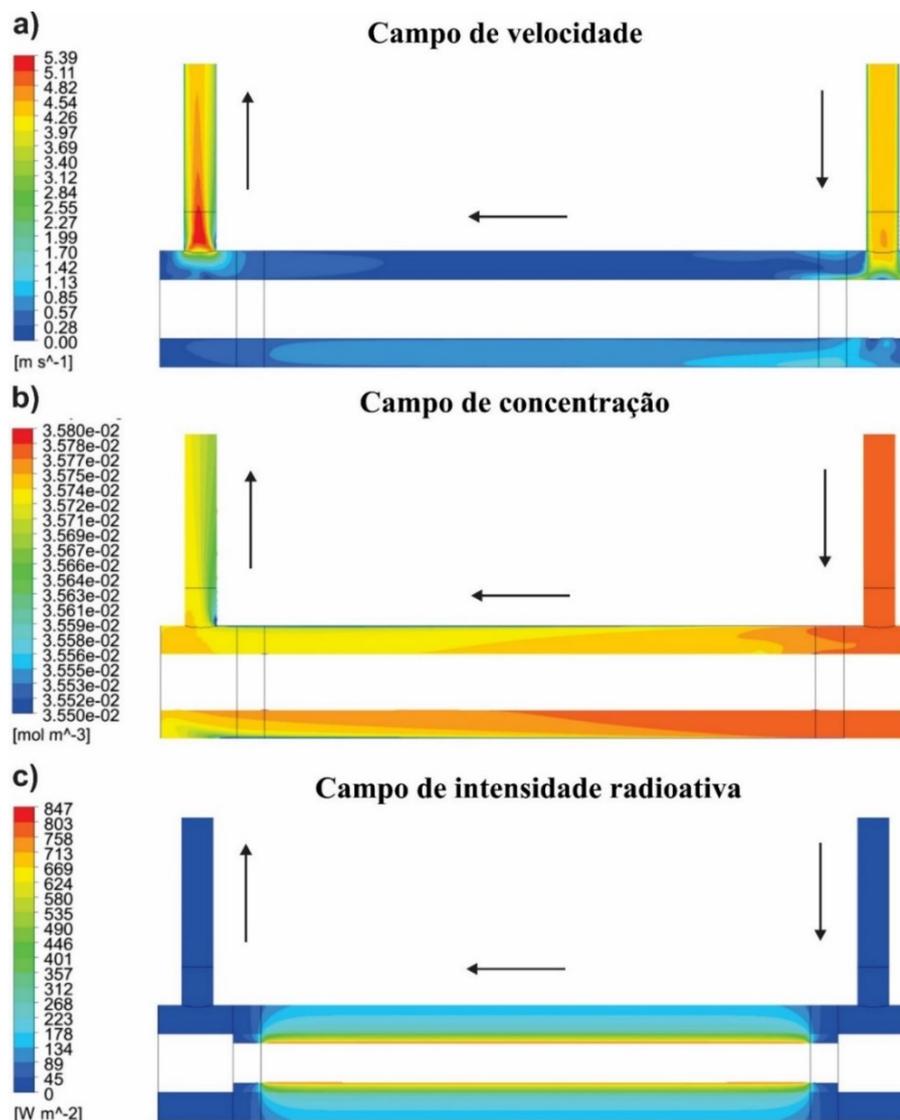
Fonte: Do autor. Obs: Os resultados Exp. foram obtidos do trabalho Duran; Mohseni; Taguipour, (2011a).

Os resultados da Figura 4.17 mostram um erro menor na predição dos dados experimentais quando utilizado os valores dos números de Schmidt turbulento ideais nas

simulações numéricas em relação aos valores padrões, sendo o ganho do modelo k- ϵ padrão o mais acentuado. Ainda, notou-se que os modelos de turbulência k- ϵ padrão e AKN obtiveram erro maior da predição do valor de k_{app} quando comparado ao modelo RSM para o número de Reynolds 3000. Isso pode ser justificado devido o regime de escoamento turbulento estar próximo a zona de transição, região crítica para o modelo k- ϵ , que prediz melhor sistemas predominantemente turbulentos. Outro fato se deve ao modelo RSM capturar as anisotropias geradas pelo escoamento giratório do reator com entrada e saída em U, o que não ocorre nos modelos k- ϵ e AKN por serem isotrópicos (VERSTEEG; MALALASEKERA, 1995).

A Figura 4.18 (a) (b) e (c) apresentam os campos de velocidade, de concentração de ácido benzoico e de intensidade de luz no interior do reator fotocatalítico anular do tipo U.

Figura 4.18: Mapa de cores dos resultados de CFD: a) campo de velocidade, b) campo de concentração de ácido benzoico e c) campo de intensidade de luz.



Fonte: Do autor.

Com base na Figura 4.18 (a) e (b) notou-se que tanto os campos de velocidade quanto de concentração apresentam uma assimetria na região anular de escoamento, o que é ocasionado devido ao movimento rotacional causado pela entrada tangencial. A Figura 4.18 (b) também mostra a menor concentração do ácido benzoico na parede da região anular devido à zona catalítica. Já a Figura 4.18 (c) ilustra bem a perda da intensidade de luz após atingir a superfície do quartzo e posteriormente por parte dessa energia ser absorção pela solução.

4.4.3 Considerações do Estudo de Caso 4

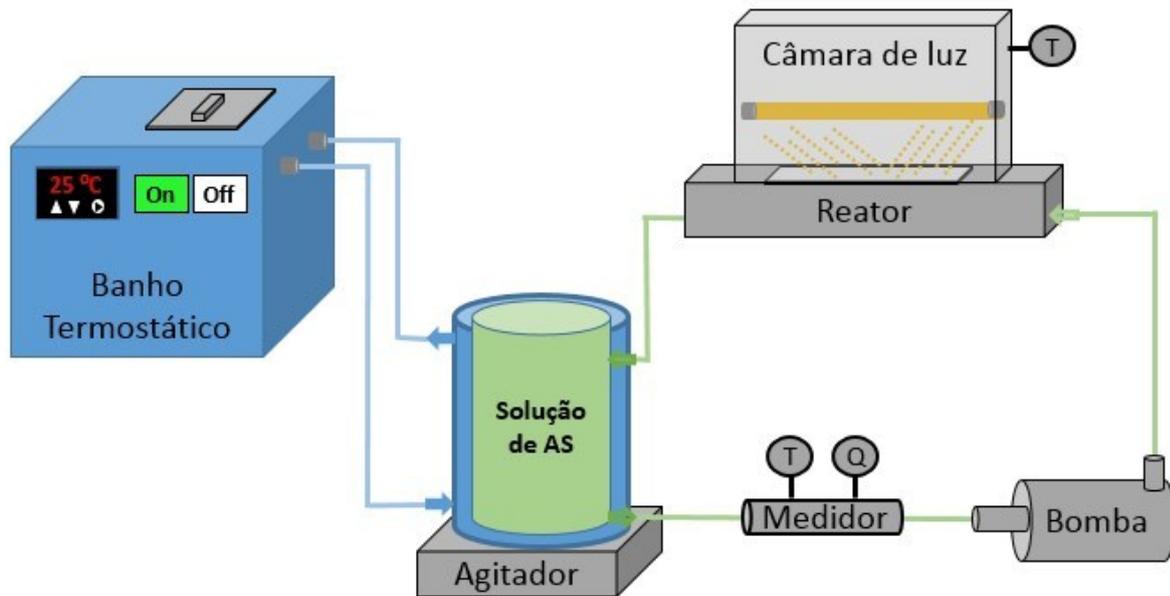
Os três modelos de turbulência são capazes de prever bem os valores de k_{app} do modelo matemático com radiação do processo fotocatalítico de degradação do ácido benzoico em reator anular com catalisador imobilizado utilizando o Sc_t ideal. O modelo com melhor custo benefício quando avaliado o conjunto predição e esforço computacional foi o modelo AKN com $Sc_t = 0,8$. O modelo RSM foi o modelo que teve maior consistência nas predições, uma vez que ficou dentro do desvio padrão para as três vazões avaliadas, no entanto esse modelo requer um esforço computacional mais elevado e teve menor estabilidade numérica quando comparado aos modelos AKN e $k-\epsilon$ padrão. Por fim, o modelo $k-\epsilon$ padrão com Sc_t em 0,2 é indicado para simular sistemas fotocatalíticos com catalisador imobilizado complexos onde os modelos AKN e RSM apresentam dificuldades de convergência, tendo em vista que modelo $k-\epsilon$ padrão apresenta maior estabilidade na solução e menor tempo de simulação.

4.5 EC-5: DEFINIÇÃO DA GEOMETRIA DO REATOR DIFERENCIAL DE BANCADA ASSISTIDA POR CFD

Com o intuito de obter o modelo cinético da degradação fotocatalítica do ácido salicílico em reator com dióxido de titânio imobilizado, e dados experimentais para validação de modelos matemáticos do processo fotocatalítico, uma unidade experimental foi montada no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do departamento de engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A Figura 4.19 ilustra os dispositivos da unidade experimental montada, essa apresenta um tanque encamisado para acondicionamento da solução do poluente em estudo, um banho termostático para fazer a refrigeração da solução do tanque, um agitador magnético para fazer a homogeneização da solução, um medidor de vazão e temperatura com leitor digital, uma bomba de diafragma com controle de vazão por meio de um variac e o reator fotocatalítico diferencial. O sistema foi montado para o reator operar em batelada com recirculação. O reator diferencial utilizado na unidade experimental foi

projetado de forma assistida por simulações numéricas de fluidodinâmica computacional, a fim de se obter um escoamento desenvolvido e uma boa uniformidade da radiação na região catalítica. A seguir apresentam-se os materiais e métodos utilizados para a realização do projeto do reator diferencial bem como os resultados e conclusões referentes a geometria final.

Figura 4.19: Unidade experimental do reator fotocatalítico diferencial (UE-RFD).

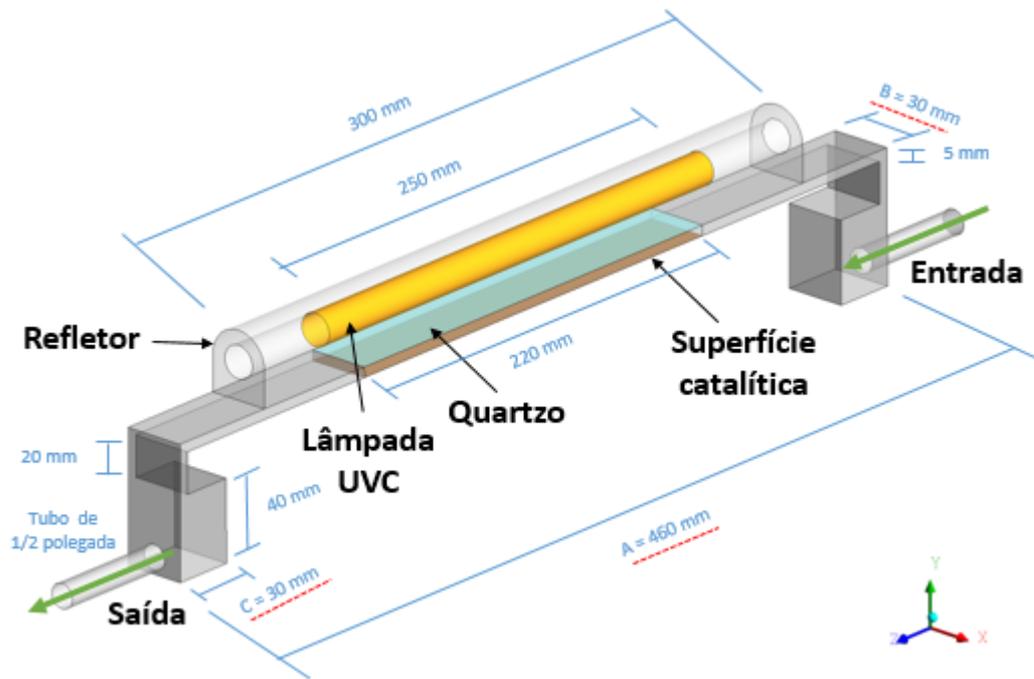


Fonte: Do autor.

4.5.1 Materiais e Métodos

Para definir a configuração geométrica do reator, variou-se as dimensões A, B e C ilustradas na Figura 4.20 bem como a forma geométrica do refletor da lâmpada com intuito de definir uma região catalítica com perfil de escoamento desenvolvido e intensidade de luz uniforme. O tamanho da lâmpada (16 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento total de pino a pino) e a espessura de 5 mm lamina de escoamento foram fixados. As dimensões apresentadas na Figura 4.20 são as dimensões finais do projeto do reator fotocatalítico diferencial.

Figura 4.20: Configuração geométrica do reator fotocatalítico diferencial e suas dimensões.



Fonte: Do autor.

As simulações do projeto do reator foram divididas em duas etapas, primeiro simulou-se a região em que ocorre a transferência de energia por radiação, que consiste da lâmpada, do refletor e da região do escoamento que passa sobre a superfície catalítica. Três geometrias foram avaliadas nessa etapa a fim de definir a geometria do refletor (circular, quadrada ou chanfrada). A distância da lâmpada em relação ao quartzo utilizada nas geometrias foi de 20 mm. A geometria real do reator foi projetada de forma que a altura da lâmpada possa ser modificada a fim de obter intensidades de luz distintas na superfície catalítica. As malhas numéricas produzidas foram de aproximadamente 400 mil elementos. Como condições de contorno do modelo de radiação configurou-se a lâmpada como uma parede semitransparente externa com reflexão difusiva emitindo 170 W/m^2 , configurou-se o quartzo como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura 1 mm. Para a parede do refletor considerou-se parede opaca, 50% reflexiva, sendo esta totalmente difusiva.

Na segunda etapa simulou-se apenas a região de escoamento do poluente. Nessa buscou-se determinar as cotas A e C da Figura 4.20 a fim de obter um perfil de escoamento distribuído na região catalítica e sem aumentar demasiadamente o volume do reator. A malha gerada nessa etapa foi de aproximadamente 500 mil elementos. Na configuração da simulação utilizou-se velocidade de $0,7 \text{ m/s}$ na entrada do tubo de $\frac{1}{2}$ polegada, que condiz a um número de Reynolds 5000 na região reativa. Fez-se uso do modelo de turbulência k- ϵ para resolver a fluidodinâmica.

A configuração da solução numérica aplicada foi a mesma da aplicada nos estudos anteriores e disponível no capítulo 3.3.

Portanto, as simulações da primeira etapa auxiliaram na definição da medida B da Figura 4.20 e na forma geométrica do refletor da lâmpada a fim de obter uma região uniforme de intensidade de luz na janela de quartzo. Já a etapa dois auxiliou na definição das medidas A e C da Figura 4.20 com intuito de obter um escoamento uniforme durante toda a região catalítica sem aumentar muito o volume do reator. Fixou-se um volume próximo de 150 mL como sendo o volume máximo, uma vez que quanto maior o volume do reator, maior o volume de solução requerida e conseqüentemente maior o tempo de reação para uma mesma eficiência.

4.5.2 Resultados e Discussões

Esta unidade apresenta os resultados obtidos das duas etapas do projeto do reator assistido por CFD e também mostra uma ilustração da geometria construída juntamente com a unidade experimental montada na bancada do LABMASSA.

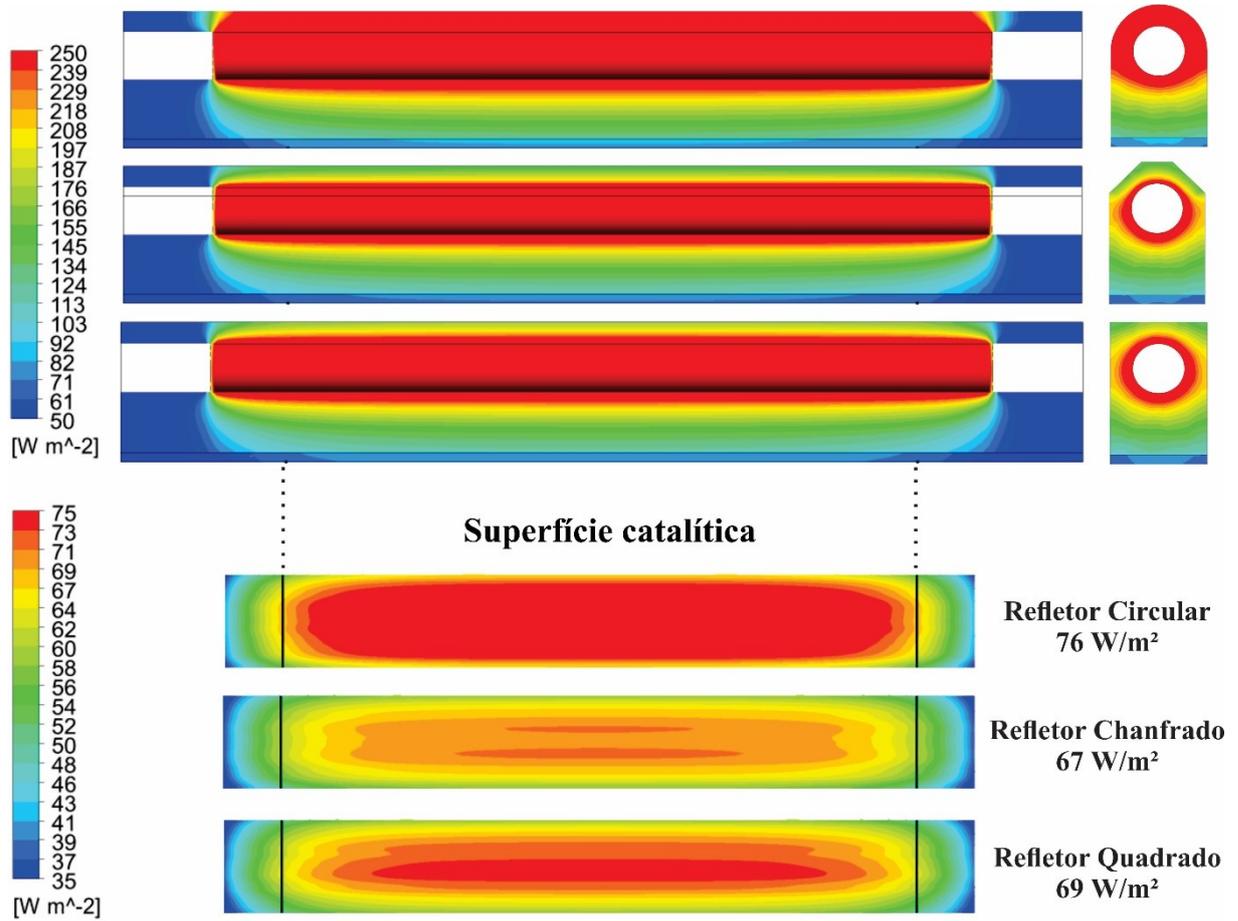
A Figura 4.21 mostra a distribuição da intensidade de luz dentro reator diferencial para três geometrias de refletor de luz distintas (circular, chanfrado e quadrado), sendo os campos de intensidade localizados nos planos centrais XY e YZ e sobre a região catalítica.

Das simulações realizadas na etapa 1, optou-se por utilizar a medida B como sendo 30 mm uma vez que essa medida obteve uma boa distribuição da intensidade de luz na direção X da região catalítica. Em relação a forma geométrica do refletor da lâmpada, foi dada preferência a forma circular do refletor tendo em vista que essa foi a forma que proporcionou maior uniformidade e magnitude da intensidade de luz na região fotocatalítica conforme ilustrado na Figura 4.21. A partir dos resultados obtidos verificou-se que para uma mesma lâmpada é possível ter uma eficiência maior da intensidade de luz que chega na área catalítica apenas alterando a geometria do refletor, e isso ainda pode ser otimizado caso um material com reflexividade maior do que 50% fosse implementado no projeto. Para o projeto utilizou-se as propriedades reflexivas do alumínio polido conforme apresentado no estudo de Luckiesh, (1929).

Com base nos resultados numéricos obtidos na etapa 2, definiu-se as dimensões $A = 460$ mm e $C = 30$ mm. Essas dimensões produziram um escoamento bem-comportado na região fotocatalítica, tendo em vista que os perfis de velocidade ao longo desse trajeto ficaram praticamente inalterados, a não ser próximo da zona de entrada ($Z = -10$), onde o perfil de velocidade não está totalmente desenvolvido. Esse resultado é apresentado na Figura 4.22, que

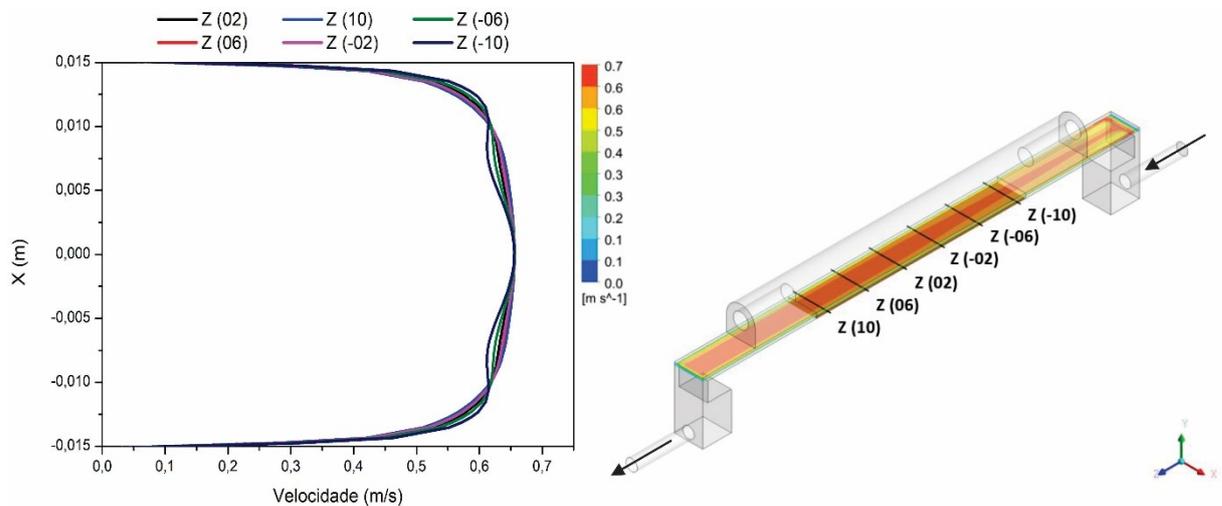
mostra o perfil de velocidade para seis posições na direção Z da zona reativa do reator diferencial.

Figura 4.21: Intensidade de luz no reator diferencial em função do tipo de refletor.



Fonte: Do autor.

Figura 4.22: Perfil de velocidade ao longo da seção catalítica do reator fotocatalítico diferencial.



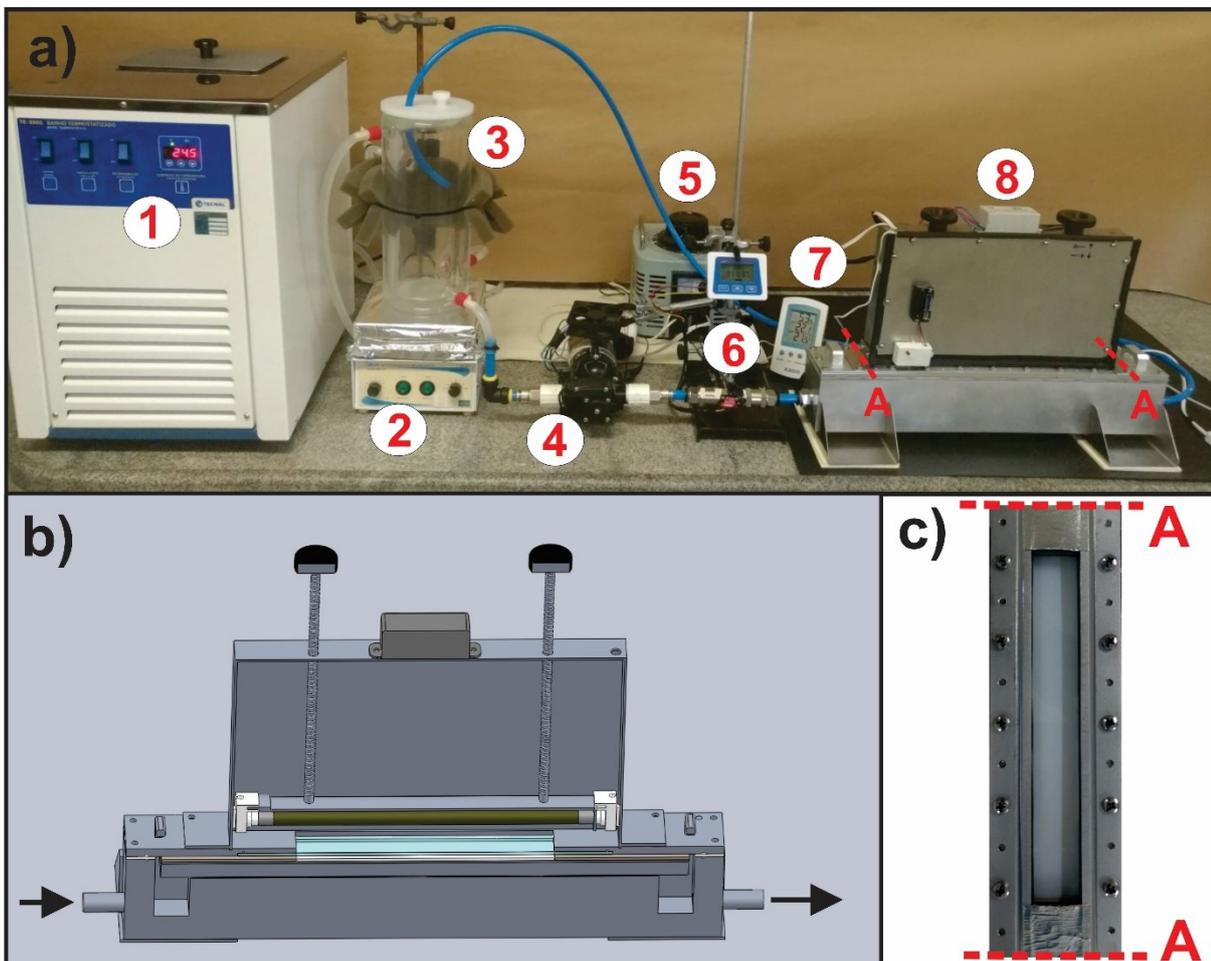
Fonte: Do autor.

Portanto, com base nos resultados das simulações numéricas de CFD a geometria do projeto do reator ficou igual a apresentado na Figura 4.23 (b). Essa mostra o interior da configuração geométrica do reator fotocatalítico diferencial através de um corte central do desenho 3D realizado no programa *Solidworks*.

A Figura 4.23 (a) mostra a montagem final da unidade experimental composta por: (1) banho termostático, (2) agitador magnético, (3) tanque, (4) bomba diafragma, (5) variac, (6) medidor de vazão e temperatura com leitor digital, (7) medidor de temperatura e umidade dentro da câmara do reator e (8) reator fotocatalítico diferencial com lâmpada UVC Philips TUV G5 de 8W projetado de forma assistida por CFD.

A Figura 4.23 (c) mostra o corte A-A do reator sem a câmara de luz, onde é possível visualizar a janela de quartzo e a placa de vidro com catalisador imobilizado fixada. Essa janela tem dimensões de 30 mm x 220 mm, o mesmo tamanho das placas imobilizadas com TiO_2 .

Figura 4.23: a) UE-RFD, b) ilustração interna do reator fotocatalítico diferencial e c) detalhe da região catalítica com placa de vidro com TiO_2 imobilizado.



Fonte: Do autor.

4.5.3 Considerações do Estudo de Caso 5

Esse estudo de caso apresentou a importância da utilização de ferramentas computacionais no projeto e dimensionamento de equipamentos, uma vez que essa possibilita avaliar geometrias distintas sem ter o custo de construí-las ou dos dispositivos de medição utilizados para determinar as grandezas físicas pertinentes. Com relação as simulações do reator, observou-se que a geometria do refletor em forma circular além de distribuir melhor a energia na região catalítica apresenta menores perdas da energia refletida.

4.6 EC-6: DETERMINAÇÃO DA INTENSIDADE DE LUZ NA REGIÃO CATALÍTICA DO REATOR DIFERENCIAL

Nesse estudo de caso realizou-se medições de intensidade de luz no reator diferencial fazendo uso de um radiômetro UVC e confrontou-se esses dados com resultados de simulações numéricas a fim de validar o modelo matemático de transferência de radiação e as condições de reflexão impostas como condição de contorno. As medições foram realizadas para duas intensidades radioativas distintas, sendo essas atingidas variando a distância entre lâmpada e a região de medida (superfície catalítica). Essas foram conduzidas com o sistema do reator preenchido todo com ar, uma vez que não é possível inserir o sensor UVC na região catalítica quando o reator está fechado e com líquido na seção de escoamento. Com o modelo validado perante as condições de contorno de reflexão e índices de refração estabelecidas, determinou-se numericamente a intensidade de luz na região catalítica para diferentes alturas de lâmpada considerando a região de escoamento preenchida com a solução de ácido salicílico.

4.6.1 Materiais e Métodos

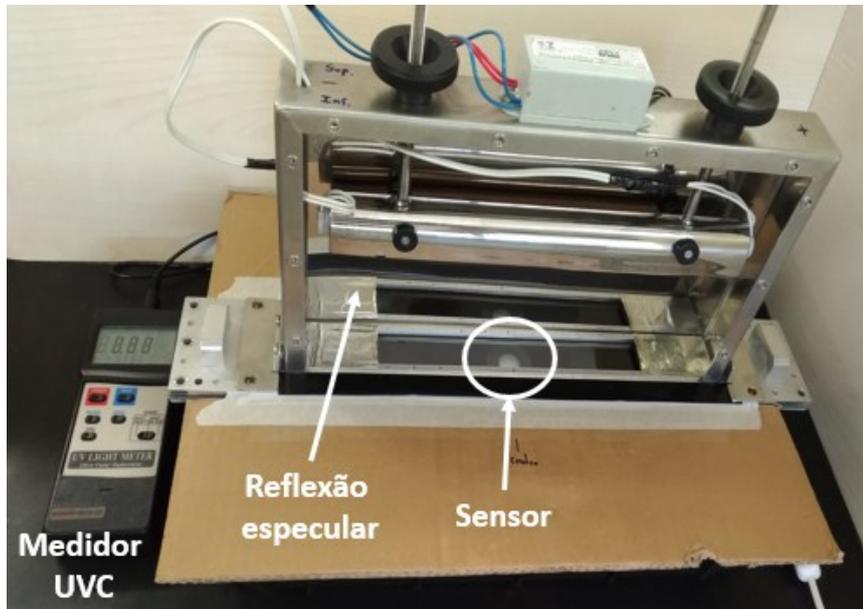
Os materiais e os métodos utilizados para as medidas de intensidade de luz tanto experimental quanto numérica são detalhados nesta seção.

4.6.1.1 Medidas experimentais de intensidade de luz no reator diferencial

Medidas de intensidade radiativa utilizando um radiômetro UVC foram realizadas na unidade experimental do reator fotocatalítico diferencial a fim de obter a validação do modelo de transferência de radiação. Para tal, utilizou-se um radiômetro modelo MRUR-203 comercializado pela Instrutherm e que mede a radiação UVC para o comprimento de onda de

254 nm. O aparato para as medições de intensidade de luz no reator (sem a tampa lateral para ilustração) é mostrado na Figura 4.24.

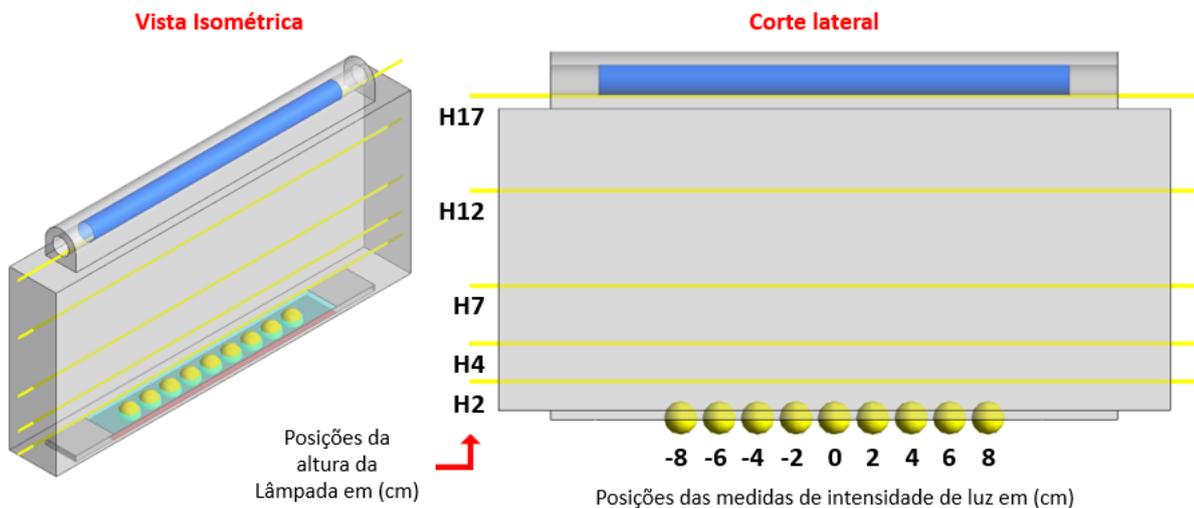
Figura 4.24: Imagem do medidor UVC e do posicionamento do sensor para a obtenção dos dados de intensidade radiativa.



Fonte: Do autor.

As medidas de intensidade de luz foram realizadas em 9 posições localizados na região da superfície catalítica utilizando duas alturas de lâmpada (12 cm e 17 cm). As duas alturas (H12 e H17) e as posições dos pontos de medida são ilustradas na Figura 4.25.

Figura 4.25: Ilustração das posições do sensor UVC e das alturas da lâmpada durante as medidas de intensidade radiativa no reator diferencial.



Fonte: Do autor.

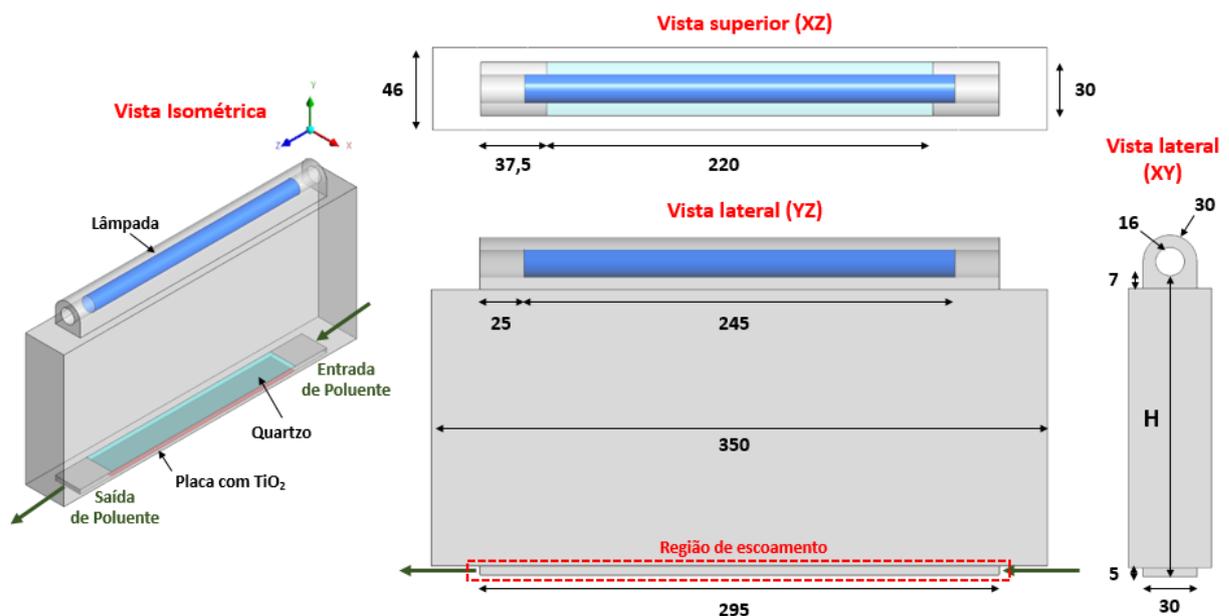
4.6.1.2 Simulação da transferência de radiação no reator fotocatalítico diferencial para validação do modelo

Simulações numéricas do reator fotocatalítico diferencial foram realizadas e seus resultados confrontados com os dados experimentais para validação do modelo de transferência de radiação e das condições de contorno aplicadas. Essas foram realizadas no programa Fluent 15.0 que é comercializado pela ANSYS.

As simulações foram conduzidas em duas geometrias do reator fotocatalítico conforme dimensões apresentadas na Figura 4.26, uma delas foi utilizado a cota $H = 12$ cm e na outra uma cota $H = 17$ cm. Sendo assim, duas malhas numéricas foram geradas, uma de aproximadamente 262 mil elementos para a altura 12 cm e outra de 365 mil elementos para a altura de 17 cm. A configuração dos elementos das malhas obtidas é apresentada na Figura 4.27. A quantificação da incerteza dessas malhas foi realizada fazendo-se uso do método GCI com duas malhas. Portanto, uma malha mais grosseira para cada uma das alturas também foi gerada. Os parâmetros para realização do GCI utilizados foram um $r = 1,3$, $q = 2$ e $F_s = 1,5$.

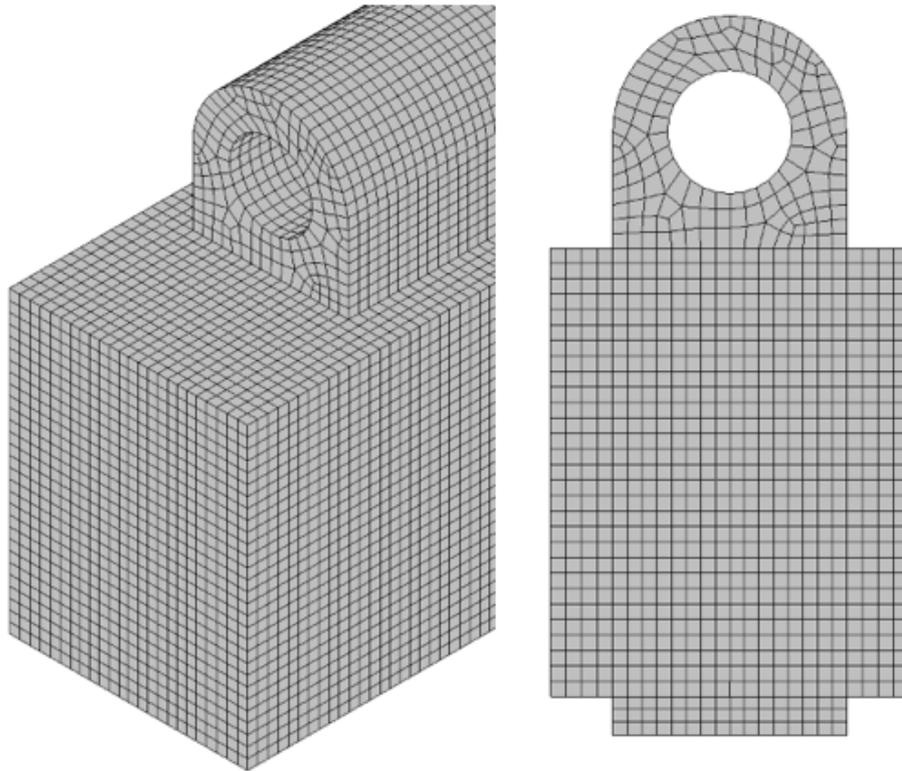
A fim de se obter a mesma condição das medições experimentais de intensidade de luz, configurou-se todo o domínio da simulação como sendo ar estagnado.

Figura 4.26: Ilustração das dimensões e configuração da geometria do reator diferencial utilizada nas simulações para obtenção da intensidade de luz.



Fonte: Do autor.

Figura 4.27: Ilustração da configuração da malha numérica utilizada nas simulações da intensidade de luz no reator diferencial.



Fonte: Do autor.

As propriedades físicas utilizadas para o ar durante as simulações foram de $n = 1,00$ e $\kappa = 0 \text{ m}^{-1}$ e para o quartzo foram de $n = 1,46$ e $\kappa = 22,31 \text{ m}^{-1}$. Todas as propriedades são relativas ao comprimento de onda da lâmpada UVC germicida de 254 nm.

Como condição de contorno do modelo de radiação, considerou-se a lâmpada como um uma parede semitransparente externa com reflexão difusiva emitindo $162,43 \text{ W/m}^2$ (equivalente ao *output* de 2,0 W). O valor do *output* da lâmpada do reator fotocatalítico foi determinado experimentalmente conforme procedimento descrito por Lawal et al., (2017). Também se considerou o quartzo como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura de 3 mm. As paredes internas da região de escoamento e a superfície catalítica foram configuradas como uma parede opaca e não reflexiva, já as paredes metálicas de aço inox do reator foram configuradas como condição de parede opaca com 38% de reflexão, sendo essa 95% especular e 5% difusa. Os valores de reflexão do aço inox utilizados nas simulações do reator diferencial foram obtidos do trabalho de Rubel et al., (2006), que determinou a reflexão de uma placa plana de aço inox para uma faixa de comprimento de onda de 250 a 2500 nm.

Para o modelo de radiação utilizou-se o método FV (DO no Fluent) com discretização angular com 10 divisões e 3 pixels. Para a solução numérica utilizou-se o esquema de interpolação *upwind* de segunda ordem para todas as variáveis. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Como critério de convergência foi utilizado um resíduo de 10^{-8} para a radiação. Durante as simulações monitorou-se a intensidade de luz em um ponto do reator a fim de se obter a sua total estabilização em todos os casos.

4.6.1.3 Determinação da intensidade de luz na região catalítica por CFD

Simulações numéricas utilizando as mesmas condições de altura de lâmpada dos experimentos de degradação fotocatalítica do ácido salicílico foram conduzidas no reator diferencial a fim de quantificar a radiação que chega na superfície fotocatalítica. Sendo assim, cinco geometrias do reator diferencial (Figura 4.28) com altura de lâmpadas distintas (2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm) foram produzidas. A malha numérica de todas as geometrias avaliadas segue a mesma configuração da malha apresentada no Estudo de Caso 8 (Figura 4.27). O tamanho aproximado do número de elementos para cada uma das malhas geradas foi de: 45 mil para geometria H2, 91 mil para H4, 152 mil para H7, 262 mil para H12 e 365 para H17.

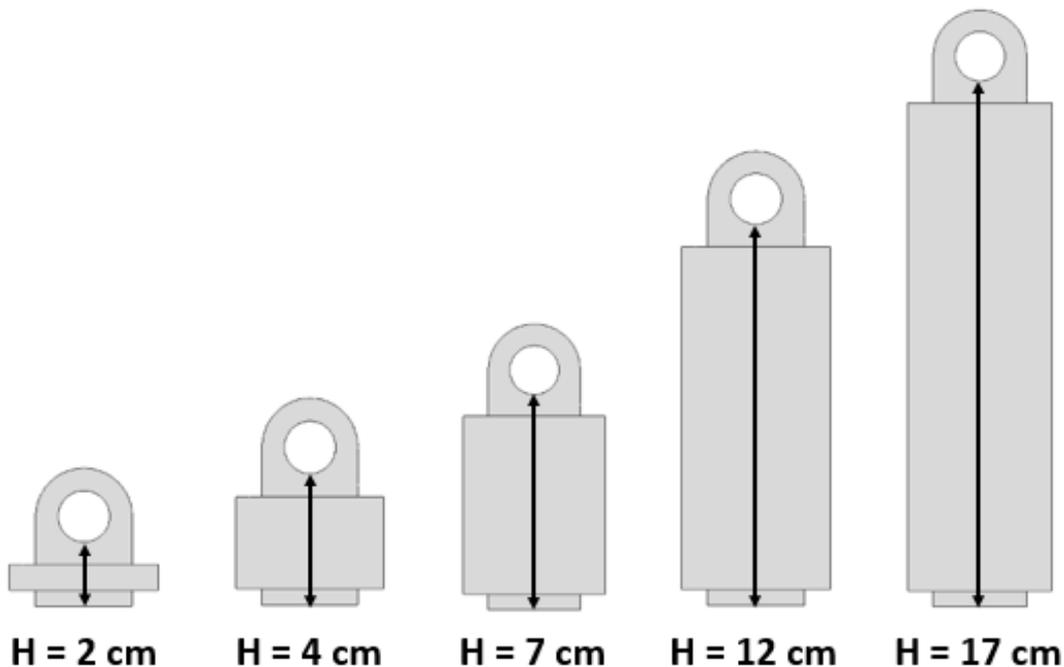
A configuração das simulações para avaliar a intensidade radiativa na superfície fotocatalítica foi praticamente a mesma utilizada no estudo de validação do modelo (EC-8), mudando apenas o domínio da região de escoamento de ar para uma mistura com as propriedades físicas da solução de ácido salicílico de 18,3 mg/L. Portanto, as propriedades físicas utilizadas durante as simulações foram $n = 1,00$ e $\kappa = 0 \text{ m}^{-1}$ para o ar, $n = 1,38$ e $\kappa = 13,06 \text{ m}^{-1}$ para a solução de AS e $n = 1,46$ e $\kappa = 22,31 \text{ m}^{-1}$ para o quartzo. Todas as propriedades são relativas ao comprimento de onda da lâmpada UVC germicida de 254 nm.

Como condição de contorno do modelo de radiação, considerou-se a lâmpada como um uma parede semitransparente externa com reflexão difusiva emitindo $162,43 \text{ W/m}^2$ (equivalente ao *output* de 2,0 W). Ainda, definiu-se o quartzo como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura de 3 mm. As paredes internas da região de escoamento e a superfície catalítica foram configuradas como uma parede opaca e não reflexiva, já as paredes metálicas de aço inox do reator foram configuradas como condição de parede opaca com 38% de reflexão, sendo essa 95% especular e 5% difusa.

Para solução do modelo de radiação utilizou-se o método FV com discretização angular com 10 divisões e 3 pixels. Para a solução numérica utilizou-se o esquema de interpolação

upwind de segunda ordem para todas as variáveis. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Como critério de convergência foi utilizado um resíduo de 10^{-8} para a radiação. Durante as simulações monitorou-se a intensidade de luz em um ponto do reator a fim de se obter a sua total estabilização em todos os casos.

Figura 4.28: Ilustração das diferentes geometrias simuladas para avaliar a intensidade de luz na região catalítica em função da altura da lâmpada.



Fonte: Do autor.

Os valores de intensidade radiativa obtidos numericamente foram utilizados para determinar o modelo cinético da degradação do ácido salicílico no reator fotocatalítico com TiO_2 imobilizado em função da intensidade de luz.

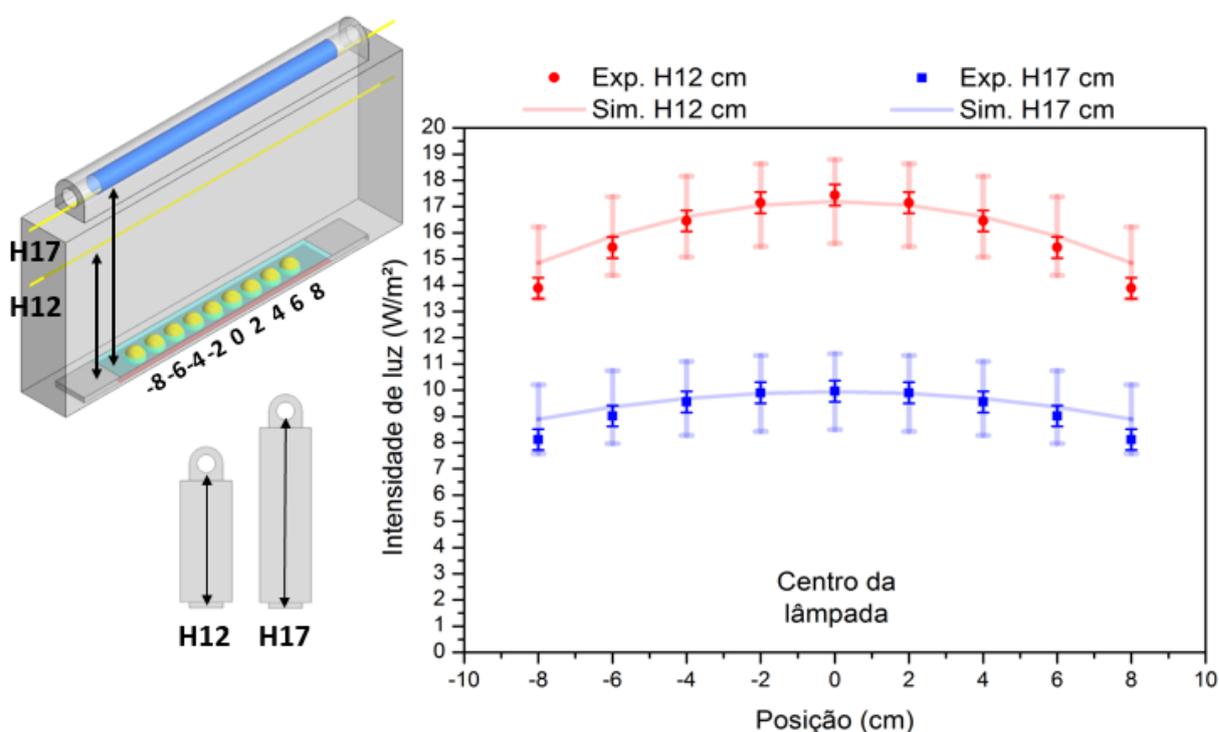
4.6.2 Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões da validação do modelo matemático de transferência de radiação e da determinação da intensidade radiativa na região catalítica para as mesmas condições de altura de lâmpada utilizadas nos experimentos de degradação fotocatalítico do AS. Ainda, serão apresentados os resultados referente a distribuição de intensidade de luz dentro do reator para as cinco geometrias avaliadas.

4.6.2.1 Validação do modelo matemático de transferência de radiação

A validação do modelo de radiação foi realizada confrontando os dados experimentais de intensidade de luz obtidos no reator fotocatalítico diferencial com os simulados por via de CFD. A Figura 4.29 apresenta os valores de intensidade radiativa experimentais e simulados em duas alturas de lâmpadas distintas ($H = 12$ cm e $H = 17$ cm) para cada uma das nove posições avaliadas na região catalítica. As barras de erro são referentes ao GCI e a precisão do medidor.

Figura 4.29: Comparação da intensidade de luz experimental e numérica em nove pontos da superfície catalítica para a altura de lâmpada em 12 cm e 17 cm.



Fonte: Do autor.

Com base nos resultados da Figura 4.29 observou-se que o modelo de transferência de radiação é capaz de prever corretamente a tendência e até mesmo a magnitude da intensidade de luz no seio do reator. Também se notou que a intensidade de luz tem um valor maior no centro e vai decrescendo lentamente em direção a parede do reator, sendo que a maior diferença entre os dados experimentais e simulados foi exatamente para o ponto mais próximo a parede. Esse maior desvio entre os resultados pode estar ligado a duas hipóteses. A primeira pode ser devido o sensor do medidor UV ter uma sensibilidade menor quando o ângulo de medição é superior a 45 graus e a segunda hipótese pode estar relacionada a condição de contorno de reflexão da parede, uma vez que os valores utilizados foram obtidos da literatura.

4.6.2.2 *Determinação da intensidade de luz na região catalítica para diferentes alturas de lâmpada*

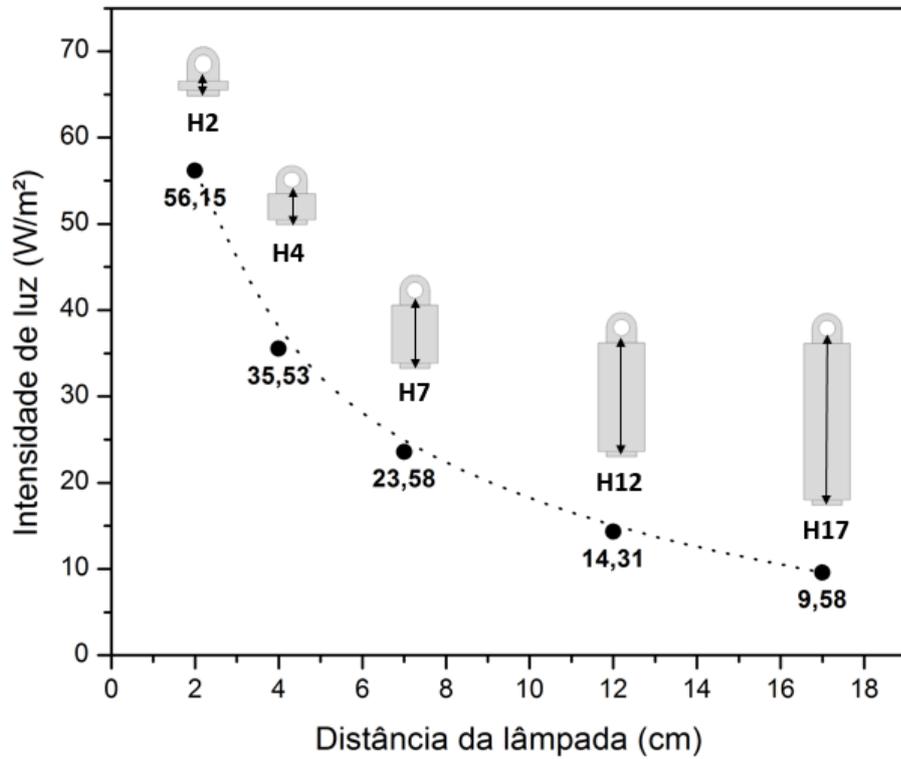
O Estudo de Caso 1 e o Estudo de Caso 8 mostram que o modelo matemático de transferência de radiação juntamente com ferramentas computacionais foi capaz de prever os campos de intensidade radiativa. Sendo assim, esse trabalho fez uso de simulações em CFD para determinar a intensidade radiativa que atinge a região fotocatalítica do reator diferencial a fim de usar esses valores na obtenção do modelo cinético de degradação do AS com TiO₂ imobilizado em função da intensidade de luz UVC.

A Figura 4.30 apresenta uma média dos valores de intensidade de luz obtidos na superfície fotocatalítica do reator diferencial para cinco alturas de lâmpada distintas (2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm). A partir destes resultados, observou-se que a intensidade radiativa apresenta um comportamento exponencial em relação à distância da fonte de luz.

A Figura 4.31 ilustra a distribuição da intensidade radiativa sobre a região fotocatalítica e no plano XP central do reator diferencial para as cinco geometrias avaliadas. A escala máxima de intensidade radiativa para cada uma das simulações foi definida em relação ao valor médio da intensidade radiativa obtida da superfície fotocatalítica.

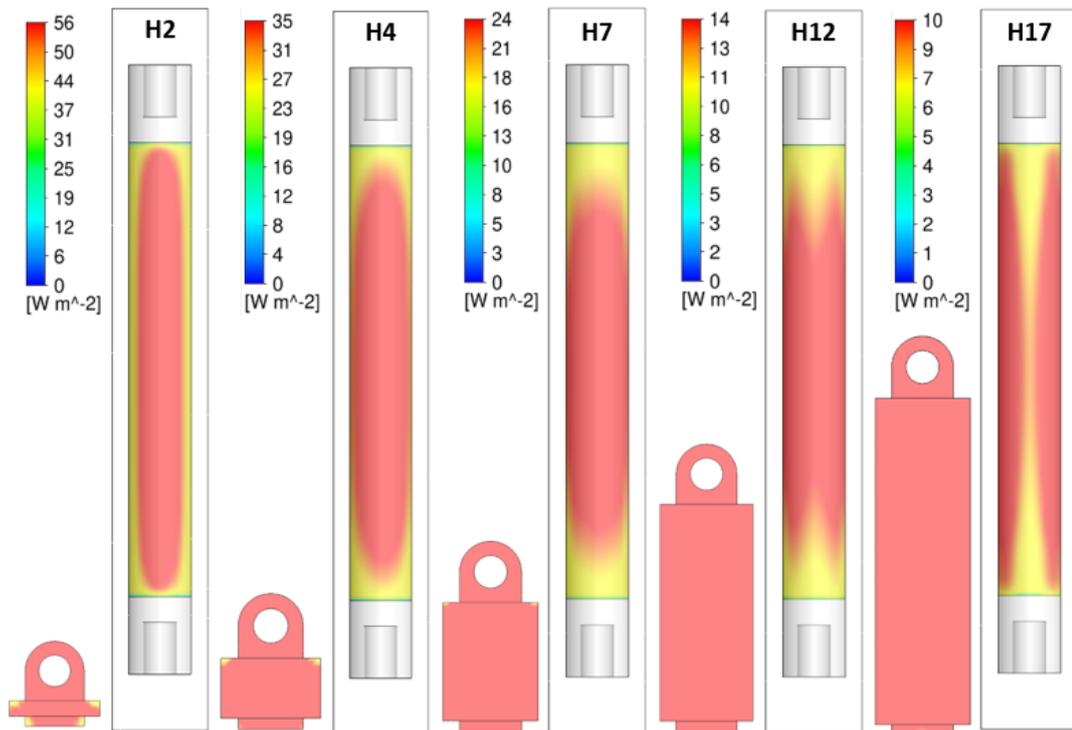
Por meio dos resultados da Figura 4.31, observou-se que não é apenas a magnitude da intensidade de luz que é dependente da altura da lâmpada, mas também a distribuição da radiação na região reativa. Essa diferença na distribuição da radiação pode ser correlacionada ao comprimento da lâmpada e a forma que a luz é emitida bem como as condições de reflexão da parede de aço inox do reator diferencial. Sendo assim, quanto mais próximo a lâmpada mais uniforme é a distribuição da radiação sobre a região fotocatalítica.

Figura 4.30: Intensidade de luz numérica média na superfície catalítica em função da distância entre a lâmpada a superfície catalítica.



Fonte: Do autor.

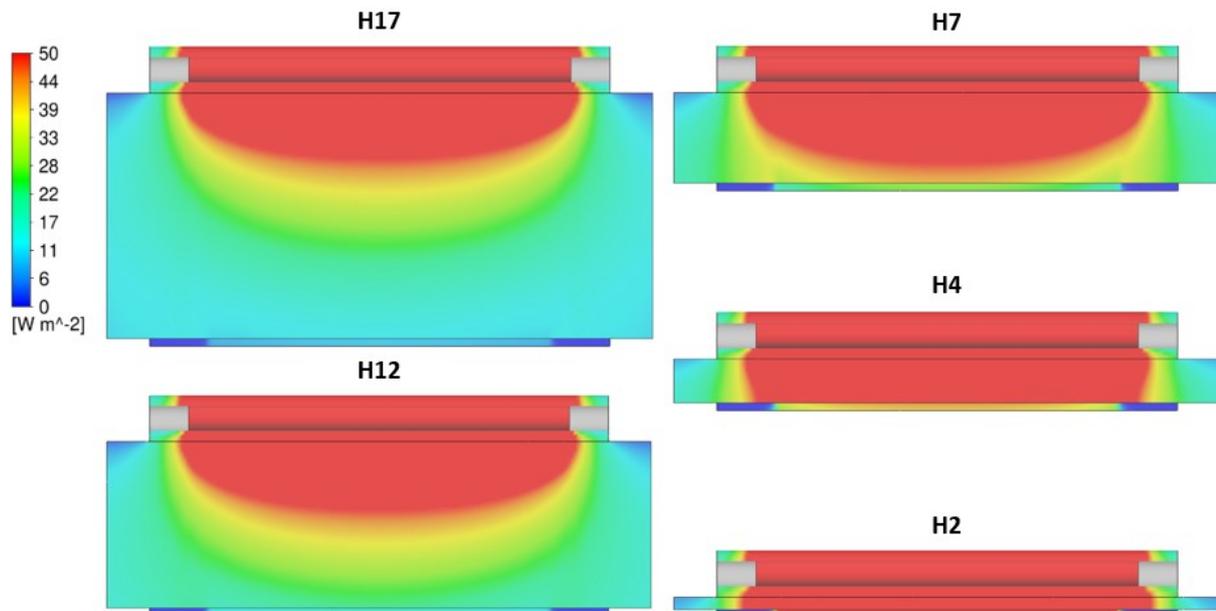
Figura 4.31: Ilustração da distribuição da intensidade de luz na região catalítica em função da altura da lâmpada.



Fonte: Do autor.

A Figura 4.32 apresenta o campo de intensidade de luz ao longo do comprimento do reator (plano YZ) para as geometrias simuladas utilizando as alturas de lâmpada de 2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm. Observou-se da geometria H17 da Figura 4.32 que a luz se espalha de forma praticamente circular ao longo do comprimento lâmpada e vai perdendo intensidade conforme a luz vai se afastando da fonte de energia. Desta forma, uma quantidade maior de radiação é percebida na região central e próximo da lâmpada do reator. Também é possível visualizar que quanto mais próximo a lâmpada fica da região catalítica menor é a perda de intensidade radiativa em função da absorção das paredes e conseqüentemente maior a eficiência radioativa nessa região.

Figura 4.32: Ilustração da distribuição da intensidade de luz no plano YZ do reator diferencia para a altura da lâmpada em: 2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm.



Fonte: Do autor.

4.6.3 Considerações do Estudo de Caso 6

Observou-se que o modelo de transferência radiação é capaz de prever com significativa acurácia a intensidade de luz em sistemas onde se tem uma fonte de luz e entornos reflexivos. Também se observou que a intensidade radiativa é correlacionada com a distância da fonte de luz de uma forma exponencial e que os efeitos reflexivos podem influenciar tanto na magnitude da radiação como na sua distribuição.

4.7 EC-7: IMOBILIZAÇÃO DO TiO₂ EM PLACAS DE VIDRO

No presente trabalho, avaliou-se dois métodos de imobilização de TiO₂ em vidro para realizar os experimentos de degradação do ácido salicílico em reator fotocatalítico. O primeiro, denominado “método Calcinação”, é similar ao método de tratamento térmico publicado por Kumar; Bansal, (2013a), já o segundo, denominado “método PEGMA”, é uma adaptação do método utilizado por Bandara; Klehm; KiwiI, (2007). Nesse último, Bandara e colaboradores fizeram uso de *polyethylene-graft-maleic anhydride* (PEGMA) para imobilização de óxido de ferro em anéis de vidros aplicados na degradação de 4-chlorophenol e de um corante azo de cor laranja.

Os dois métodos foram comparados no que diz respeito à eficiência de degradação e reutilização das placas imobilizadas. O método de imobilização escolhido para realização do modelo cinético de degradação do ácido salicílico passou por um processo de caracterização. Nesse, uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foi realizada. A quantidade de dióxido de titânio lixiviado das placas de vidro durante os experimentos de degradação para distintas vazões também foi avaliada.

4.7.1 Materiais e Métodos

Os matérias e métodos apresentam a metodologia aplicada nos processos de imobilização, a metodologia dos experimentos de degradação, as análises realizadas para caracterização do TiO₂ e da placa com TiO₂ imobilizado, e a metodologia aplicada nos experimentos de lixiviação do catalisador das placas. Por fim, apresenta-se os materiais e métodos aplicados nos experimentos de avaliação do reuso das placas de TiO₂ para altos números de Reynolds. As partículas de TiO₂ utilizadas nesse trabalho são tipo AEROXIDE P25. Essas têm uma área específica superficial (BET) na faixa de 35-65 m²/g e um tamanho de partícula médio de aproximadamente 30 nm.

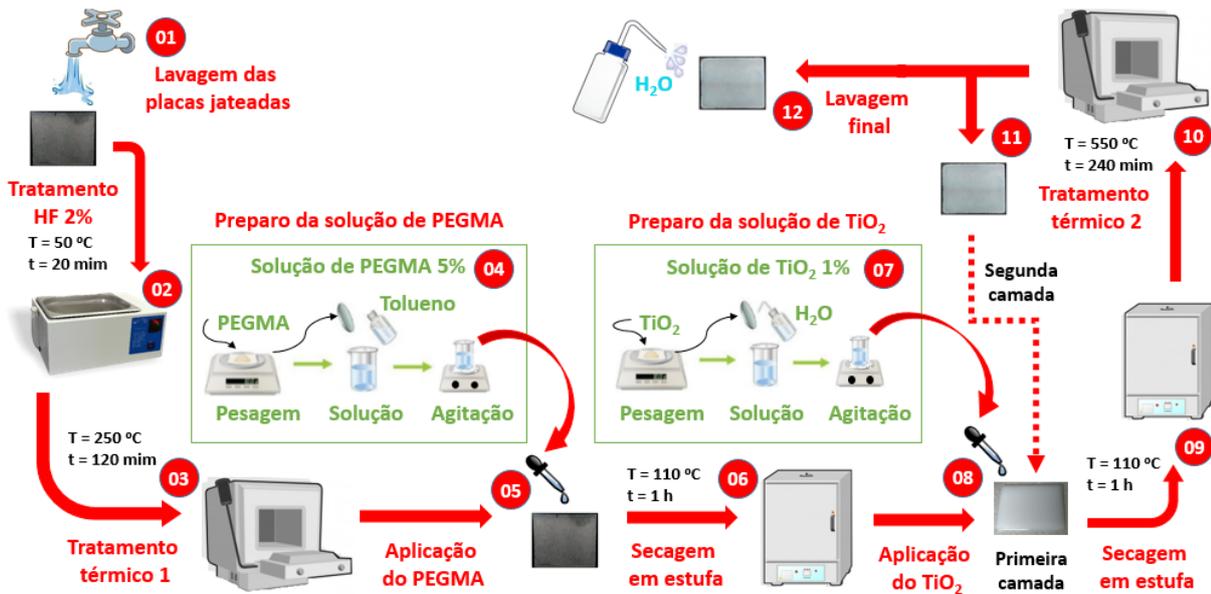
4.7.1.1 Métodos de Imobilização

Essa seção apresenta o passo a passo da metodologia aplicada para os dois métodos de imobilização de dióxido de titânio em placas de vidro jateadas avaliados: método PEGMA e método Calcinação. O método PEGMA utiliza o polímero *polyethylene-graft-maleic anhydride* como ligante na superfície das placas de vidro. As dimensões das placas utilizadas nos estudos

de degradação são de 3 mm x 30 mm x 220 mm. A massa total de catalisador aplicada em cada placa foi em média de $0,135\text{g} \pm 0,005\text{g}$, sendo essa realizada em duas aplicações.

Método de Imobilização PEGMA

Figura 4.33: Metodologia aplicada na imobilização do TiO_2 utilizando o método PEGMA.



Fonte: Do autor.

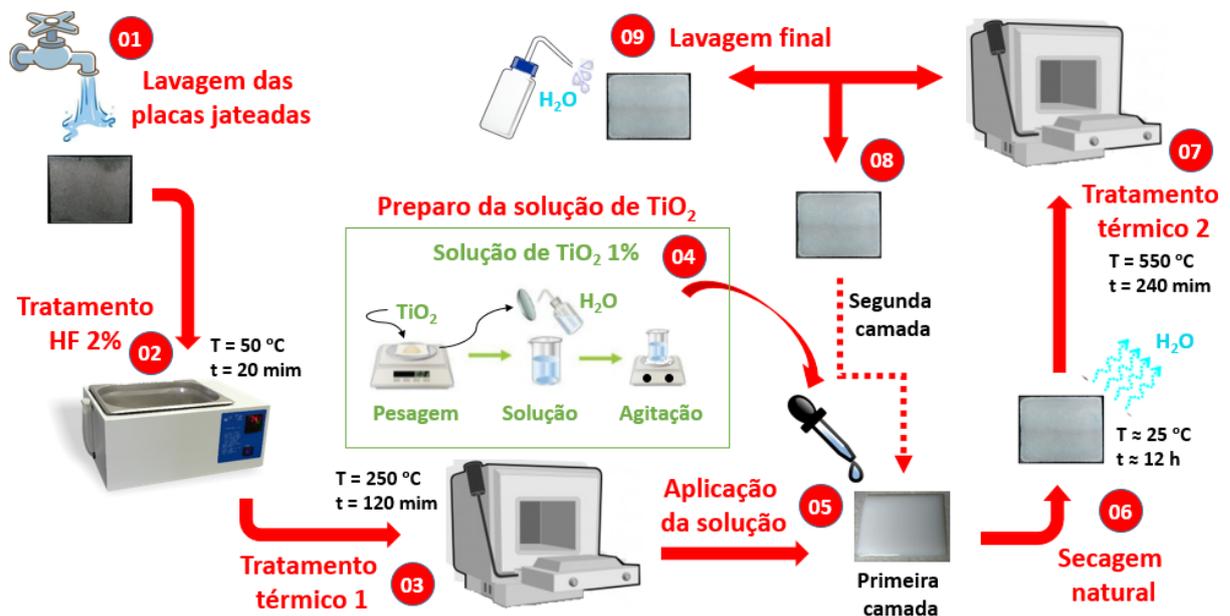
A imobilização do TiO_2 no suporte de vidro pelo método de PEGMA compreende os seguintes passos (Figura 4.33):

- 1) limpar as placas com água e sabão;
- 2) tratamento ácido, deixar as placas de vidro em banho maria com ácido fluorídrico 2% a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 20 min. Após, lavar as placas com água destilada;
- 3) tratamento térmico 1, colocar as placas na mufla e deixar por 2 horas a $250\text{ }^\circ\text{C}$;
- 4) preparar uma solução a 5% de PEGMA em tolueno;
- 5) retirar as placas da mufla e fazer a aplicação da solução PEGMA/Tolueno sobre estas;
- 6) secar as placas em estufa à $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora;
- 7) durante o tempo secagem, preparar uma solução de 1% de TiO_2 em água destilada e deixar a mesma em agitação magnética até a aplicação;
- 8) após retiradas as placas da estufa, fazer a primeira aplicação de 7 mL da solução de dióxido de titânio (a quantidade aplicada dependerá da concentração de TiO_2 desejada);
- 9) realizada a aplicação, secar as placas em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora;
- 10) em seguida, faz-se o tratamento térmico 2, por 4 horas à temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$;

- 11) terminada a secagem, dependendo da concentração de dióxido de titânio desejada na placa, pode-se adicionar mais uma camada da solução de TiO_2 1%. Para isso, repete-se os passos 8, 9 e 10;
- 12) efetuada a imobilização, faz-se uma lavagem com água destilada para retirada das nanopartículas não aderidas a placa e deixa-se secar à temperatura ambiente.

Método de Imobilização Calcinação

Figura 4.34: Metodologia aplicada na imobilização do TiO_2 utilizando o método calcinação.



Fonte: Do autor.

A imobilização do TiO_2 no suporte de vidro pelo método de calcinação compreende as seguintes etapas (Figura 4.34):

- 1) limpar as placas com água e sabão;
- 2) tratamento ácido, deixar as placas de vidro em banho maria com ácido fluorídrico 2% a 50 °C por um período de 20 min. Após, lavar as placas com água destilada;
- 3) tratamento térmico 1, colocar as placas na mufla e deixar por 2 horas a 250 °C;
- 4) durante o tempo do tratamento térmico 1, preparar uma solução de 1% de TiO_2 em água destilada e deixar a mesma em agitação magnética até a aplicação;
- 5) retirar as placas da mufla e fazer a primeira aplicação de 7 mL da solução de dióxido de titânio (a quantidade aplicada dependera da concentração de TiO_2 desejada);

- 6) realizada a aplicação, deixar as placas secar em temperatura ambiente por aproximadamente 12 horas;
- 7) após o período de secagem, fazer o segundo tratamento térmico das placas por 4 horas à temperatura de 550 °C;
- 8) terminado o segundo tratamento térmico, dependendo da concentração de dióxido de titânio desejada na placa, pode-se adicionar mais uma camada da solução de TiO₂. Para isso, repete-se os passos 5,6 e 7;
- 9) efetuada a imobilização, faz-se uma lavagem com água destilada para retirada das nanopartículas não aderidas a placa e deixa-se secar à temperatura ambiente.

4.7.1.2 *Efeitos da concentração da solução de TiO₂ e número de camadas na imobilização*

Para definição da concentração da solução de TiO₂ a ser aplicada realizou-se experimentos variando a concentração da solução em 0,5%, 1%, 2% e 3%. Já para a definição do número de camadas aplicadas no processo de imobilização variou-se o número de camadas aplicadas de uma a três. O método Calcinação foi utilizado para a realização dos experimentos do efeito de concentração da solução e número de camadas ideais.

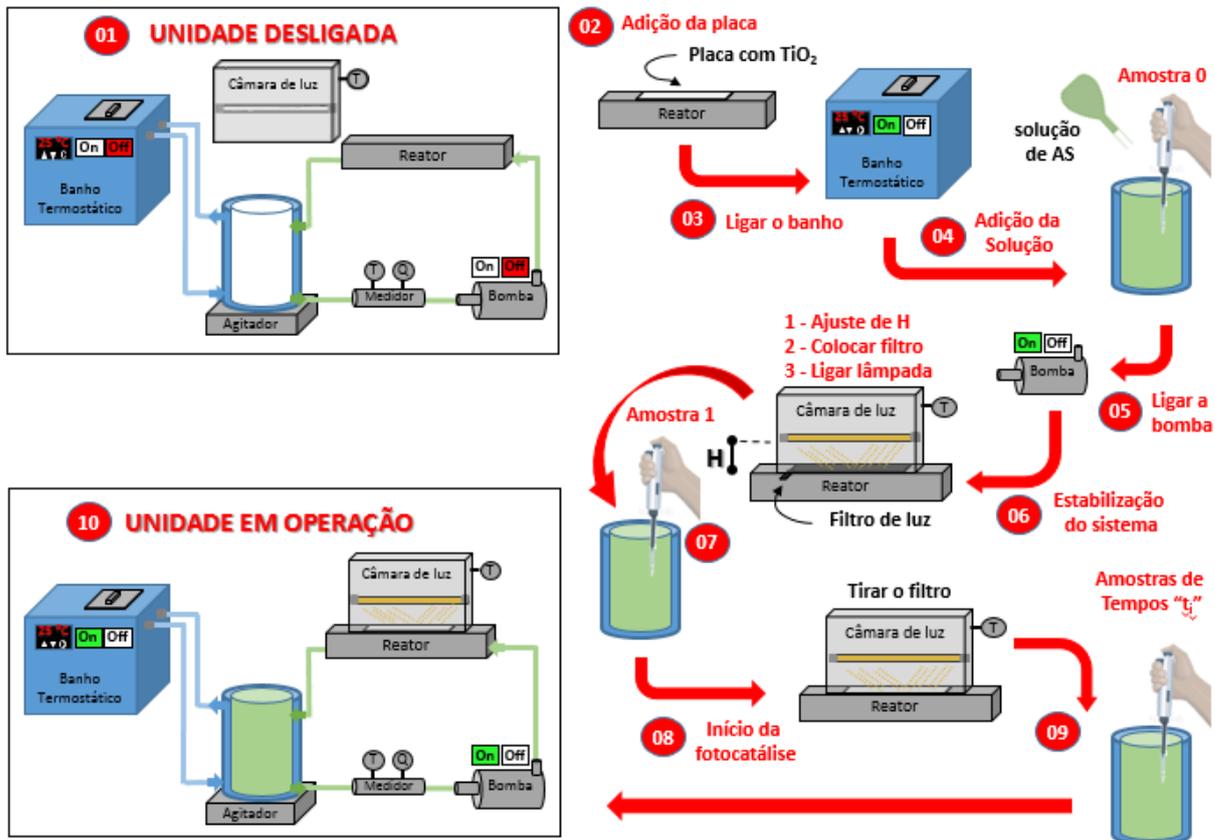
4.7.1.3 *Experimentos de degradação*

Os experimentos de degradação para análise do método de imobilização mais eficiente e com maior número de reuso foram realizados na unidade experimental de reator fotocatalítico diferencial. Para tal, o procedimento conforme ilustrado na Figura 4.35 foi realizado.

Para cada experimento da avaliação do método de imobilização, preparou-se 1L de solução com 20 mg/L de ácido salicílico em água destilada e ajustou-se a distância da lâmpada em relação ao quartzo em 2 cm. Utilizou-se uma vazão de 2,9 L/min, equivalente ao número de Reynolds de aproximadamente 3000 e manteve-se a temperatura do sistema em 25 °C. Antes de iniciar cada experimento fotocatalítico, deixou-se a lâmpada estabilizar por 30 min e a solução de AS em circulação na unidade experimental por mesmo período a fim de a placa adsorver o AS até sua saturação. Nessa etapa, um filtro foi colocado para não ocorrer o contato da luz com a região catalítica. Após esse período de estabilização do sistema retirou-se o filtro de luz da região catalítica e iniciou-se o experimento fotocatalítico de degradação do AS. Durante o experimento retiram-se amostras do tanque, sendo que a primeira amostra é retirada antes do período de estabilização, a segunda após os 30 min de estabilização, e nas 4 horas

seguintes uma amostra a cada 30 min. As amostras coletadas foram analisadas em um espectrofotômetro UV/Visível-Femto do LABMASSA a fim de se obter a degradação do AS.

Figura 4.35: Metodologia aplicada nos experimentos de degradação por fotocatalise.



Fonte: Do autor.

Um total de 8 experimentos foram realizados, quatro utilizando uma placa referente ao método de calcinação e quatro referentes ao método PEGMA. Fez-se uso da mesma placa imobilizada para a realização dos quatro experimentos do mesmo método de imobilização a fim de se avaliar a reutilização das placas e a perda de eficiência a cada ciclo.

4.7.1.4 Caracterização do TiO_2 e das placas imobilizadas

O tamanho das partículas de dióxido de titânio foi analisado por meio de um microscópio eletrônico de transmissão, ou mais popularmente conhecido como TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Já a caracterização da superfície das placas imobilizadas com TiO_2 foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Tanto as análises de TEM quanto as de MEV/FEG foram realizadas no laboratório central de microscopia eletrônica (LCME) da UFSC.

4.7.1.5 Experimentos de lixiviação do TiO_2 das placas imobilizadas

A lixiviação do dióxido de titânio das placas de vidro foi avaliada em quatro números de Reynolds: 1500, 3000, 5000 e 7000. Os experimentos foram realizados conforme Figura 4.35, diferenciando-se apenas na forma da coleta das amostras, onde nos experimentos de lixiviação apenas uma amostra ao final do experimento foi retirada. Preparou-se 1 L de solução com 20 mg/L de ácido salicílico em água destilada e ajustou-se a distância da lâmpada em relação ao quartzo em $H = 2$ cm. Ajustou-se a vazão conforme o Re desejado e controlou-se a temperatura do sistema em 25 °C. Em seguida, deixou-se o sistema com a solução de AS em recirculação estabilizando por 30 min. Por fim, deu-se início ao processo de fotocatalise e retirou-se apenas uma amostra no final do experimento (4 horas após o tempo de estabilização) com intuito de avaliar a quantidade de TiO_2 na amostra. A análise das amostras dos quatro experimentos ($Re = 1500, 3000, 5000$ e 7000) foram analisadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), marca Perkin ElmerSciex, modelo Elan 6000 disponível no laboratório de espectrometria atômica do departamento de química da UFSC.

4.7.1.6 Experimentos de reutilização das placas com TiO_2 imobilizadas

Os experimentos de reutilização das placas de catalisador imobilizado foram executados da mesma forma que os experimentos do item 4.6.1.3, no entanto, a vazão utilizada aqui foi de 4,7 L/min, que equivale a um Re igual a 5000 na região catalítica e a concentração inicial de ácido salicílico foi de 15 mg/L.

4.7.2 Resultados e Discussões

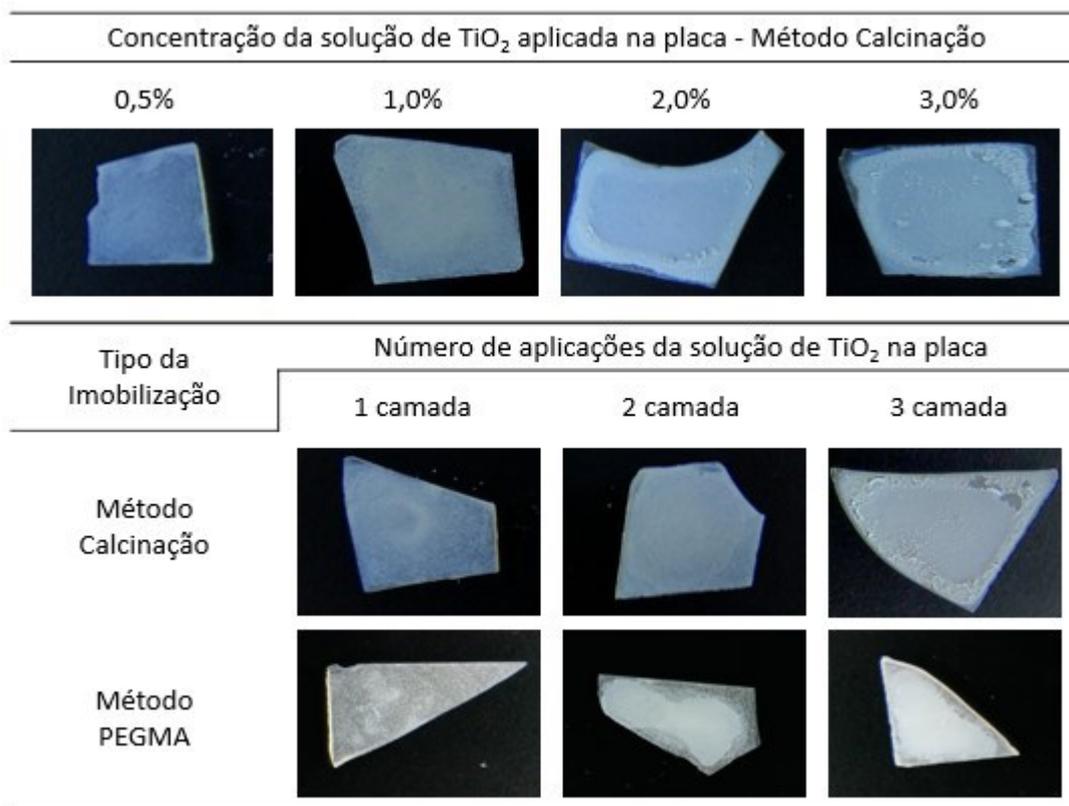
Os resultados referentes às etapas de definição do processo de imobilização e caracterização da superfície da placa com TiO_2 imobilizada são apresentadas a seguir.

4.7.2.1 Efeitos da concentração da solução de TiO_2 e do número de camadas imobilizadas

Um estudo preliminar foi realizado para definir a concentração da solução de TiO_2 a ser aplicada nas placas de vidro jateadas bem como o número de camadas aplicadas. A Figura 4.36 apresenta quatro imagens de placas de vidro imobilizadas com TiO_2 onde durante a imobilização pelo método Calcinação se utilizou soluções com concentrações de TiO_2 em 0,5%, 1%, 2% e 3% em cada uma das placas. Essa ainda apresenta outras seis imagens de placas de

vidro immobilizadas onde se variou o número de aplicações da solução de TiO_2 1% de uma até três camadas utilizando os métodos de imobilização Calcinação e PEGMA.

Figura 4.36: Ilustra a diferença da superfície da placa de vidro para imobilização com concentrações de solução de TiO_2 e número de aplicações distintas.



Fonte: Do autor.

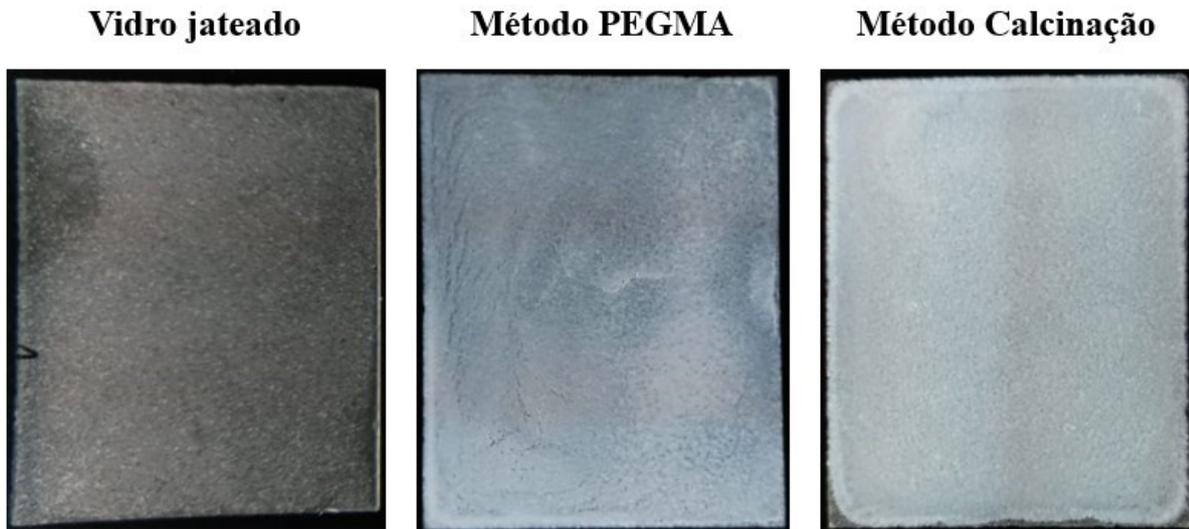
Com base nos resultados apresentados na Figura 4.36, observou-se que para concentrações de solução acima de 1% ocorreu uma aglomeração das partículas de TiO_2 , principalmente próximo às bordas das placas ou até mesmo um craquelamento da camada imobilizada. Ainda, observou-se que esse fenômeno se repetiu quando realizado mais do que duas aplicações na mesma placa, sendo esse um pouco mais acentuado no método Calcinação. Com base nos resultados apresentados, optou-se por utilizar uma concentração de 1% da solução de TiO_2 e realizar 2 camadas de aplicação desta solução para as imobilizações futuras.

4.7.2.2 Aparência e eficiência das placas imobilizadas por PEGMA e Calcinação

A Figura 4.37 apresenta uma placa de vidro jateada sem ter passado pelo processo de imobilização do dióxido de titânio, uma placa com TiO_2 imobilizado pelo método PEGMA e

uma placa com TiO_2 imobilizado pelo método Calcinação. Visualmente, é possível notar que ambas as imobilizações tiveram boa adesão do catalisador e que a placa do método calcinação mostra uma melhor uniformidade do TiO_2 frente a placa do método PEGMA. Observou-se que devido o PEGMA ser um polímero, esse gera pequenas fissuras e aglomerados durante os tratamentos térmicos. Também, observou-se que uma concentração mais acentuada das partículas do catalisador ocorre nas bordas das placas, provavelmente gerada devido as tensões superficiais diferenciadas nessas regiões.

Figura 4.37: Imagem ilustrando a placa de vidro jateada sem TiO_2 imobilizado, com TiO_2 imobilizado pelo método PEGMA e com TiO_2 imobilizado pelo método Calcinação. Quantidade de TiO_2 imobilizado $\approx 19 \text{ g/m}^2$.

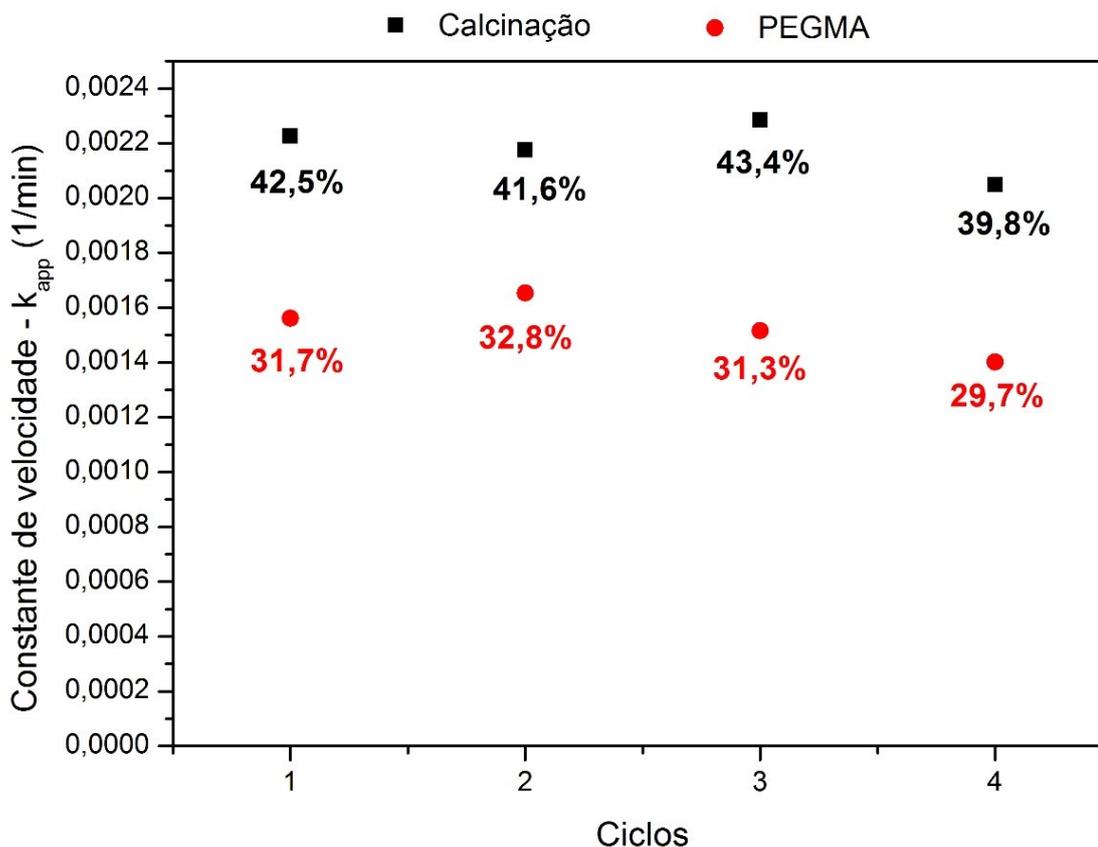


Fonte: Do autor.

A partir dos experimentos de degradação realizados com as placas de ambos os métodos de imobilização, obteve-se a constante de velocidade aparente e a eficiência de degradação para os quatro ciclos de reuso, conforme ilustrado no gráfico da Figura 4.38.

Os resultados da Figura 4.38 mostram que ambos os métodos tiveram uma imobilização consistente, uma vez que o decréscimo de eficiência durante os 4 ciclos de utilização da mesma placa foi relativamente baixo, sendo significativo apenas a partir do terceiro ciclo. Também, observou-se que o método de imobilização denominado “calcinação” apresentou maior eficiência de degradação do ácido salicílico durante todos os ciclos.

Figura 4.38: Comparação da constante de velocidade aparente e da eficiência para os métodos de imobilizações Calcinação e PEGMA em $Re = 3000$, $C_{ASo} = 20$ mg/L e $I = 63,23$ W/m².



Fonte: Do autor.

Portanto, concluiu-se que o método calcinação é o mais adequado a ser utilizado para o estudo cinético da degradação do ácido salicílico, uma vez que esse apresentou um número considerável de reuso para o número de Reynolds avaliado (3000) e com eficiência maior que o método PEGMA. Ainda, outro ponto positivo do método calcinação é a facilidade operacional do método e a ausência de produtos químicos tóxicos durante esse processo.

Sendo assim, optou-se por utilizar o método Calcinação para a imobilização do TiO₂ nas placas de vidro jateadas para a obtenção da cinética de degradação do AS. A Figura 4.39 ilustra as placas imobilizadas utilizadas no reator diferencial. As placas têm dimensões de 22 cm x 3 cm com quantidade de TiO₂ imobilizado de 19 mg/m² ± 0,7 e espessura de TiO₂ de 4,8 μm. A espessura de TiO₂ foi estimada utilizando a Equação (4.4).

$$Espessura_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2} A_{Placa}} \quad (4.4)$$

Figura 4.39: Ilustração das placas imobilizadas com TiO_2 utilizadas nos experimentos cinéticos: dimensões 3x30x220mm, espessura ($\approx 4,8 \mu\text{m}$) e quantidade ($\approx 19 \text{ mg/m}^2$) de TiO_2 imobilizado.

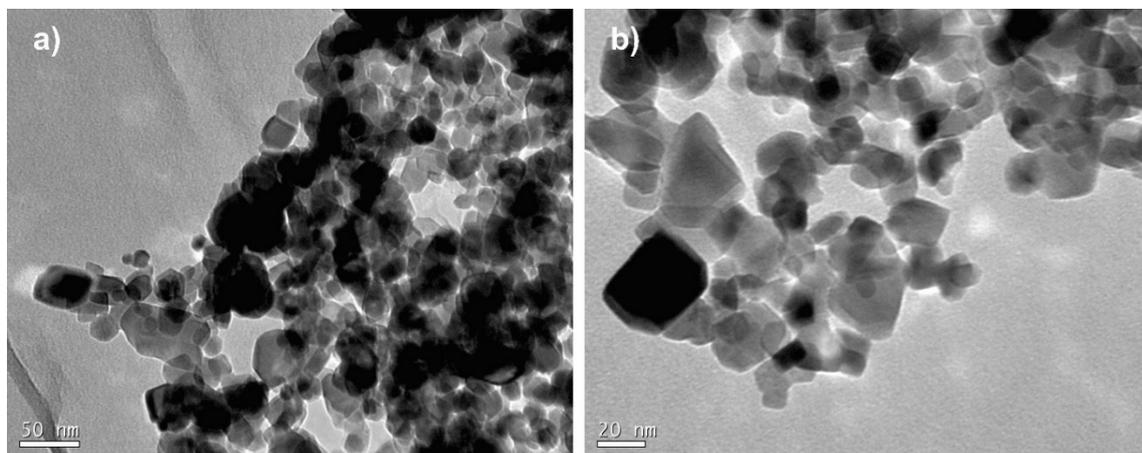


Fonte: Do autor.

4.7.2.3 Caracterização do TiO_2 e das placas imobilizadas

O tamanho da partícula de dióxido de titânio foi caracterizado por meio de uma análise de TEM. A Figura 4.40 apresenta duas imagens em resoluções de tamanho distintas da análise de TEM para as partículas de TiO_2 . Dessas análises, observou-se que as partículas têm um tamanho médio de aproximadamente 30 nm e forma geométrica irregular.

Figura 4.40: Imagens obtidas por análise de TEM mostrando o tamanho de partícula do dióxido de titânio nas escalas: a) 50 nm e b) 20 nm.

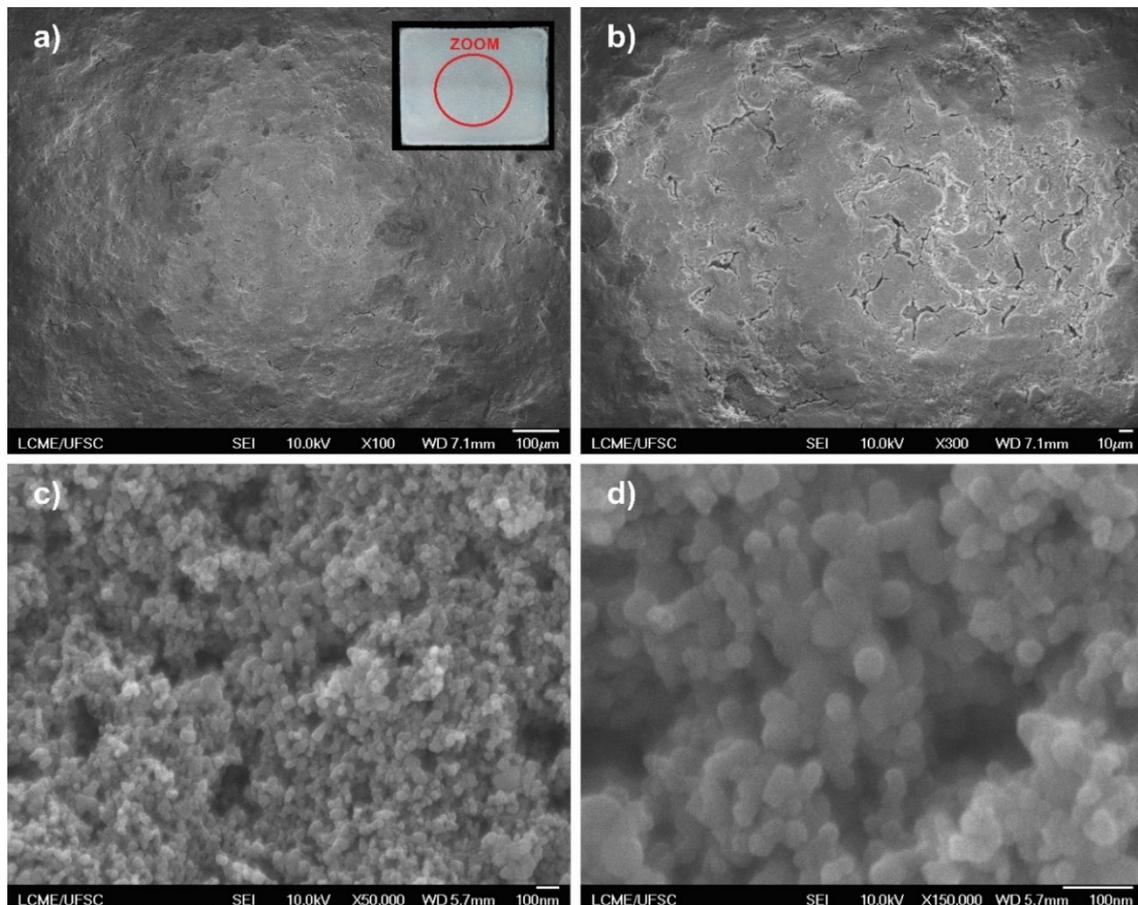


Fonte: Do autor.

A caracterização da superfície das placas de vidro com TiO_2 imobilizadas utilizando o método calcinação foi avaliada por MEV/FEG com EDS. A Figura 4.41 mostra quatro imagens da superfície da placa em aproximações diferentes, (a) 100X, (b) 300X, (c) 50000X e (d) 150000X. As imagens (a) e (b) da Figura 4.41 ilustram uma superfície rugosa, com várias fissuras e irregularidades, que são caracterizadas pelo tratamento com jateamento realizado no vidro. Já as imagens (c) e (d) mostram o recobrimento superficial das partículas de dióxido de titânio, onde é possível visualizar os aglomerados das nanopartículas.

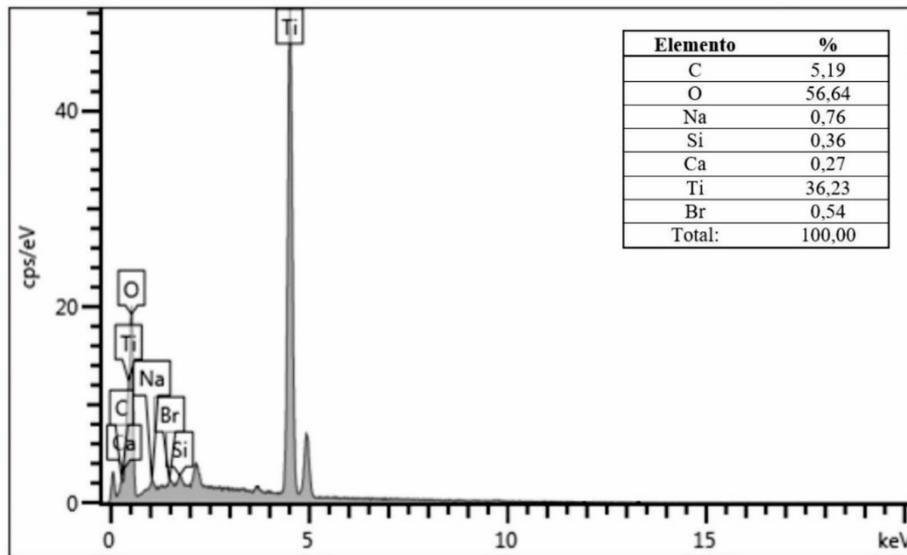
A comprovação que as partículas apresentadas na Figura 4.41 são de fato de TiO_2 foi possível por meio da análise superficial de EDS, que fornece uma medida aproximada da concentração elementar sobre a placa. O resultado da análise de EDS é apresentado na Figura 4.42. Com base nesses resultados se observa que a maior concentração de elementos químicos na superfície é de oxigênio e titânio, que são os precursores da molécula de dióxido de titânio.

Figura 4.41: Imagens da análise de MEV/FEG de placa de vidro imobilizada com TiO_2 em diferentes “zooms”: a) 100X, b) 300X, c) 50000X e d) 150000X.



Fonte: Do autor.

Figura 4.42: Imagem da composição elementar na superfície da placa com TiO_2 imobilizado obtida por análise de MEV/FEG com EDS acoplado.

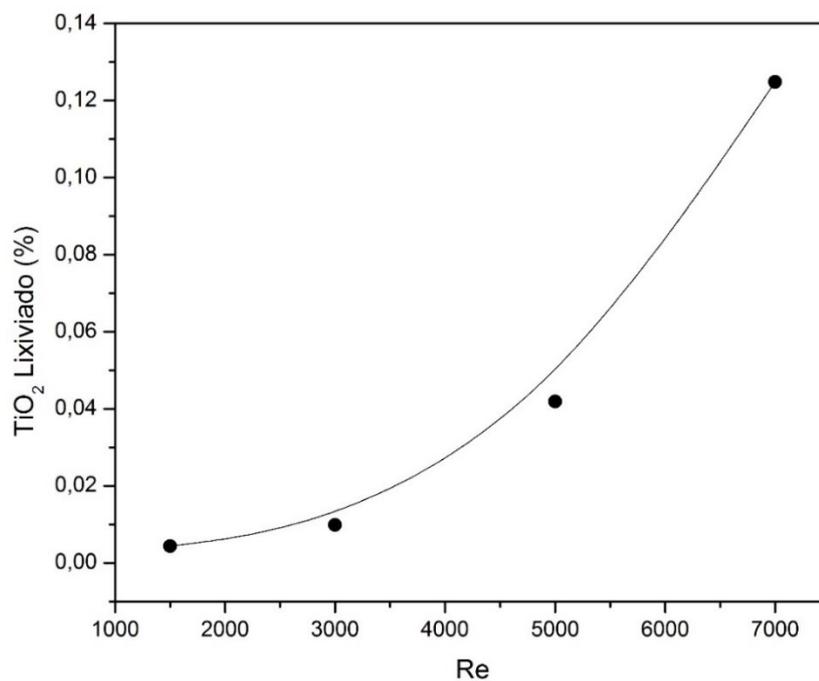


Fonte: Do autor.

4.7.2.4 Lixiviação de TiO_2 das placas imobilizadas por calcinação

O fenômeno de lixiviação de TiO_2 imobilizado nas placas foi avaliado em relação a magnitude do regime de escoamento na região catalítica. Para tal, experimentos utilizando quatro números de Reynolds foram avaliados, conforme apresentado na Figura 4.43.

Figura 4.43: Porcentagem de TiO_2 lixiviado por experimento em função do Re.



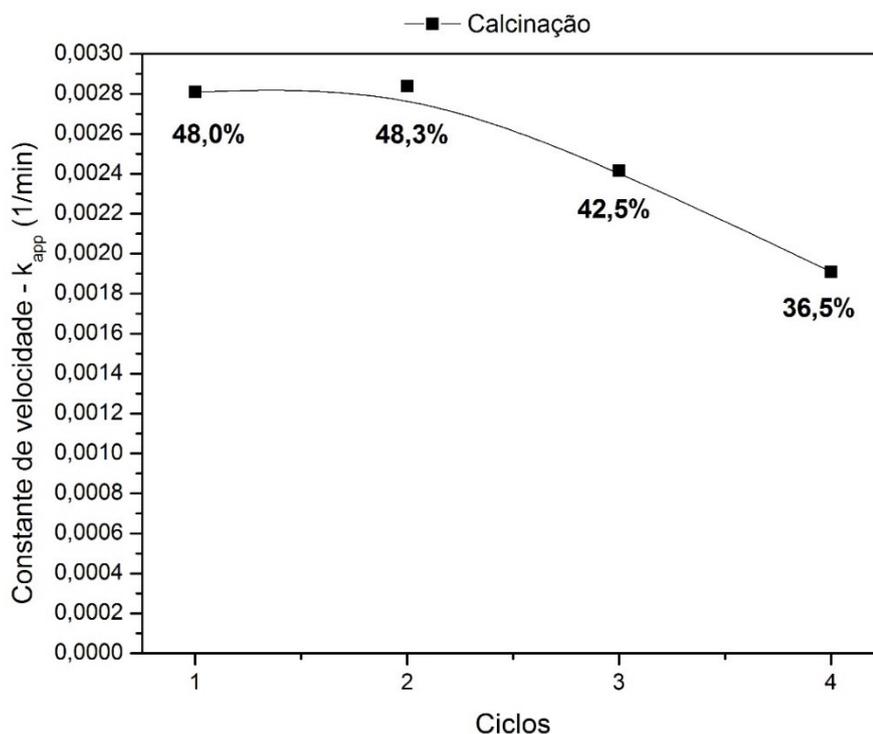
Fonte: Do autor.

Os resultados do gráfico (Figura 4.43) demonstram que o aumento da turbulência no escoamento aumenta de forma exponencial a lixiviação do TiO_2 das placas imobilizadas pelo “método calcinação”, ocorrendo um aumento de aproximadamente 12x quando comparado um Re laminar de 1500 com um Re turbulento de 7000. No entanto, mesmo com esse aumento exponencial da lixiviação em relação à turbulência do sistema, a porcentagem de dióxido de titânio lixiviado para cada experimento total de 4 horas e 30 minutos foi baixa, não excedendo 0,13% da massa de catalisador (TiO_2) imobilizada na placa de vidro.

4.7.2.5 Reuso das placas com TiO_2 imobilizadas por calcinação em regime turbulento

Tendo em vista que a lixiviação do catalisador aumenta com o acréscimo da turbulência do escoamento, um novo conjunto de experimentos para avaliar o reuso das placas imobilizada foi realizado para um número de Reynolds mais elevado, igual a 5000, estando os resultados ilustrados na Figura 4.44. Desses, observa-se um decréscimo da atividade da placa imobilizada durante os quatro ciclos avaliados, sendo esse bem acentuado após o segundo reuso. Desta forma, concluiu-se que as placas imobilizadas com TiO_2 por calcinação podem ser utilizadas por no máximo dois ciclos quando operando nas condições de escoamento testada, $\text{Re} = 5000$.

Figura 4.44: k_{app} e eficiência de degradação do AS por ciclo de reutilização das placas de TiO_2 imobilizado, vazão de 4,7 L/min ($\text{Re} = 5000$) e concentração inicial de 15 mg/L.



Fonte: Do autor.

4.7.3 Considerações do Estudo de Caso 7

Com base em todos os resultados apresentado no Estudo de Caso 7 observou-se que:

- a utilização de soluções de TiO_2 em concentrações muito altas e em um número de camadas de aplicação de TiO_2 elevado podem levar ao craquelamento da superfície imobilizada sobre a placa de vidro jateada;
- o método de calcinação além de ser operacionalmente fácil de executar e sem contaminantes químicos foi o método de imobilização que obteve a melhor distribuição do dióxido de titânio e a maior eficiência para um mesmo número de ciclos de aplicação em comparação ao método PEGMA;
- a lixiviação embora tenha um comportamento exponencial em relação ao aumento da vazão, não apresentou uma perda de massa de catalisador significativa para a faixa de número de Reynolds e tempo de experimento avaliados;
- o número de reuso das placas imobilizadas é condicionado às condições operacionais do experimento, principalmente do número de Reynolds do escoamento, sendo que Re maiores apresentam um número menor de reuso das placas.

4.8 EC-8: EFEITOS DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICO

Uma série de experimentos preliminares foram realizados a fim de definir as principais condições operacionais (concentração inicial de AS e número de Reynolds do escoamento) a serem utilizadas na obtenção da cinética de degradação do AS em função da intensidade de luz no reator fotocatalítico diferencial com TiO_2 imobilizado.

Primeiro, avaliou-se a sensibilidade de medida do espectrofotômetro em concentrações de AS distintas e determinou-se uma curva de calibração relacionando a absorbância e a concentração de ácido salicílico. Numa segunda etapa, realizou-se a cinética de adsorção do AS nas placas imobilizadas com dióxido de titânio a fim de obter o tempo de saturação dessas e poder desacoplar tal fenômeno do fenômeno fotocatalítico propriamente dito. Também foi verificado a magnitude do escoamento capaz de vencer as limitações a transferência de massa externa do sistema e o efeito da concentração inicial de ácido salicílico no processo de degradação do AS. Por fim, utilizando um sistema aparte de um reator anular com TiO_2 em suspensão, avaliou-se a relação da degradação e da mineralização do AS em função do tempo.

4.8.1 Materiais e Métodos

Esta seção apresenta os materiais e métodos utilizados na definição dos parâmetros do processo fotocatalítico de degradação do ácido salicílico com TiO₂ imobilizado.

4.8.1.1 Sensibilidade do Espectrofotômetro e curva de calibração do AS

Para determinação da curva de calibração e da sensibilidade do espectrofotômetro utilizado, 6 soluções de AS com concentrações de 1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L e 20 mg/L foram produzidas. Em seguida, realizou-se a leitura do espectro de absorvância dessas soluções no espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 240 nm a 360 nm.

4.8.1.2 Cinética de adsorção do AS nas placas de vidro imobilizada com TiO₂

O experimento da cinética de adsorção foi realizado utilizando uma placa com TiO₂ imobilizado no reator fotocatalítico diferencial sem a câmara de luz. Para tal, 1 L de solução de AS 15 mg/L foi produzida e colocada em recirculação no sistema com uma vazão de 4,7 L/min ($Re = 5000$) durante um período de tempo de 80 min. Cinco amostras foram retiradas durante o experimento e lidas no espectrofotômetro para determinar a porcentagem de AS adsorvida na placa imobilizada. Dos resultados obteve-se a relação da porcentagem adsorvida de AS em função do tempo de experimento.

4.8.1.3 Condições do escoamento para atingir a cinética intrínseca da reação

Para determinar número de Reynolds do escoamento em que as limitações a transferência de massa externa no sistema não são mais predominantes em relação à reação na superficial no processo fotocatalítico, quatro experimentos foram realizados em condições distintas de escoamento. Os números de Reynolds utilizados nestes experimentos de degradação fotocatalítica do AS com placas de TiO₂ imobilizado foram: 1500, 3000, 5000, e 7000. Em cada um dos experimentos utilizou-se uma placa imobilizada nova e distância da lâmpada em relação ao quartzo de 2cm ($I = 56,15 \text{ W/m}^2$). Os experimentos foram realizados em duas concentrações iniciais de AS, 15 mg/L e 20 mg/L.

Os experimentos foram realizados adicionando-se 750 mL da solução de AS no tanque. Posteriormente, deixou-se o sistema em recirculação e a lâmpada ligada fora do reator por 30 min para estabilização. Em seguida, colocou-se a câmara de luz sobre o reator e tirou-se amostras do tanque de 30 em 30 min durante um período de 3 h 30 min. Amostras também

foram coletadas antes e após o tempo de estabilização do sistema e todas foram lidas em espectrofotômetro. A metodologia dos experimentos de degradação do AS já foi apresentada anteriormente, e o passo a passo do procedimento encontra-se disponível na Figura 4.35.

4.8.1.4 Efeito da concentração inicial do AS na eficiência de degradação

A fim de avaliar o efeito da concentração inicial na degradação do AS, realizou-se três experimentos, sendo esses nas concentrações de 10 mg/L, 15 mg/L e 20 mg/L. Os experimentos foram realizados em vazão de 4,7 L/min ($Re = 5000$) e com $H = 12$ cm ($I = 14,31$ W/m²). A metodologia aplicada aos experimentos foi a mesma descrita no item anterior.

4.8.1.5 Relação da degradação e mineralização do ácido salicílico na fotocatalise com TiO₂

A relação da degradação e mineralização do AS em função do tempo foi realizada em um reator fotocatalítico anular de vidro com TiO₂ em suspensão e lâmpada UVC de 8 W. A unidade experimental desse reator também funciona em batelada com recirculação. O experimento foi realizado adicionando-se 1 L de solução de AS 20 mg/L juntamente com 0,135 g de dióxido de titânio ao tanque em agitação magnético. Colocou-se o sistema em recirculação com uma vazão de 1,7 L/min e deixou-se o sistema estabilizar. Em seguida, iniciou-se o experimento retirando duas amostras do tanque de tempos em tempos, durante um período de 3 h 30 min. Uma das amostras foi analisada no espectrofotômetro para determinação da degradação do AS, a outra foi analisada no TOC (*Total Organic Carbon*) para determinação da mineralização do AS. O TOC mede a quantidade de carbonos orgânicos totais da amostra, e portanto, uma diminuição desse valor nas amostras significa que a mesma está sendo mineralizada.

Utilizou-se a unidade do reator anular de vidro para fazer esse experimento pois essa unidade não contém dispositivos nem vedações a base de carbono que poderiam vir a contaminar as amostras.

4.8.2 Resultados e Discussões

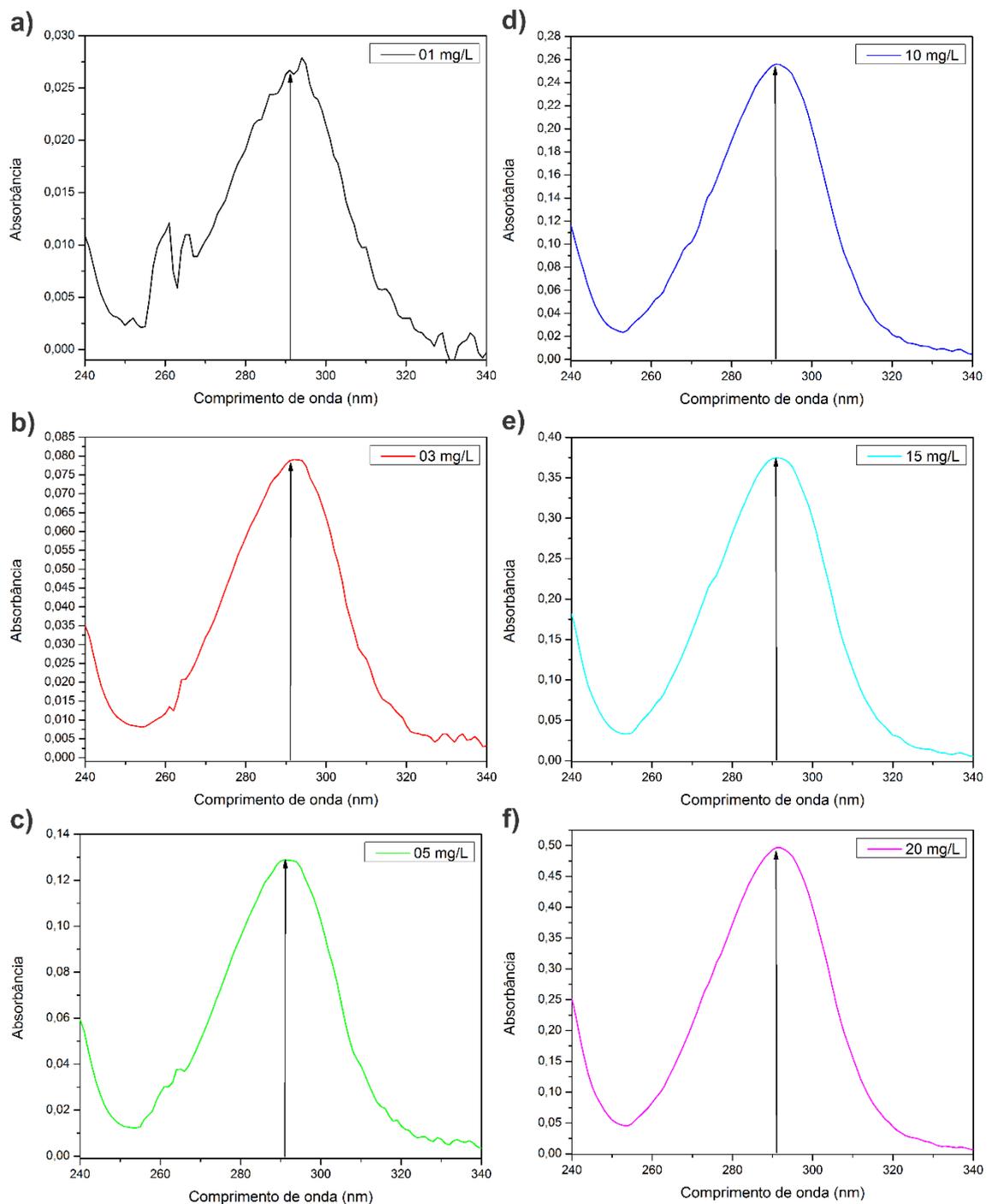
A definição dos parâmetros do processo fotocatalítico de degradação do ácido salicílico com TiO₂ imobilizado com base nos resultados experimentais são apresentados a seguir.

4.8.2.1 Sensibilidade do Espectrofotômetro nas medidas e curva de calibração do AS

Todo equipamento de análise tem limites de aplicabilidade. Sendo assim, a Figura 4.45 apresenta a sensibilidade das medidas de absorvância realizadas no espectrofotômetro para

soluções de AS com diferentes concentrações (1 mg/L, 3 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L e 20 mg/L). Desses resultados, observou-se que o espectrofotômetro não apresenta uma boa sensibilidade nas medidas de absorvância quando avaliado soluções com concentrações de AS abaixo de 3 mg/L. Essa afirmação fica evidente na Figura 4.45 (a), uma vez que a curva gerada na varredura do espectro de absorvância para a solução de 1 mg/L de AS apresentou oscilações.

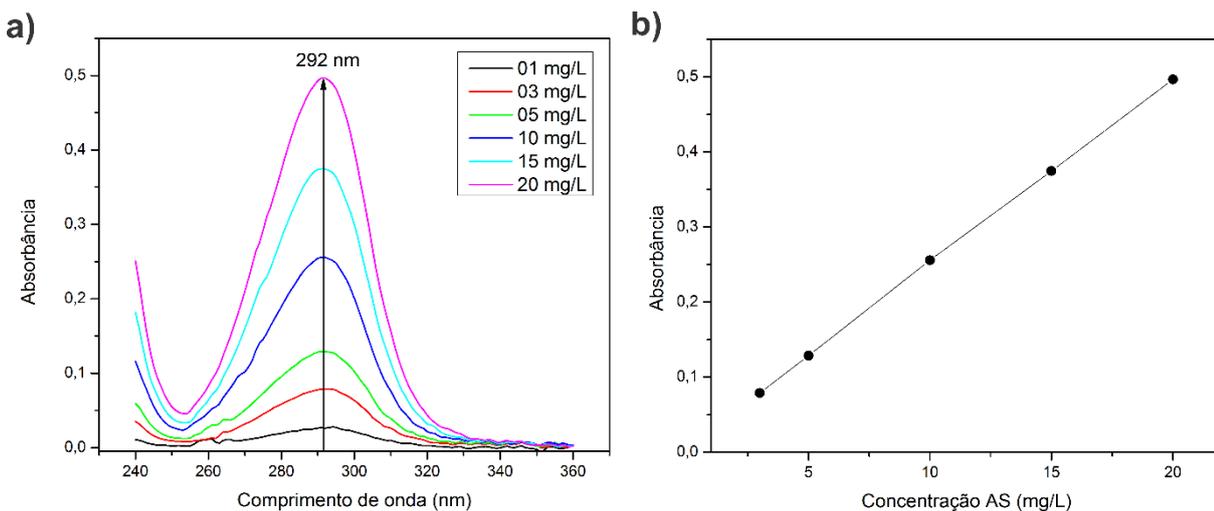
Figura 4.45: Gráficos do espectro de absorvância da solução de ácido salicílico em 6 concentrações: (a) 01 mg/L, (b) 03 mg/L, (c) 05 mg/L, (d) 10 mg/L, (e) 15 mg/L, (f) 20 mg/L.



Fonte: Do autor.

Tendo em vista essa limitação em se obter medidas precisas de absorvância no espectrofotômetro para concentrações de AS abaixo de 3 mg/L, produziu-se a curva de calibração da concentração de AS em função da absorvância excluindo-se o valor obtido da medida de 1 mg/L. Portanto, a curva de calibração produzida é válida para a faixa de concentração de 3 mg/L a 20 mg/L, conforme apresentada na Figura 4.46 (b). Os pontos da curva de calibração foram obtidos em relação ao valor da absorvância do pico da curva característica do espectro do AS, sendo esse valor no comprimento de onda de 292 nm, vide ilustração da Figura 4.46 (a). A equação obtida da calibração foi, $C_{AS} = 40,431 * Abs - 0,2201$, com R^2 de 0,9998.

Figura 4.46: Gráficos: (a) decaimento do espectro de absorvância em função da concentração de AS, (b) curva de calibração da concentração de AS em função da absorvância no comprimento de onda 292 nm.

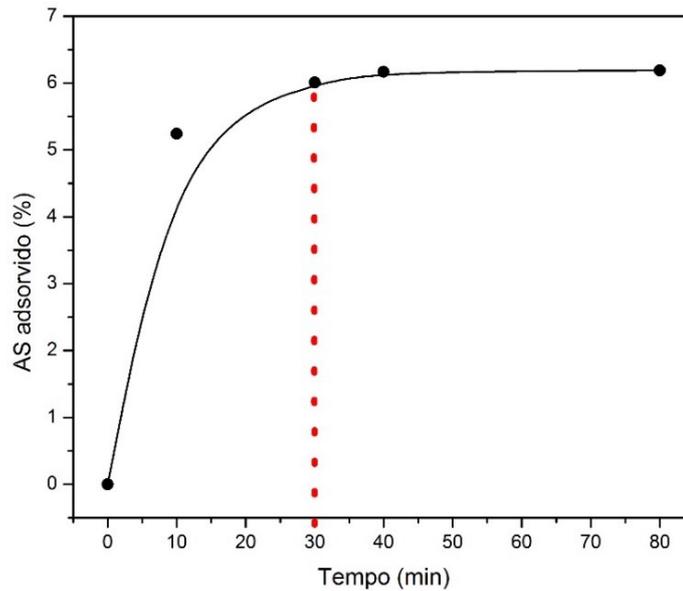


Fonte: Do autor.

4.8.2.2 Cinética de adsorção do AS nas placas de vidro imobilizada com TiO_2

A cinética de adsorção do AS nas placas de vidro imobilizadas com TiO_2 foi realizada com o intuito de obter tempo necessário para se saturar a placa com AS, a fim de definir o tempo estabilização do sistema antes de iniciar a etapa de degradação fotocatalítica.

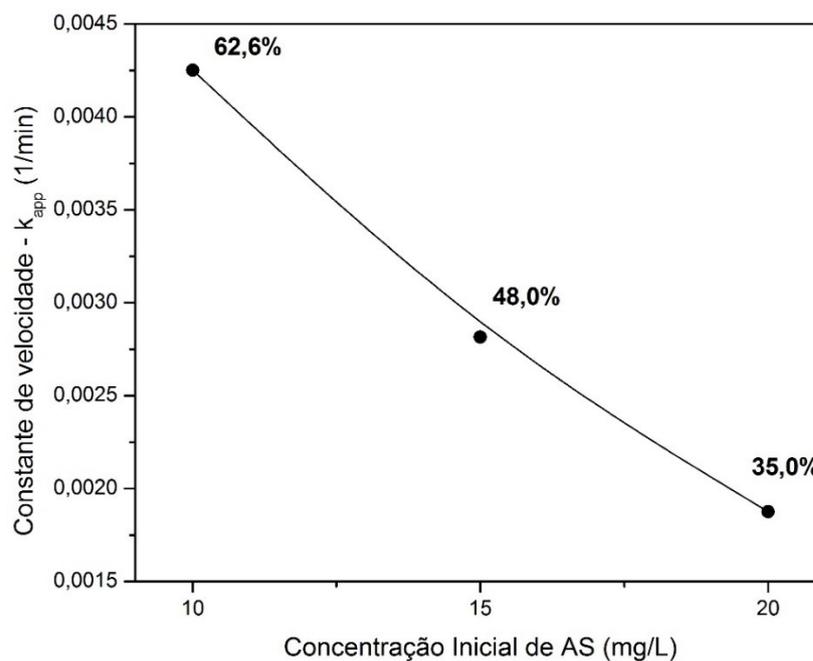
A Figura 4.47 apresenta a cinética de adsorção do ácido salicílico na placa de vidro com catalisado imobilizado. Desta, concluiu-se que a placa atinge sua saturação em um tempo de aproximadamente 30 min, sendo esse definido como o tempo de estabilização do sistema.

Figura 4.47: Cinética de adsorção do AS na placa imobilizada para $Re = 5000$ e $C_{AS0} = 15$ mg/L.

Fonte: Do autor.

4.8.2.3 Efeito da concentração inicial do AS na eficiência de degradação

Com o intuito de definir um valor da concentração inicial para os experimentos da cinética em função da intensidade de luz, avaliou-se a degradação do AS no reator fotocatalítico em três concentrações iniciais, 10 mg/L, 15 mg/L e 20 mg/L, conforme apresentado na Figura 4.48.

Figura 4.48: Variação da constante de velocidade e da eficiência de degradação do AS em função da concentração inicial para, $Re = 5000$ e $I = 14,31$ W/m².

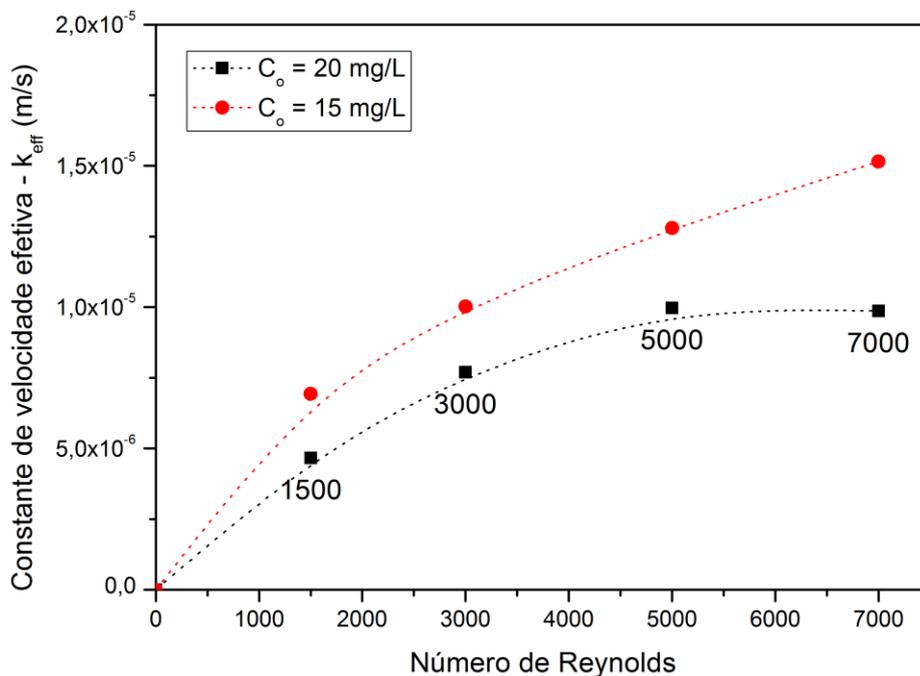
Fonte: Do autor.

Para a faixa de concentração avaliada, os resultados indicam um crescimento praticamente linear da eficiência de degradação com a diminuição da concentração inicial. Portanto, a ordem de eficiência do processo de degradação em relação à concentração inicial ficou: $10 \text{ mg/L} > 15 \text{ mg/L} > 20 \text{ mg/L}$. O aumento da eficiência para as concentrações menores ocorre devido ao aumento do valor da constante de velocidade da reação em concentrações menores. Esse comportamento pode ser corroborado com base nos trabalhos de Djouder; Laoufi; Bentahar, (2012) e Matthews (1987), uma vez que o mesmo fenômeno foi observado.

4.8.2.4 Condições do escoamento para atingir a cinética intrínseca da reação

A Figura 4.49 apresenta a relação entre a constante de velocidade efetiva da degradação do AS no reator diferencial e a magnitude do regime de escoamento (número de Reynolds em 1500, 3000, 5000 e 7000) para as concentrações da solução de AS em 15 mg/L e 20 mg/L na intensidade de luz de $56,15 \text{ W/m}^2$.

Figura 4.49: Comportamento da k_{eff} em relação ao número de Reynolds para degradação do AS para as concentrações de 15 mg/L e 20 mg/L e intensidade de luz de $56,15 \text{ W/m}^2$.



Fonte: Do autor.

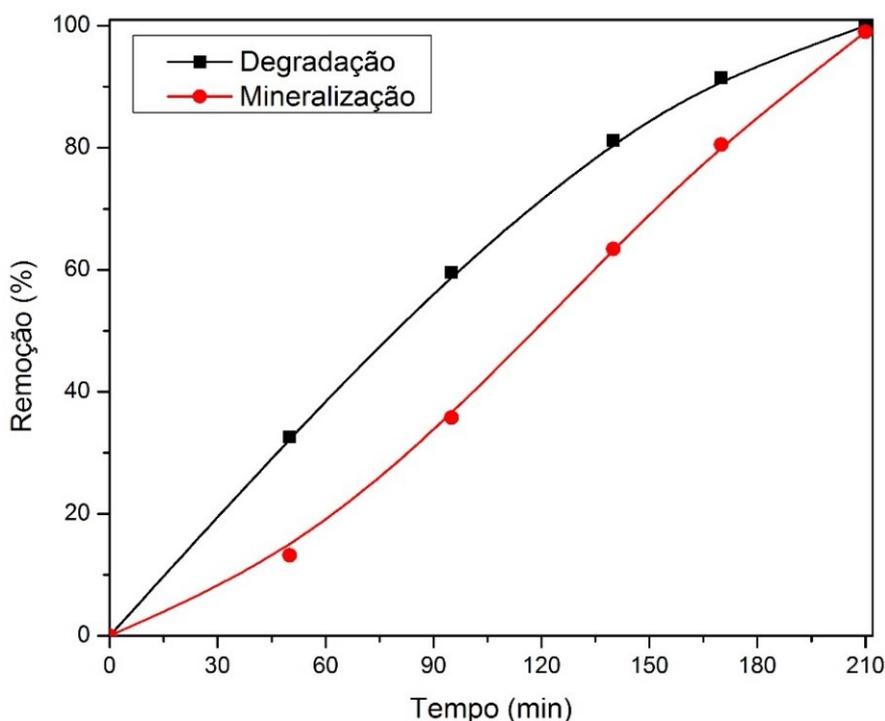
Fundamentado pelos resultados apresentados na Figura 4.49 concluiu-se que a constante intrínseca da reação para a concentração de 20 mg/L foi atingida para um número de Reynolds próximo a 5000. Em contrapartida, não foi possível obter o valor do número de Reynolds para obter a constante intrínseca para a concentração de 15 mg/L, uma vez que esse valor se encontra

acima da faixa estudada. A necessidade de um número de Reynolds maior para a concentração de 15 mg/L pode ser justificada com base nos resultados da Figura 4.48. Isso por que concentrações menores apresentam uma constante de velocidade de reação maior, e, portanto, para se atingir a constante intrínseca da reação, um maior coeficiente convectivo de transferência de massa é necessário. Como o coeficiente convectivo é influenciado pelo número de Reynolds de forma direta, um número de Reynolds maior será necessário para que o valor do coeficiente convectivo possa se equiparar à constante de velocidade de reação até o momento em que somente a reação na superfície limite a taxa da reação.

4.8.2.5 Relação da degradação e mineralização do ácido salicílico na fotocatalise com TiO_2

A Figura 4.50 apresenta um gráfico da transformação do AS durante o processo fotocatalítico com TiO_2 devido à sua degradação e devido à sua mineralização em função do tempo para a concentração inicial de 20 mg/L de AS, 0,135 g de TiO_2 e vazão de 1,7 L/min. Desse gráfico concluiu-se que o processo fotocatalítico com luz UVC e TiO_2 é eficiente em realizar a mineralização do ácido salicílico, uma vez que embora mais lenta, a curva de mineralização do AS anda lado a lado com a curva de degradação do mesmo. Isso é um bom indicador, tendo em vista que subprodutos com toxicidades maiores à do próprio poluente podem ser produzidos quando apenas a degradação é realizada.

Figura 4.50: Remoção de AS devido à degradação e mineralização em função do tempo.



Fonte: Do autor.

4.8.3 Considerações do Estudo de Caso 8

Com base nos resultados apresentados neste estudo de caso foi observado que:

- o espectrofotômetro não tem precisão para analisar concentrações abaixo de 3 mg/L de ácido salicílico;
- o sistema se encontra praticamente todo saturado com o AS durante os primeiros 30 min, e portanto, esse foi o tempo definido para a estabilização do sistema, tanto para saturação da placa devido à adsorção do AS quanto para o aquecimento da lâmpada UVC;
- quanto menor a concentração, maior a constante de velocidade da reação e maior a eficiência de degradação;
- quanto menor a concentração de ácido salicílico, maior é o número de Reynolds requerido para atingir a constante intrínseca da reação, sendo necessário um $Re = 5000$ para se atingir a reação intrínseca para a concentração 20 mg/L de AS;
- a fotocatalise heterogênea com radiação UVC e catalisador de TiO_2 é capaz de realizar a completa mineralização do ácido salicílico.

Sendo assim, apesar de a concentração de 10 mg/L apresentar a maior eficiência de degradação, optou-se por utilizar a concentração de 20 mg/L com $Re = 5000$ para a realização dos experimentos da cinética de reação do AS em função da intensidade de luz. Tal escolha foi realizada tendo em vista que altas degradações do AS para a concentração inicial de 10 mg/L poderiam levar a concentrações inferiores ao limite de medição do espectrofotômetro. Outro ponto foi devido a limitação da bomba em obter número de Reynolds maiores, e, portanto, não sendo possível atingir a reação intrínseca para concentrações inferiores a 20 mg/L de AS.

Por fim, fazendo uso desses parâmetros e com intuito de diminuir o tempo total de experimento, resolveu-se utilizar um volume de 750 mL para a reação e tempo total de degradação em 3 h 30 min. Sendo assim, os experimentos passariam a ter um tempo total de 4 h, com 30 min de estabilização e 3 h 30 min de reação.

4.9 EC-9: CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ÁCIDO SALICÍLICO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE DE LUZ

Neste estudo de caso avaliou-se a degradação do AS no reator diferencial com dióxido de titânio imobilizado por fotólise e por fotocatalise. Ainda, se apresenta o modelo cinético de degradação fotocatalítico do AS em função da intensidade de luz. E por fim, avaliou-se a capacidade do modelo matemático em predizer o processo fotocatalítico como um todo.

4.9.1 Materiais e Métodos

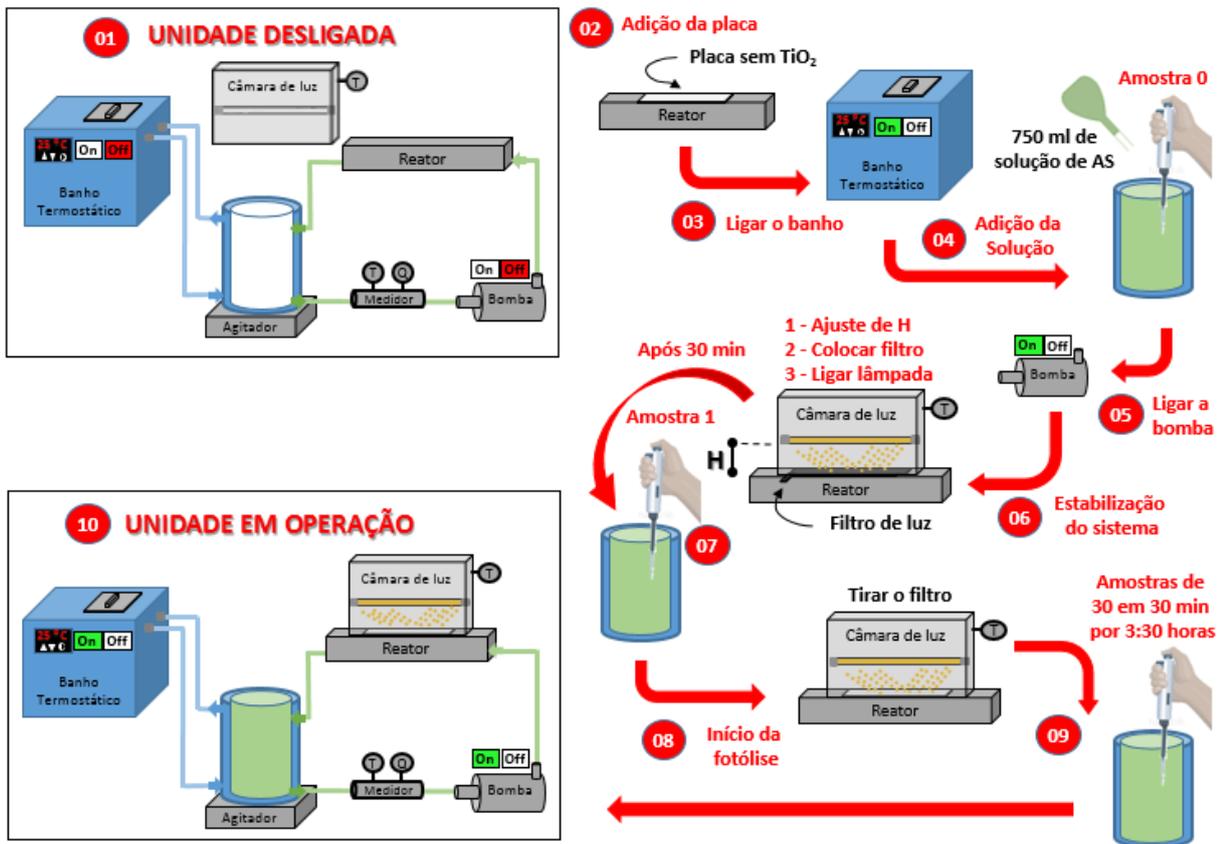
Essa seção mostra quais os materiais e métodos foram utilizados para realização dos experimentos de degradação do AS por fotólise e fotocatalise no reator diferencial bem como as geometrias, malhas numéricas e configurações utilizadas nas simulações do processo de degradação do AS por fotocatalise.

4.9.1.1 Experimentos da degradação do AS por fotólise

Experimentos de degradação do ácido salicílico por fotólise em diferentes intensidades de luz (9,58; 14,31; 23,58; 35,53 e 56,15 W/m²) e um branco sem luz foram realizados no reator diferencial com intuito de avaliar a capacidade da radiação UVC isolada em degradar o AS.

Para cada experimento de fotólise, colocou-se uma placa de vidro sem TiO₂ imobilizado no reator, preparou-se 750 mL de solução com 20 mg/L de ácido salicílico em água destilada (pH ≈ 3,9, natural da solução) e adicionou-se ao tanque da unidade experimental. Ajustou-se a distância da lâmpada em relação ao quartzo (H) em 2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm para cada um dos cinco experimentos realizados. Utilizou-se para todos os experimentos uma vazão de 4,7 L/min, equivalente ao número de Reynolds de aproximadamente 5000 e manteve-se a temperatura do sistema em 25 °C. Antes de iniciar cada experimento de fotólise, deixou-se a lâmpada estabilizar por 30 min e a solução de AS em circulação na unidade experimental por mesmo período a fim de a placa adsorver o AS até a sua saturação. Nessa etapa, um filtro foi colocado para não ocorrer o contato da luz com a região catalítica. Após esse período de estabilização do sistema, retirou-se o filtro de luz da região catalítica e iniciou-se o experimento de degradação do AS por fotólise. Durante o experimento retiraram-se amostras do tanque, sendo que uma amostra é retirada antes do período de estabilização, outra após os 30 min de estabilização, e após a coleta dessas duas amostras, uma amostra é retirada a cada 30 min durante as 3 h 30 min seguintes. As amostras coletadas foram analisadas em um espectrofotômetro UV/Visível-Femto do LABMASSA a fim de se obter a degradação do AS. A metodologia aqui descrita é ilustrada em forma de um diagrama cronológico na Figura 4.51.

Figura 4.51: Metodologia aplicada aos experimentos de degradação do AS por fotólise.



Fonte: Do autor.

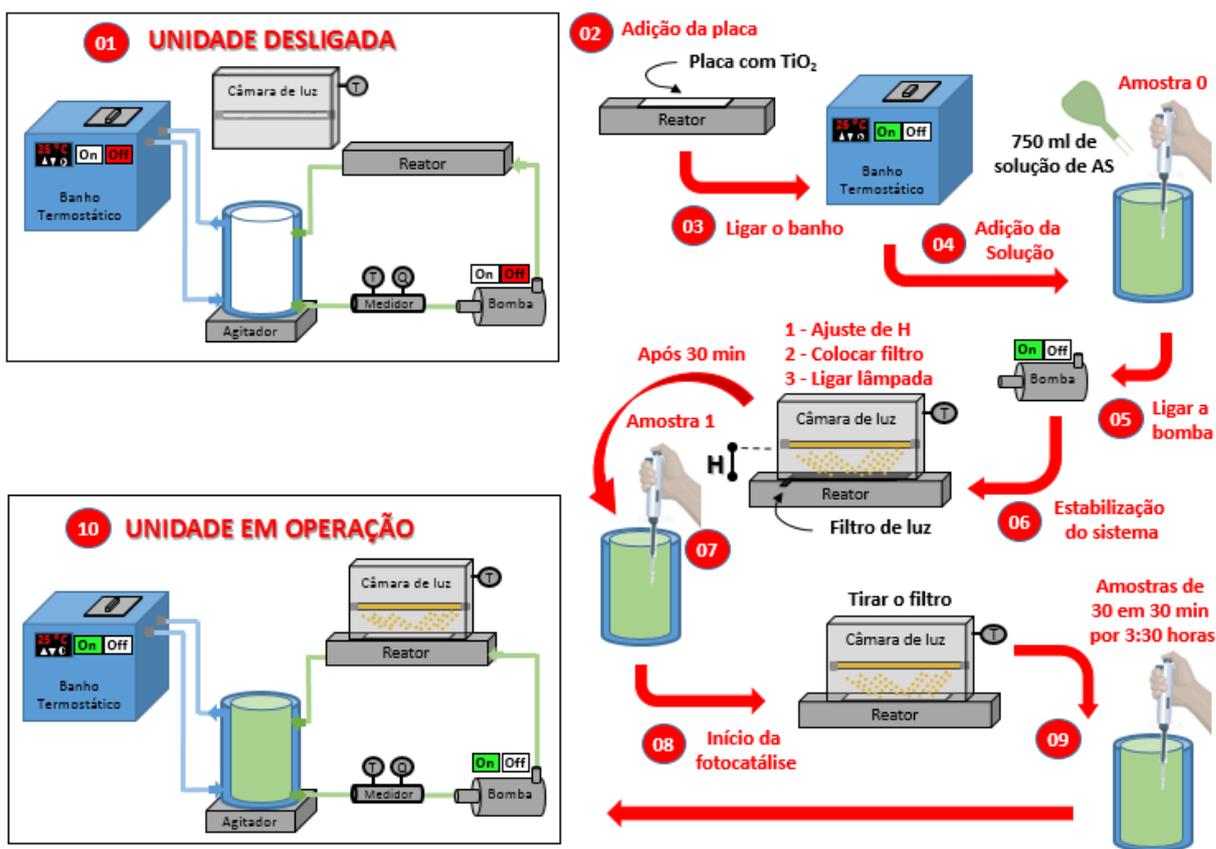
4.9.1.2 Experimentos de degradação do AS por fotocatalise e obtenção do modelo cinético

Experimentos de degradação do ácido salicílico por fotocatalise em diferentes intensidades de luz (9,58; 14,31; 23,58; 35,53 e 56,15 W/m^2) e um branco sem luz foram realizados no reator diferencial com intuito de avaliar a eficiência desse processo.

Para cada experimento de fotocatalise, colocou-se uma placa de vidro com TiO_2 imobilizado no reator, preparou-se 750 mL de solução com 20 mg/L de ácido salicílico em água destilada ($\text{pH} \approx 3,9$, natural da solução) e adicionou-se ao tanque da unidade experimental. Ajustou-se a distância da lâmpada em relação ao quartzo (H) em 2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm para cada um dos cinco experimentos realizados. Utilizou-se para todos os experimentos uma vazão de 4,7 L/min, equivalente ao número de Reynolds de aproximadamente 5000 e manteve-se a temperatura do sistema em 25 °C. Antes de iniciar cada experimento de fotocatalise, deixou-se a lâmpada estabilizar por 30 min e a solução de AS em circulação na unidade experimental por mesmo período a fim de a placa adsorver o AS até a sua saturação. Nessa etapa, um filtro foi colocado para não ocorrer o contato da luz com a região catalítica. Após esse período de estabilização do sistema, retirou-se o filtro de luz da região catalítica e

iniciou-se o experimento de degradação do AS por fotocatalise. Durante o experimento retiraram-se amostras do tanque, sendo que uma amostra é retirada antes do período de estabilização, outra após os 30 min de estabilização, e após a coleta dessas duas amostras, uma amostra é retirada a cada 30 min durante as 3 h 30 min seguintes. As amostras coletadas foram analisadas em um espectrofotômetro UV/Visível-Femto do LABMASSA a fim de se obter a degradação do AS. A metodologia aqui descrita é ilustrada em forma de um diagrama cronológico na Figura 4.52.

Figura 4.52: Metodologia aplicada nos experimentos de degradação do AS por fotocatalise.



Fonte: Do autor.

4.9.1.3 Validação do modelo matemático do processo fotocatalítico com radiação

A validação do modelo matemático do processo fotocatalítico que compreende as equações fluidodinâmicas, as equações de conservação das espécies químicas e equação de transferência de radiação será realizada confrontando dados experimentais obtidos na UE-RFD e simulações numéricas em CFD. Desta forma, dados numéricos da k_{app} de degradação do AS realizados em reator diferencial com TiO_2 imobilizado serão comparados com os resultados

experimentais de k_{app} obtidos em cinco intensidades de luz distintas (9,58; 14,31; 23,58; 35,53 e 56,15 W/m²).

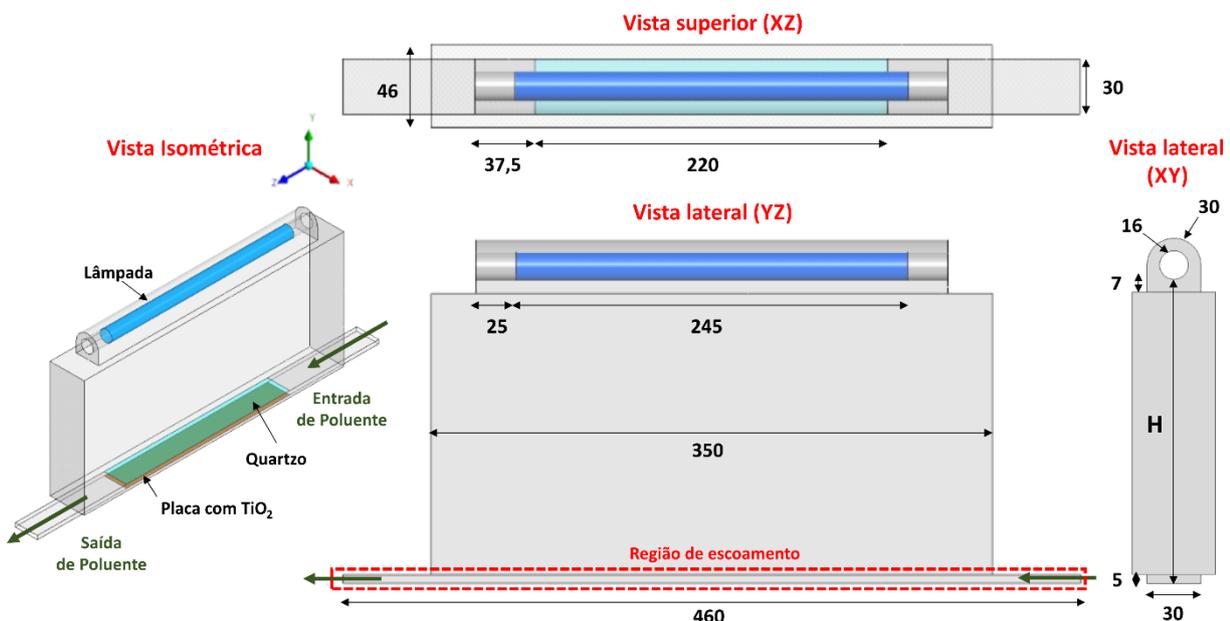
A seção de materiais e métodos aqui apresentada descreve as configurações empregadas nas simulações do processo fotocatalítico realizadas com a geometria do reator diferencial.

Geometria e malha numérica

Cinco geometrias com configuração e dimensões conforme Figura 4.53 e a altura de lâmpada H variando em 2 cm, 4 cm, 7 cm, 12 cm e 17 cm foram utilizadas nas simulações a fim de comparar com os dados experimentais de degradação fotocatalítica do ácido salicílico obtidos em bancada experimental.

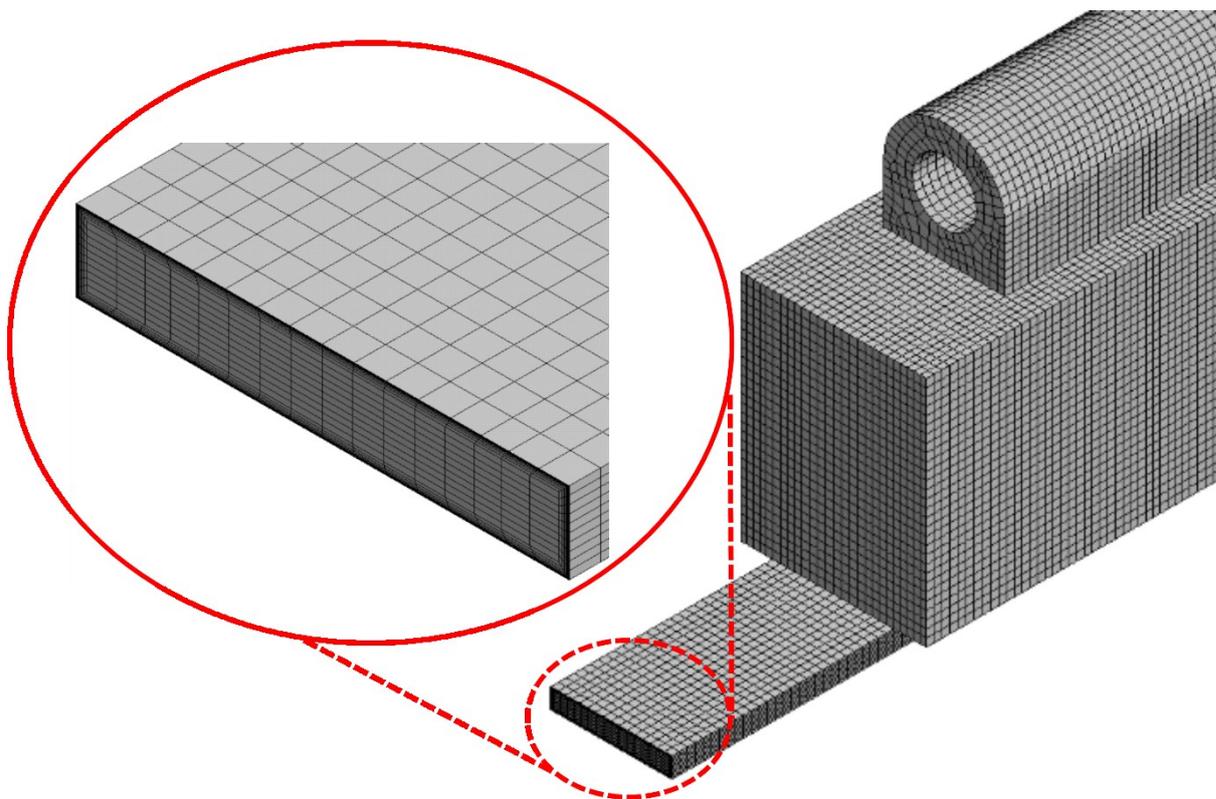
Da mesma forma, cinco malhas numéricas com elementos hexaédricos em todo o domínio e com 14 prismas na parede da região de escoamento foram geradas. A Figura 4.54 ilustra a malha numérica referente a geometria do reator diferencial com altura de lâmpada em 70 cm. O número de elementos aproximado das malhas geradas utilizadas foram de 256 mil para H20, 294 mil para H40, 364 mil para H70, 482 mil para H120 e 605 mil para H170.

Figura 4.53: Ilustração das dimensões e configuração da geometria do reator fotocatalítico diferencial utilizada nas simulações de degradação do ácido salicílico.



Fonte: Do autor.

Figura 4.54: Detalhe da malha numérica utilizada para a altura H em 70 cm.



Fonte: Do autor.

Condições de contorno

As condições operacionais utilizadas nos experimentos numéricos foram: $Q = 4,7$ L/min ($Re = 5000$), $C_{ASo} = 18,3$ mg/L e $T = 25$ °C. A concentração inicial utilizada nos experimentos em bancada foi de 20 mg/L, porém, quando descontado a parcela de adsorção que ocorre no período de estabilização a concentração inicial média no sistema quando iniciado o processo de fotocatalise propriamente dito foi de 18,3 mg/L. Sendo assim, como as simulações consideram apenas a parcela do processo fotocatalítico, a concentração de 18,3 mg/L foi utilizada como condição inicial de entrada no reator.

Como condições de contorno na entrada do reator utilizou-se as velocidades de 0,533 m/s, intensidade turbulenta em 5%, diâmetro hidráulico de 0,00857 mm, fração mássica de ácido salicílico (SA) e oxigênio dissolvido em $1,83 \times 10^{-5}$ e $8,00 \times 10^{-6}$ respectivamente. Na saída utilizou-se condição de “outflow”. Na parede, considerou-se condição de não deslizamento em todo o reator e reação superficial na região catalítica do reator. A cinética da degradação do ácido salicílico ($C_7H_6O_3 + 7 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 3 H_2O$) segue um comportamento de primeira ordem em relação à concentração de C_{SA} e da intensidade de luz (I), conforme:

$$-r_{SA}^S = M_{SA} k'' I C_{SA} \quad (4.5)$$

As simulações foram realizadas em sistema isotérmico com temperatura de operação em 298K. As principais propriedades físicas utilizadas da mistura foram: viscosidade $8,90 \times 10^{-4}$ Pa s, massa específica 997 kg/m^3 , difusividade do ácido salicílico em água de $6,34 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (SHARMA; KALIA, 1977), índice de refração (n) de 1,38 e coeficiente de absorção (κ) de $13,06 \text{ m}^{-1}$ equivalente a transmitância da solução de 87,76 %. As propriedades físicas utilizadas para o ar ao redor da lâmpada foram $n = 1,00$ e $\kappa = 0 \text{ m}^{-1}$ e para o quartzo $n = 1,458$ e $\kappa = 22,31 \text{ m}^{-1}$. Todas as propriedades são relativas ao comprimento de onda da lâmpada UVC germicida 254 nm.

Como condição de contorno do modelo de radiação, considerou-se a lâmpada como um uma parede semitransparente externa com reflexão difusiva emitindo $162,43 \text{ W/m}^2$ equivalente a um *output* da lâmpada de 2W obtida conforme metodologia descrita no trabalho de Lawal et al., (2017). Configurou-se o quartzo como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura 3 mm. As paredes internas da região de escoamento e a superfície catalítica foram configuradas como uma parede opaca e não reflexiva, já as paredes metálicas de aço inox do reator foram configuradas como condição de parede opaca com 38% de reflexão, sendo essa 95% especular e 5% difusa. Os valores de reflexão do aço inox utilizados nas simulações do reator diferencial foram obtidos do trabalho de Rubel et al., (2006), que determinou a reflexão de uma placa plana de aço inox para uma faixa de comprimento de onda de 250 a 2500 nm.

Solução numérica

Utilizou-se esquema de interpolação *upwind* de segunda ordem para todas as variáveis exceto a pressão, que se fez uso do esquema PRESTO. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Um resíduo de 10^{-4} para a continuidade e o momento, de 10^{-6} para a espécie química e 10^{-10} para radiação foram utilizados como critérios de convergência. Durante as simulações monitorou-se a velocidade, a concentração e a intensidade de luz em um ponto central do reator a fim de se obter a sua total estabilização em todos os casos. Para a discretização angular utilizou-se um valor de 10 divisões e 3 de pixels.

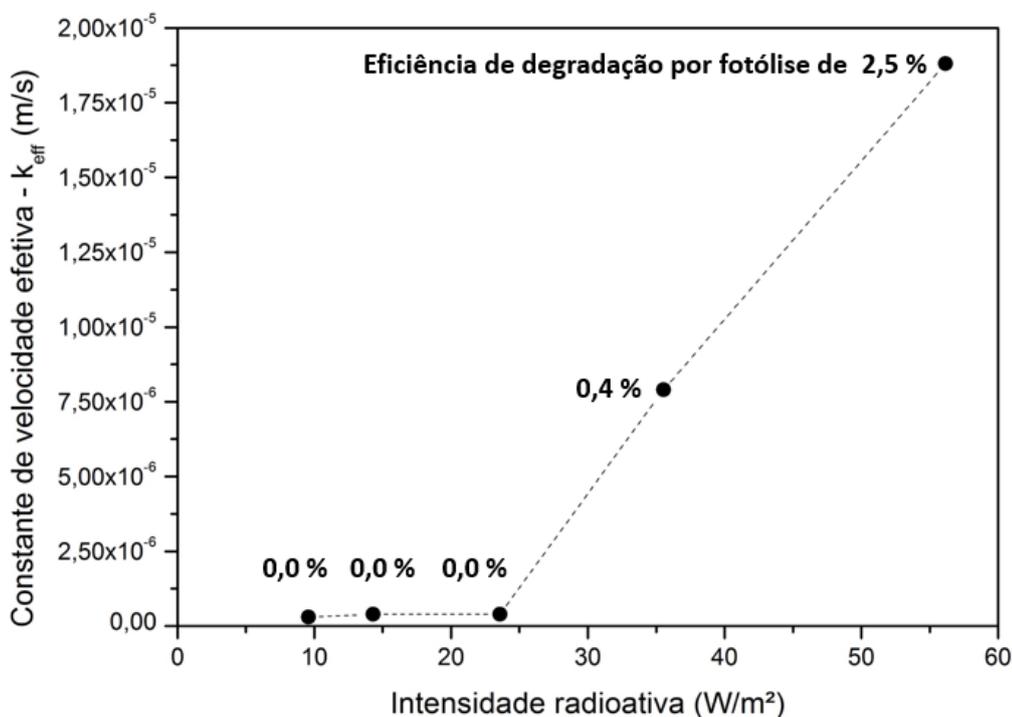
4.9.2 Resultados e Discussões

Esta seção apresenta os resultados obtidos da degradação do ácido salicílico por fotólise e fotocatalise realizadas no reator diferencial bem como o modelo cinético obtido em função da intensidade de luz. Por fim, os resultados de validação da modelagem matemática do processo fotocatalítico como um todo são também apresentados.

4.9.2.1 Degradação do AS por fotólise

Os experimentos de fotólise foram realizados a fim de avaliar a capacidade da radiação UVC no comprimento de onda de 254 nm em degradar o AS para diferentes intensidades radiativas. Sendo assim, a Figura 4.55 apresenta um gráfico com os resultados de eficiência de degradação do AS por fotólise em função da intensidade radiativa. Os valores de eficiência mostrados no gráfico para cada uma das intensidades de luz analisadas é o valor da intensidade radiativa na intensidade de luz em estudo menos o valor do resultado da intensidade radiativa do experimento sem luz (branco).

Figura 4.55: Comportamento da k_{eff} da degradação do AS por fotólise em função da intensidade de luz para $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ e $Q = 4,7 \text{ L/min}$.



Fonte: Do autor.

Sendo assim, com base nos resultados apresentados na Figura 4.55 observou-se a utilização da radiação UVC isolada não obteve uma eficiência significativa para a faixa de intensidade de luz avaliada. Isso pode ser justificado tendo em vista que maior eficiência encontrada foi de 2,5 % quando utilizado a maior intensidade radiativa estudada. Isso demonstra que a radiação UVC isolada é capaz de degradar o ácido salicílico, porém, uma maior quantidade de energia é necessária para se atingir eficiências de degradação significativas. Também se observou que a degradação por fotólise teve uma relação linear com o aumento da intensidade de luz a partir de valores de intensidade radiativa superior ao valor de 25 W/m².

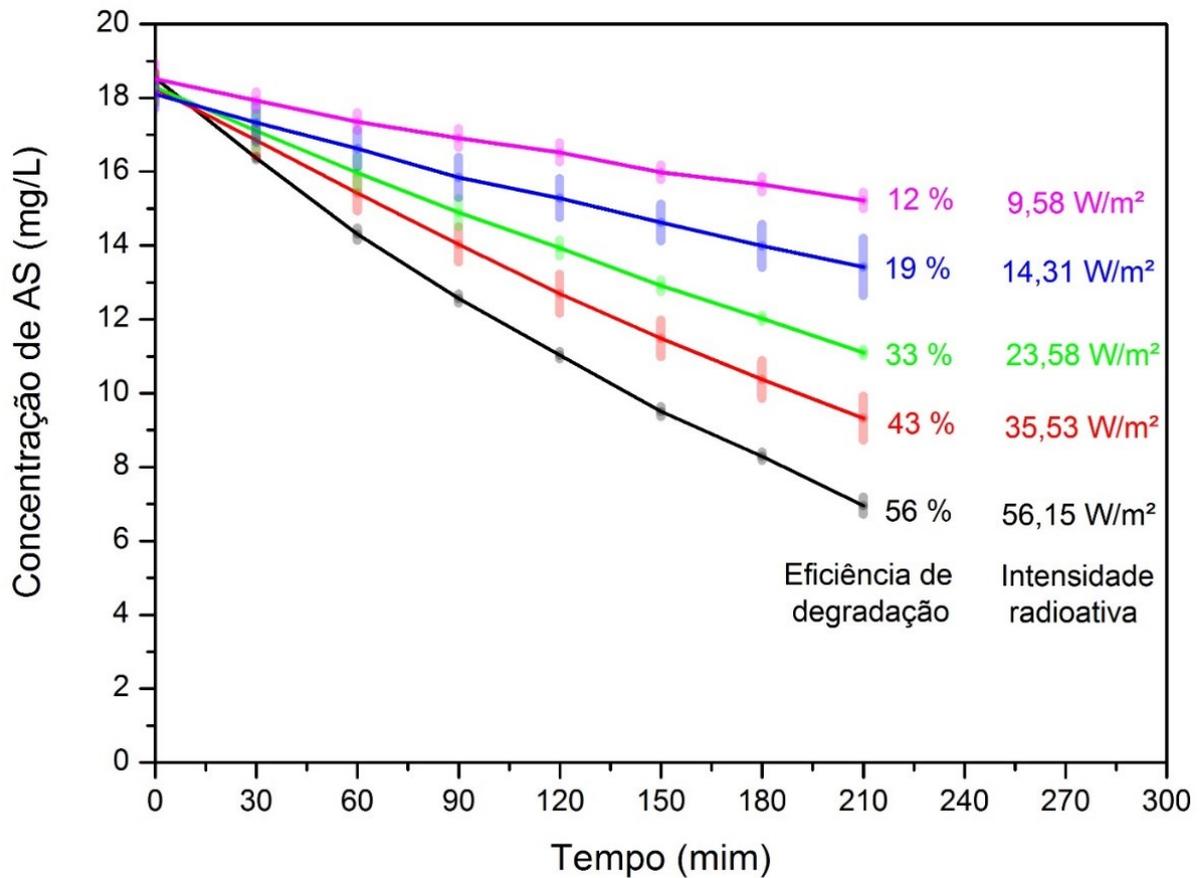
4.9.2.2 Degradação do AS por fotocatalise

Os experimentos de fotocatalise foram realizados com intuito de avaliar a capacidade do processo fotocatalítico utilizando TiO₂ imobilizado e radiação no comprimento de onda de 254 nm em degradar o AS para diferentes intensidades radiativas. Sendo assim, a Figura 4.56 apresenta um gráfico que mostra a queda da concentração de AS com o tempo e a eficiência de degradação do AS por fotocatalise em função da intensidade radiativa. Os valores de eficiência mostrados no gráfico para cada uma das intensidades de luz analisadas é o valor da intensidade radiativa na intensidade de luz em questão menos o valor do resultado da intensidade radiativa do experimento sem luz (branco).

Fundamentado nos resultados apresentados na Figura 4.56, concluiu-se a degradação do ácido salicílico por fotocatalise no reator diferencial tem um comportamento linear em relação ao tempo, indicando uma cinética de degradação de primeira ordem. Também se observou um aumento linear na eficiência de degradação do AS em função da intensidade de luz UVC. Sendo que uma eficiência de aproximadamente 60 % foi atingida para a maior intensidade de luz estudada (56,15 W/m²) utilizando um volume de solução de AS de 750 mL e tempo total de experimento de 3 h 30 min.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.56 foi possível determinar a constante de velocidade aparente da reação para cada uma das intensidades de luz avaliadas. Com base nesta constante aparente de reação, obteve-se uma cinética de primeira ordem para a degradação fotocatalítica do ácido salicílico em um reator diferencial com dióxido de titânio imobilizado. O valor da constante de velocidade efetiva da reação obtido foi de $2,0 \times 10^{-7}$ m/s, sendo esse valor apenas do processo fotocatalítico, ou seja, já descontados as parcelas dos processos de adsorção e fotólise.

Figura 4.56: Degradação do AS por fotocatalise em função do tempo para distintas intensidades de luz no reator utilizando $C_o = 20 \text{ mg/L}$ e $Q = 4,7 \text{ L/min}$.

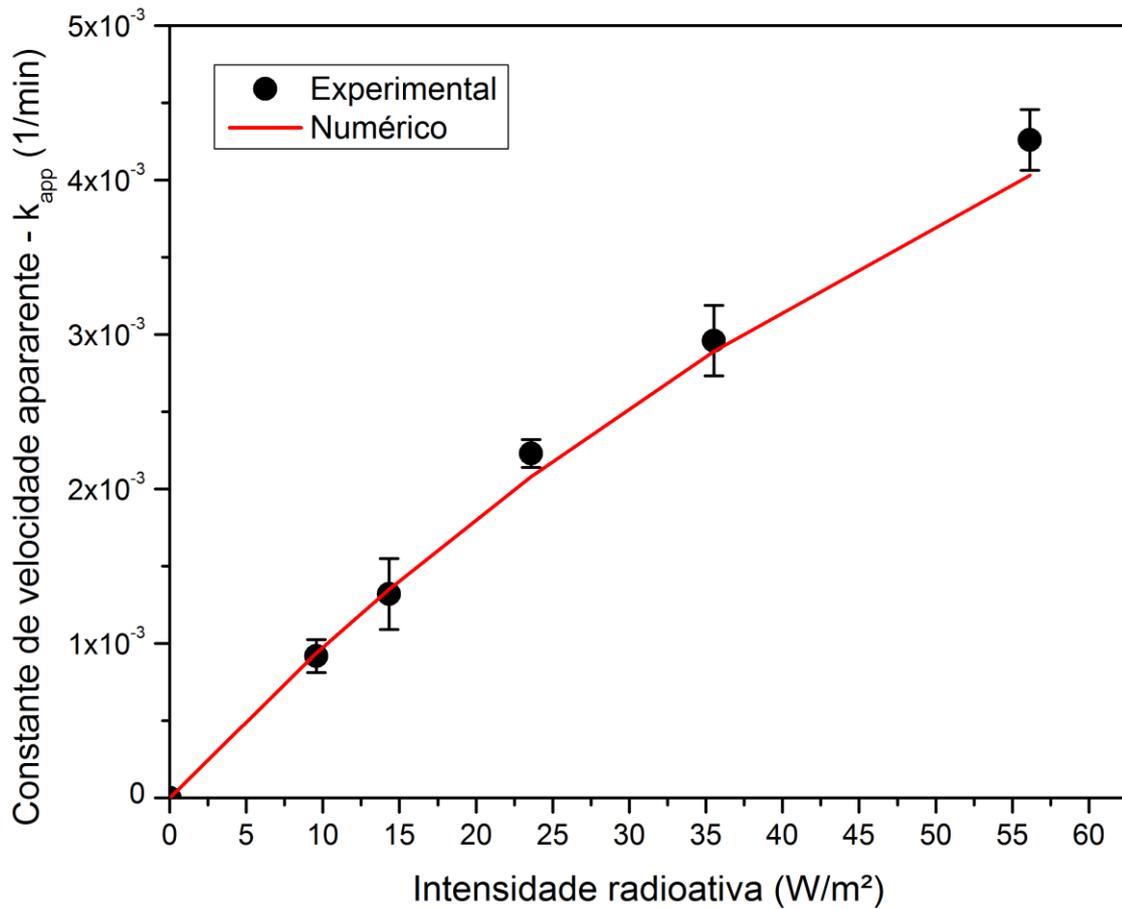


Fonte: Do autor.

4.9.2.3 Validação do modelo matemático do processo fotocatalítico com radiação

A Figura 4.57 apresenta a comparação dos resultados da constante de velocidade da reação aparente da degradação do ácido salicílico em reator diferencial com dióxido de titânio imobilizado em placas de vidro, obtidos a partir de resultados numéricos e obtidos por experimentações em bancada de laboratório. Com base nesses resultados, observou-se que o modelo matemático conseguiu prever bem os dados experimentais.

Figura 4.57: Comparação dos valores de k_{app} da degradação do AS por fotocatalise obtidos em bancada experimental e numericamente.



Fonte: Do autor.

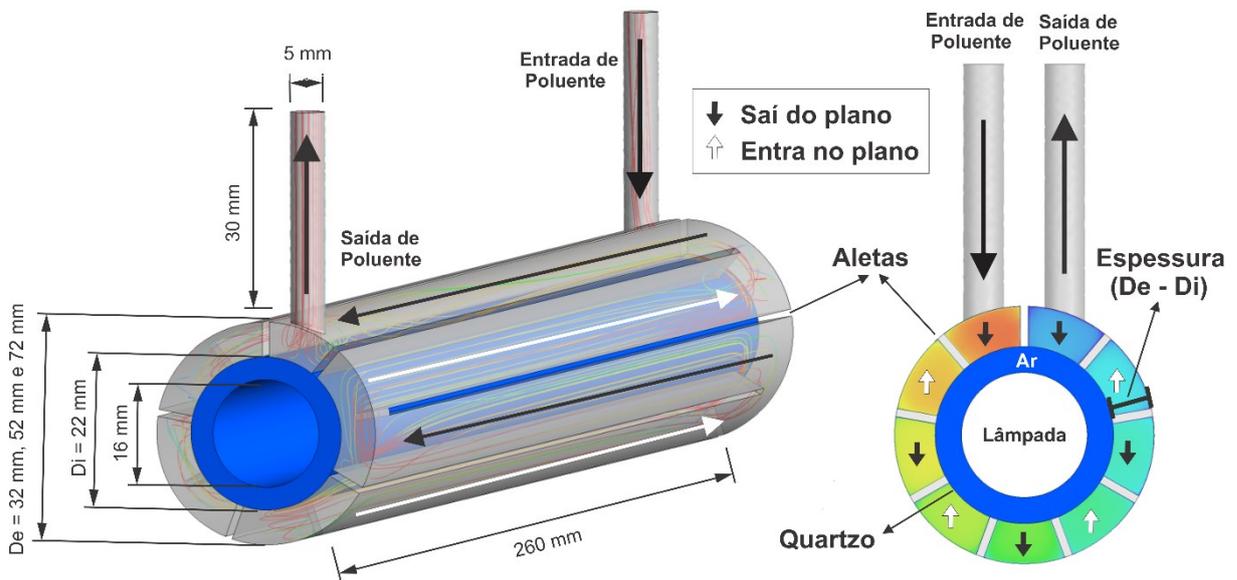
4.9.3 Considerações do Estudo de Caso 9

Observou-se que apesar da eficiência de degradação insignificante do processo por fotólise para a faixa de intensidade radiativa avaliada, esse processo apresenta uma relação linear com o aumento da intensidade de luz a partir de um valor mínimo de energia necessário para que a degradação seja iniciada. Ainda, verificou-se que tanto a cinética de degradação fotocatalítica em função apenas da concentração (considerando radiação uniforme) quanto em função da concentração e da intensidade de luz apresentam uma cinética de primeira ordem e que o modelo matemático utilizado foi capaz de prever com acurácia os dados experimentais de degradação fotocatalítica obtidos no reator diferencial.

4.10 EC-10: OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA DE UM REATOR ANULAR

No Estudo de Caso 10 otimizou-se um reator fotocatalítico com catalisador imobilizado (TiO_2) utilizando CFD com intuito de se obter a relação geométrica do reator que minimiza tanto o tempo de degradação do ácido salicílico quanto o custo operacional do processo, esse último referente ao consumo energético da bomba e da lâmpada. Para isso, combinou-se as características de um reator anular e um reator labirinto em um só, sendo esse denominado reator anular com labirinto, ilustrado na Figura 4.58. A definição da melhor configuração geométrica do reator anular com labirinto foi obtida com base em um planejamento experimental Box-Behnken composto de 15 experimentos realizado no programa Statistica.

Figura 4.58: Geometria do reator anular com labirinto com 9 aletas e espessura de 5 mm.



Fonte: Do autor.

4.10.1 Materiais e Métodos

O planejamento experimental Box-Behnken leva em consideração a variação de 3 fatores, portanto, variou-se o número de aletas em 5, 7 e 9 unidades, a espessura da seção anular de escoamento ($D_e - D_i$) em 5 mm, 15 mm e 25 mm e a transmitância da solução de poluente em 35 %, 65 % e 95 %. As variáveis respostas de cada um dos experimentos foram obtidas por meio de simulações em CFD utilizando o modelo cinético intrínseco de degradação fotocatalítica do ácido salicílico com dióxido de titânio imobilizado em função da intensidade de luz obtido no Estudo de Caso 9. A Tabela 4.2 apresenta o planejamento experimental Box-Behnken realizado para otimização do reator anular com labirinto.

Tabela 4.2: Planejamento experimental Box-Behnken da otimização do reator.

	VARIÁVEIS DE ENTRADA			RESPOSTAS	
	X1	X2	X3	t	E _{op}
Experimentos	Número de Aletas	Di – De (mm)	Transmitância (%)	Tempo (min)	Energia (kJ)
1	5	5	65		
2	9	5	65		
3	5	25	65		
4	9	25	65		
5	5	15	35		
6	9	15	35		
7	5	15	95		
8	9	15	95		
9	7	5	35		
10	7	25	35		
11	7	5	95		
12	7	25	95		
13	7	15	65		
14	7	15	65		
15	7	15	65		

Fonte: Do autor.

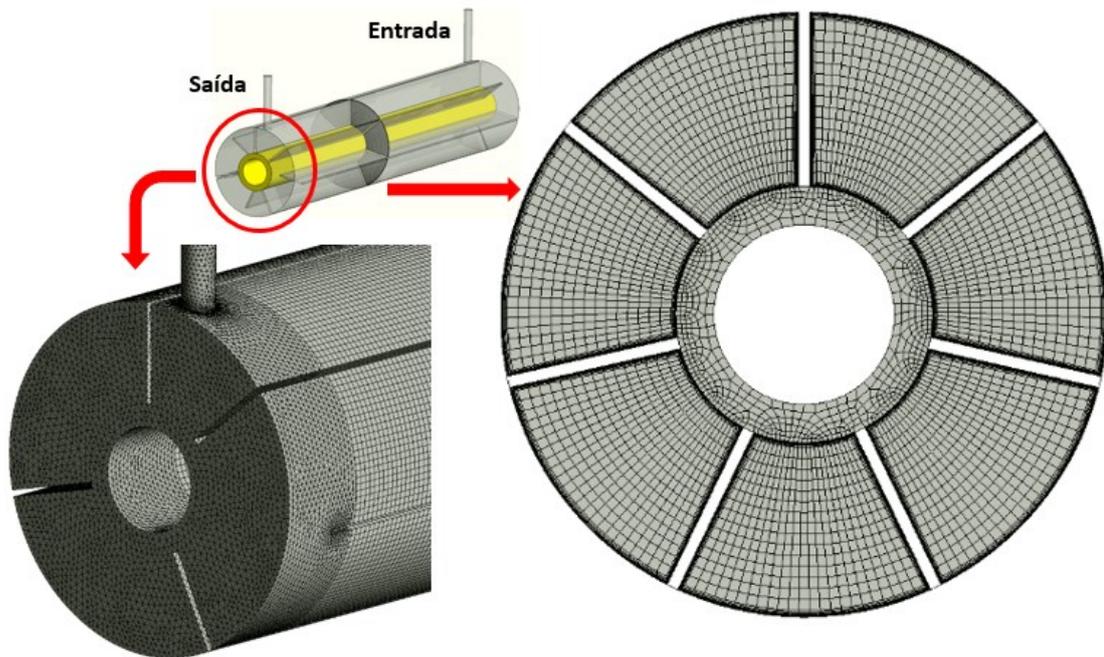
4.10.1.1 Configuração geométrica e malha numérica

Os experimentos numéricos foram conduzidos em geometria conforme dimensões mostradas na Figura 4.58, sendo a espessura da região anular e o número de aletas variadas conforme planejamento da Tabela 4.2. A malha numérica padrão utilizada nas simulações é composta por elementos hexaédricos na região central do reator e elementos tetraédricos nas regiões de entrada e saída conforme ilustrado na Figura 4.59. A malha ainda compreende uma camada com 12 elementos prismáticos na região da parede a fim de garantir um valor de y^+ inferior a 0,5 em todos as simulações do planejamento experimental. A Figura 4.59 ilustra a malha numérica para o reator anular com 7 aletas e espessura na região anular de 15 mm, que compreendendo uma malha de 3.171.444 elementos. No entanto, o valor total de número de elementos da malha pode variar de aproximadamente 1,5 milhões até 5,5 milhões dependendo da espessura e número de aletas utilizada na geometria.

Como o valor de velocidade na entrada utilizado proporciona um regime turbulento no escoamento do reator para todos as simulações realizadas, utilizou-se o modelo de turbulência k - ϵ padrão com Sc_t igual a 0,2 em todas as simulações. Esse modelo e o número de Schmidt

turbulento foram utilizados com base no Estudo de Caso 2, uma vez que o mesmo teve uma boa predição do processo fotocatalítico, com menor tempo de simulação e melhor convergência. Também se fez uso do tratamento de parede EWT para capturar as informações na região da camada limite turbulenta.

Figura 4.59: Malha numérica do reator anular com 7 aletas e espessura de 15 mm.



Fonte: Do autor.

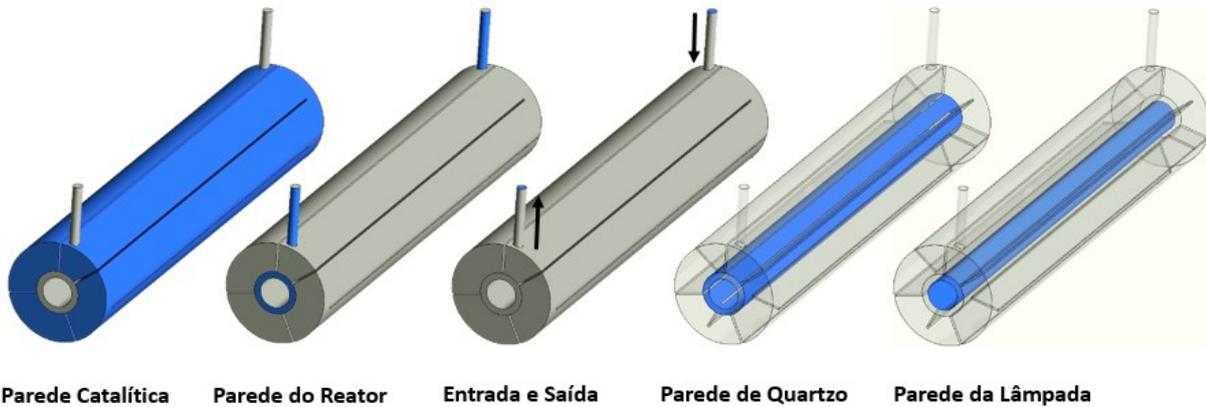
4.10.1.2 Condições de Contorno

A Figura 4.60 apresenta as condições de contorno utilizadas nas simulações da otimização do reator. Essa ilustra em azul as seguintes condições de contorno: parede catalítica, parede do reator, parede de quartzo, parede da lâmpada, entrada e saída de poluentes.

Como condições de contorno na entrada do reator utilizou-se uma velocidade fixa de 8,5 m/s (equivalente a vazão de 10 L/min), intensidade turbulenta em 5%, diâmetro hidráulico de 5 mm, fração mássica de ácido salicílico e oxigênio dissolvido em $1,83 \times 10^{-5}$ e $8,00 \times 10^{-6}$ respectivamente. Na saída utilizou-se condição de “outflow”. Na parede, considerou-se condição de não deslizamento em todo o domínio e reação superficial na parede catalítica. A cinética da degradação do ácido salicílico ($C_7H_6O_3 + 7 O_2 \rightarrow 7 CO_2 + 3 H_2O$) é de primeira ordem em relação à concentração de C_{AS} e da intensidade de luz (I), conforme:

$$r_{AS} = M_{AS} 2 \times 10^{-7} I C_{AS} \quad (4.6)$$

Figura 4.60: Ilustração em detalhe azul de cada uma das condições de contorno utilizadas nas simulações do reator otimizado.



Fonte: Do autor.

As simulações foram realizadas em sistema isotérmico com temperatura de operação em 298K. As principais propriedades físicas utilizadas da mistura foram: viscosidade $8,90 \times 10^{-4}$ Pa s, massa específica 997 kg/m^3 , difusividade do ácido salicílico em água de $6,34 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (SHARMA; KALIA, 1977), índice de refração (n) de 1,38 e coeficiente de absorção (κ) variável conforme transmitância ($\kappa = 5,13 \text{ m}^{-1}$ para 95 %, $\kappa = 43,08 \text{ m}^{-1}$ para 65 % e $\kappa = 104,98 \text{ m}^{-1}$ para 35%). As propriedades físicas utilizadas para o ar ao redor da lâmpada foram $n = 1,00$ e $\kappa = 0 \text{ m}^{-1}$ e para o quartzo $n = 1,458$ e $\kappa = 22,31 \text{ m}^{-1}$. Todas as propriedades são relativas ao comprimento de onda da lâmpada UVC germicida 254 nm.

Como condição de contorno do modelo de radiação, considerou-se a lâmpada como um uma parede semitransparente externa com reflexão difusiva emitindo fluxo de luz fixo de $162,43 \text{ W/m}^2$ (equivalente ao *output* de 2W), configurou-se o quartzo como uma parede semitransparente interna com reflexão especular e espessura 1 mm. As paredes catalíticas foram configuradas como uma parede opaca e não reflexiva, já as paredes do reator foram configuradas como condição de parede opaca com 38% de reflexão, sendo essa 95% especular e 5% difusa. Os valores de reflexão do aço inox utilizados nas simulações do reator diferencial foram obtidos do trabalho de Rubel et al., (2006), que determinou a reflexão de uma placa plana de aço inox para uma faixa de comprimento de onda de 250 a 2500 nm.

4.10.1.3 Solução numérica

Utilizou-se esquema de interpolação *upwind* de segunda ordem para todas as variáveis exceto a pressão, que se fez uso do esquema PRESTO. O método de acoplamento pressão-velocidade escolhido para solução das equações de Navier-Stokes foi o SIMPLE. Um resíduo

de 10^{-4} para a continuidade e o momento, de 10^{-6} para a espécie química e 10^{-10} para radiação foram utilizados como critérios de convergência. Durante as simulações monitorou-se a velocidade, a concentração e a intensidade de luz em um ponto central do reator a fim de se obter a sua total estabilização em todos os casos. Para a discretização angular utilizou-se um Div de 10 divisões.

4.10.1.4 Cálculo das variáveis resposta do planejamento Box-Behnken

Duas variáveis resposta foram avaliadas na otimização do reator, o tempo de reação (t), vide Equação (4.7) e a custo energético operacional (E_{op}), vide Equação (4.8). Considerou-se para como base de cálculo a concentração inicial (C_{ASo}) e final (C_{ASf}) de AS fixas em 18,30 mg/L e 2,75 mg/L respectivamente, que equivale a uma degradação de 85%. A concentração inicial é a mesma utilizada na obtenção do modelo cinético. Já as eficiências da bomba (η_B) e da lâmpada (η_L) considerou-se de 75 % e 25 % respectivamente. O valor da eficiência da lâmpada germicida UVC se refere a razão do *output* (2 W) da lâmpada utilizada nos experimentos cinéticos e sua potência ($Pot = 8$ W). A k_{app} e a perda de carga (ΔP) utilizadas na determinação do tempo de degradação e da energia necessária para operação foram obtidas das simulações em CFD realizadas com o programa FLUENT 15. Um volume de um litro de solução de AS foi utilizado como base para obter o tempo de residência no cálculo da k_{app} .

$$t = \frac{\ln\left(\frac{C_{ASf}}{C_{ASo}}\right)}{k_{app}} \quad (4.7)$$

$$E_{op} = \frac{Q \Delta P}{\eta_B} \cdot t + \frac{Pot}{\eta_L} \cdot t \quad (4.8)$$

4.10.1.5 Método da função desejabilidade para otimização do reator

O método da função desejabilidade é uma técnica que determina simultaneamente a combinação ótima das variáveis de entrada a fim de apresentar os melhores valores das variáveis respostas, sejam eles tanto para maximizar quanto minimizar a resposta. A desejabilidade varia de 0 a 1, onde o valor 1 representa o valor da resposta que melhor atinge o objetivo. A abordagem do método realiza primeiramente a conversão dos valores das respostas em valores de desejabilidades individuais e posteriormente combina os valores individuais em um valor global (ISLAM; SAKKAS; ALBANIS, 2009).

O método envolve duas etapas: (1) encontrar os níveis das variáveis independentes que produzem simultaneamente as respostas previstas mais desejáveis para as variáveis dependentes (2) maximizar a desejabilidade global em relação aos fatores controláveis (ISLAM; SAKKAS; ALBANIS, 2009). Os trabalhos de Jeong; Kim, (2009) e de Lee; Jeong; Kim, (2018) apresentam o método de forma mais detalhada. Neste trabalho utilizou-se o método desejabilidade com o objetivo de minimizar os valores previstos da variável resposta tempo e da variável resposta energia.

4.10.2 Resultados e Discussões

Os resultados das variáveis respostas tempo (Equação (4.7)) e energia (Equação (4.8)) obtidas com base nas simulações de CFD conforme planejamento experimental Box-Behnken foram analisadas no programa *Statistica 13,5*. A partir das análises realizadas no *Statistica* obteve-se dois modelos quadráticos, um modelo capaz de prever o tempo de degradação do ácido salicílico e um modelo capaz de prever a energia necessária para o funcionamento da bomba e da lâmpada do sistema do reator fotocatalítico. Com base nesses modelos, utilizou-se a função desejabilidade do programa como método de otimização das variáveis respostas a fim de se obter a minimização tanto do tempo quanto da energia. A Tabela 4.3 apresenta os valores da energia e do tempo obtidos por CFD e os valores previstos pelos modelos quadráticos. Esta também apresenta erro relativo dos valores previstos em relação aos observados.

Tabela 4.3: Planejamento experimental Box-Behnken da otimização do reator anular.

Exp.	Variáveis			Observado CFD		Predito		Predito	
	X1	X2	X3	Tempo (min)	Energia (kJ)	Tempo (min)	Erro (%)	Energia (kJ)	Erro (%)
1	5	5	65	128,19	423,86	125,97	1,73	479,43	3,13
2	9	5	65	109,85	608,94	98,31	10,51	582,47	9,57
3	5	25	65	150,02	393,21	161,53	7,67	502,82	13,97
4	9	25	65	112,78	295,09	114,97	1,94	316,64	4,39
5	5	15	35	240,29	621,27	232,93	3,06	660,17	5,44
6	9	15	35	168,24	458,66	170,20	1,17	550,67	7,45
7	5	15	95	96,62	249,80	94,62	2,07	242,55	13,60
8	9	15	95	75,79	206,63	83,12	9,67	268,88	16,46
9	7	5	35	148,23	614,04	157,79	6,45	684,92	3,54
10	7	25	35	249,80	654,02	245,62	1,67	710,31	3,22
11	7	5	95	102,67	425,31	106,81	4,03	481,82	5,16
12	7	25	95	80,81	211,58	71,21	11,08	214,01	9,87
13	7	15	65	120,72	316,93	120,70	0,01	355,57	0,00
14	7	15	65	120,72	316,93	120,70	0,01	355,57	0,00
15	7	15	65	120,72	316,93	120,70	0,01	355,57	0,00

Fonte: Do autor.

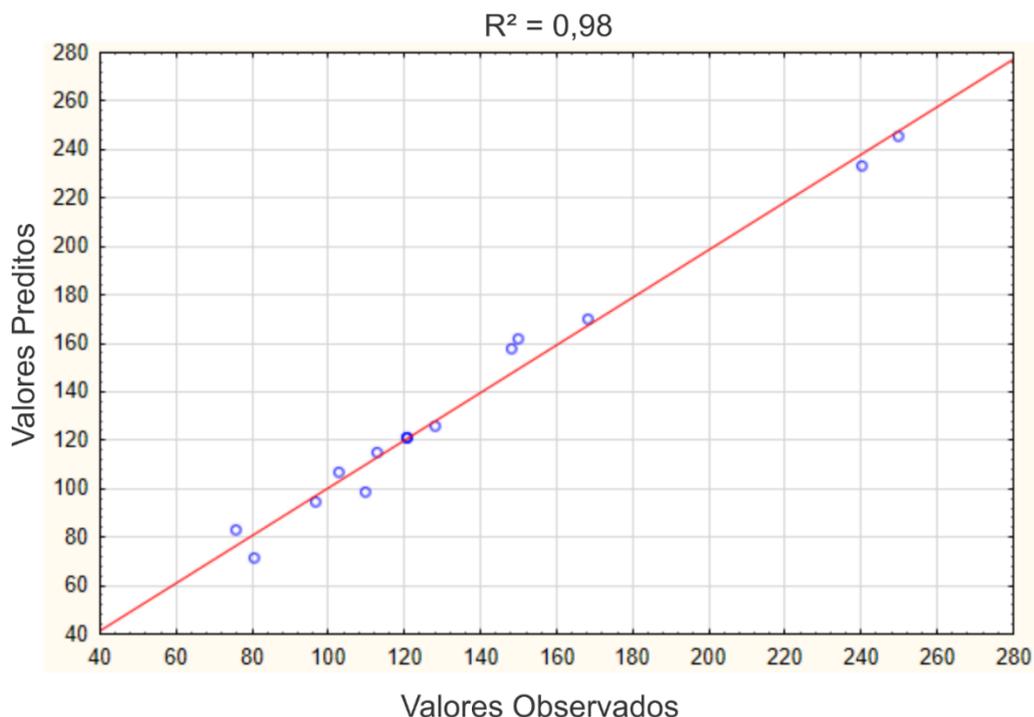
4.10.2.1 Modelo quadrático para predição do tempo de degradação

A Equação (4.9) representa o modelo estatístico quadrático capaz de prever o tempo de degradação do ácido salicílico para um reator anular com labirinto com velocidade na entrada de 8,5 m/s, fluxo de luz de 162,43 W/m², concentração inicial de 18,30 mg/L e concentração final em 2,75 mg/L. As variáveis X_1 , X_2 e X_3 do modelo são o número de aletas, espessura da seção anular do reator e transmitância da solução de poluente respectivamente. O coeficiente de determinação (R^2) do modelo ficou em 0,98, corroborando o bom ajuste dos dados observados. Aqui optou-se por apresentar o modelo estatístico com todos os termos, até mesmo os termos com os fatores e interações que não apresentaram influência significativa ($\alpha = 0,05$) sobre a resposta.

$$t = 396,8780 - 27,21521 * X_1 + 8,95054 * X_2 - 5,0559 * X_3 + 0,54344 * X_1^2 + 0,02316 * X_2^2 + 0,02482 * X_3^2 - 0,23625 * X_1X_2 + 0,21342 * X_1X_3 - 0,10286 * X_2X_3 \quad (4.9)$$

A Figura 4.61 apresenta um gráfico dos valores preditos pelo modelo estatístico versus os valores observados por meio de CFD para a variável resposta tempo. Com base nesses resultados, observou-se que o modelo quadrático para a variável tempo teve boa predição dos dados observados uma vez que os valores preditos ficaram próximos aos valores observados.

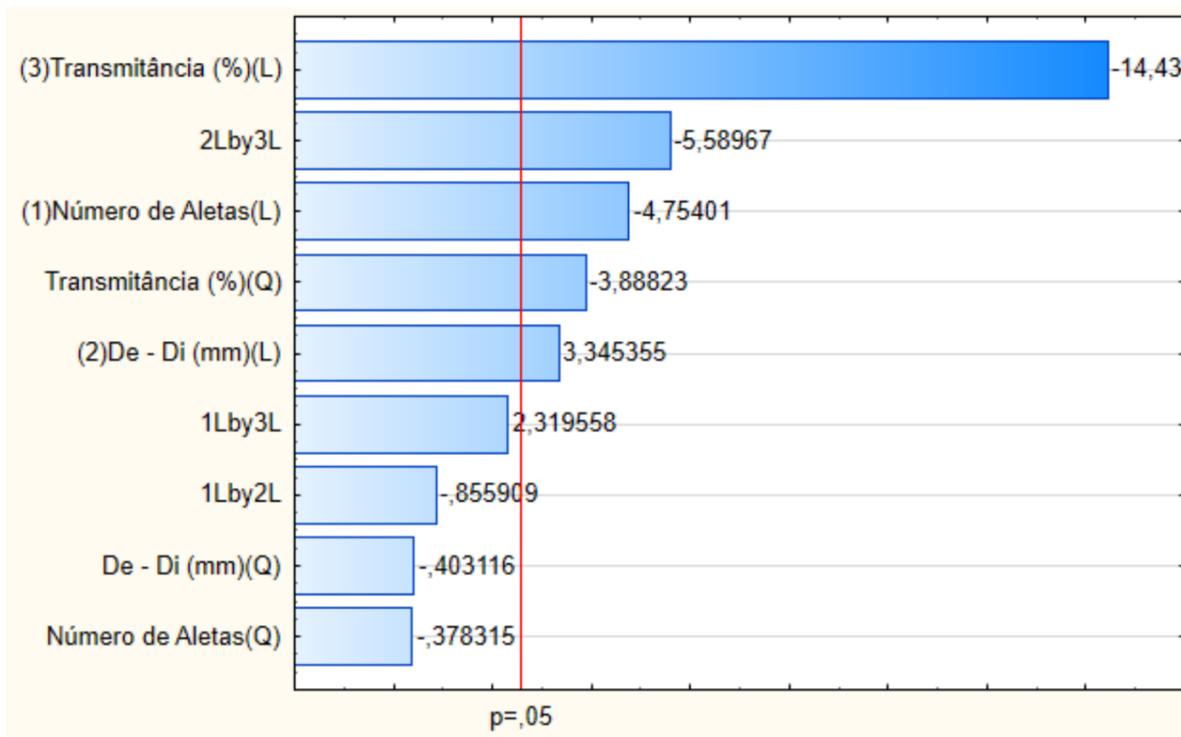
Figura 4.61: Gráfico dos valores observados versus os valores preditos para a variável tempo.



Fonte: Do autor.

A Figura 4.62 apresenta um gráfico ilustrando os fatores e suas combinações mais significativas para o modelo da variável tempo e a magnitude dos efeitos de cada um desses fatores. Com base nesses resultados observou-se que fatores significativos foram o termo linear da transmitância como o fator mais significativo, seguido pela combinação dos fatores lineares do número de aletas e da transmitância, do fator linear do número de aletas, do fator quadrático da transmitância e do fator linear da espessura. Dentre os fatores significativos, o único com efeito positivo em relação ao tempo foi o termo linear da espessura, desta forma, quanto maior for o valor da espessura, maior será o tempo de degradação. Isso pode estar relacionado ao fato de que quanto maior o diâmetro externo, menos intensidade de luz chegará nas paredes externas do reator diminuindo assim a taxa de reação. Por outro lado, o aumento da transmitância e do número de aletas tem um efeito negativo no tempo de degradação. Desta forma, quanto maior a transmitância, menos luz é absorvida pela solução e maior é a intensidade luz que atinge as paredes reativas do reator, já em relação ou número de aletas, quanto maior o número de aletas, maior será a área catalítica disponível o que aumenta a conversão no reator.

Figura 4.62: Gráfico de pareto ilustrando os fatores mais significativos para predição do tempo.



Fonte: Do autor.

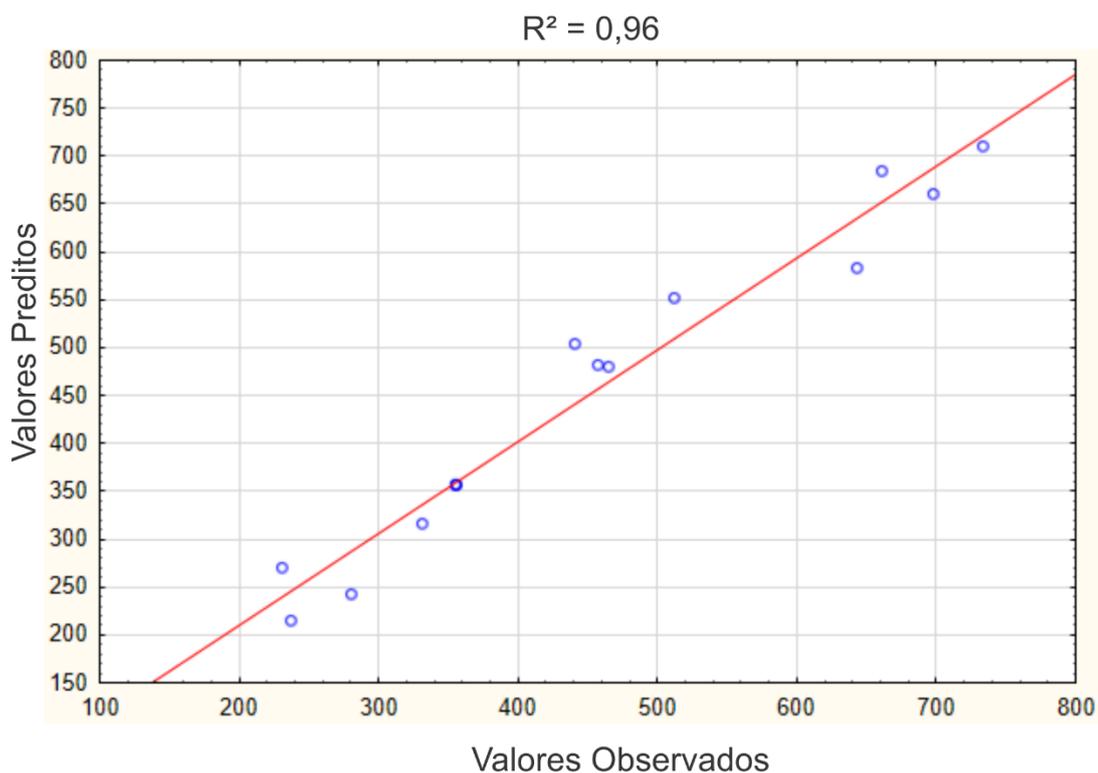
4.10.2.2 Modelo quadrático para predição da energia de operação

A Equação (4.10) representa o modelo quadrático capaz de prever energia de operação da bomba e da lâmpada do sistema fotocatalítico para um reator anular com labirinto utilizando velocidade na entrada de 8,5 m/s, fluxo de luz de 162,43 W/m², concentração inicial de 18,30 mg/L e concentração final em 2,75 mg/L. Também com base em uma eficiência da bomba de 75 % e uma eficiência da lâmpada de 25 % para uma lâmpada germicida UVC de 8W. As variáveis X_1 , X_2 e X_3 do modelo são o número de aletas, espessura da seção anular do reator e transmitância da solução de poluente respectivamente. O coeficiente de determinação (R^2) do modelo para prever a energia ficou em 0,96.

$$E_{op} = 1208,00639 - 32,47417 * X_1 + 4,08408 * X_2 - 15,32772 * X_3 + 2,82313 * X_1^2 + 1,03487 * X_2^2 + 0,07079 * X_3^2 - 3,6155 * X_1X_2 + 0,56596 * X_1X_3 - 0,24434 * X_2X_3 \quad (4.10)$$

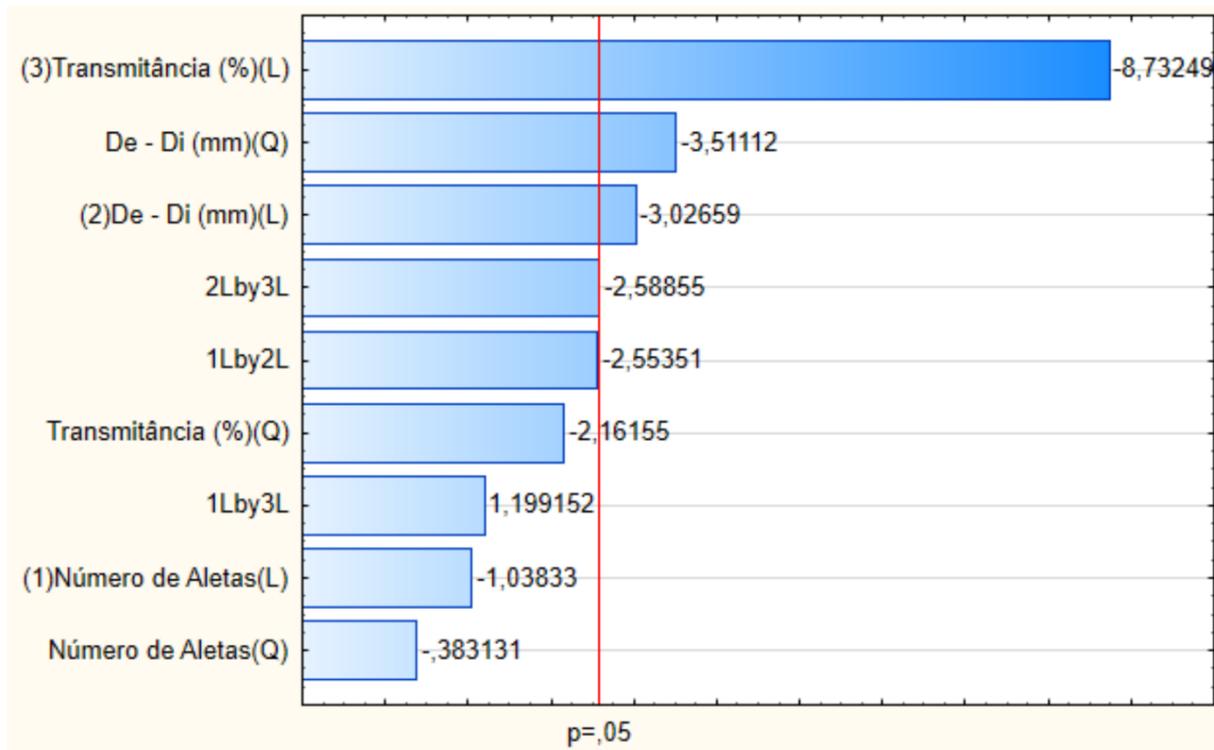
A Figura 4.63 apresenta um gráfico dos valores preditos pelo modelo estatístico versus os valores observados por meio de CFD para a variável resposta energia. Com base nesses resultados, observou-se que o modelo quadrático para a variável energia teve boa predição dos dados observados uma vez que os valores preditos ficaram próximos aos valores observados.

Figura 4.63: Gráfico dos valores observados versus os valores preditos para a variável energia.



A Figura 4.64 apresenta um gráfico ilustrando os fatores e suas combinações mais significativas para o modelo da variável energia e a magnitude dos efeitos de cada um desses fatores. Com base nesses resultados observou-se que fatores significativos foram o termo linear da transmitância como o fator mais significativo, seguido do fator quadrático da espessura e do fator linear da espessura. Dentre os fatores significativos, todos apresentaram efeitos negativos. Desta forma, quanto maior a transmitância, menor a energia de operação, uma vez que mais luz atinge a parede catalítica, acarretando um menor tempo de experimente com menor consumo energético. Em relação à espessura, quanto maior a espessura menor será o consumo energético, uma vez que quanto maior o diâmetro externo menos será a perda de carga e pode ocorrer de um aumento na espessura gerar um aumento no tempo como previsto na seção anterior.

Figura 4.64: Gráfico de pareto ilustrando os fatores mais significativos para predição da energia.



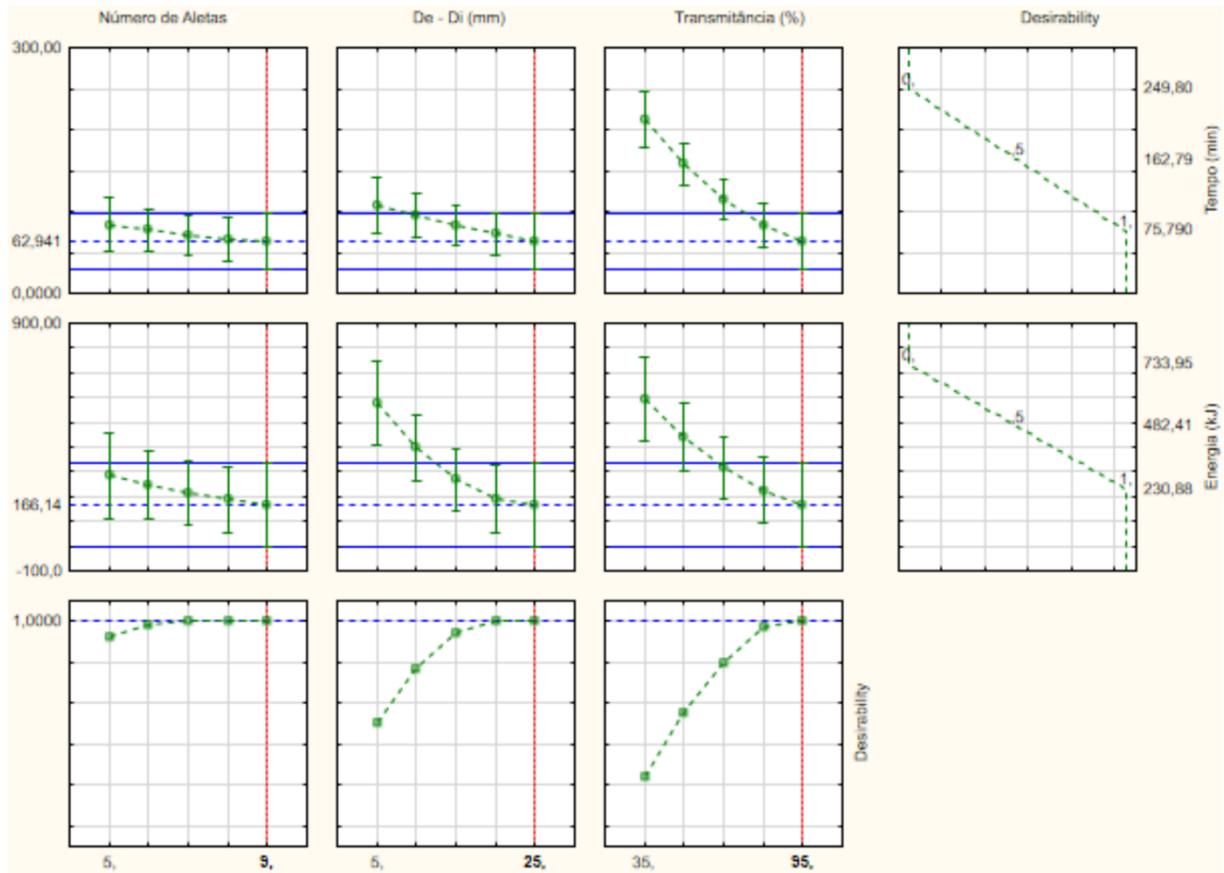
Fonte: Do autor.

4.10.2.3 Otimização do reator anular com labirinto utilizando a função desejabilidade

A Figura 4.65 apresenta o resultado da otimização do reator anular com labirinto utilizando o método da função desejabilidade a fim de minimizar a variável tempo e a variável energia. Observou-se dos resultados obtidos na otimização, que a configuração dos níveis para cada um dos fatores avaliados que obteve a melhor desejabilidade foi utilizando todos os fatores nos níveis superiores, ou seja, um reator anular com 9 aletas, espessura de 25 mm e

transmitância de 95 %. O reator otimizado obteve um valor predito de 62,94 min para o tempo e um valor de 166,14 kJ para energia através dos modelos estatísticos.

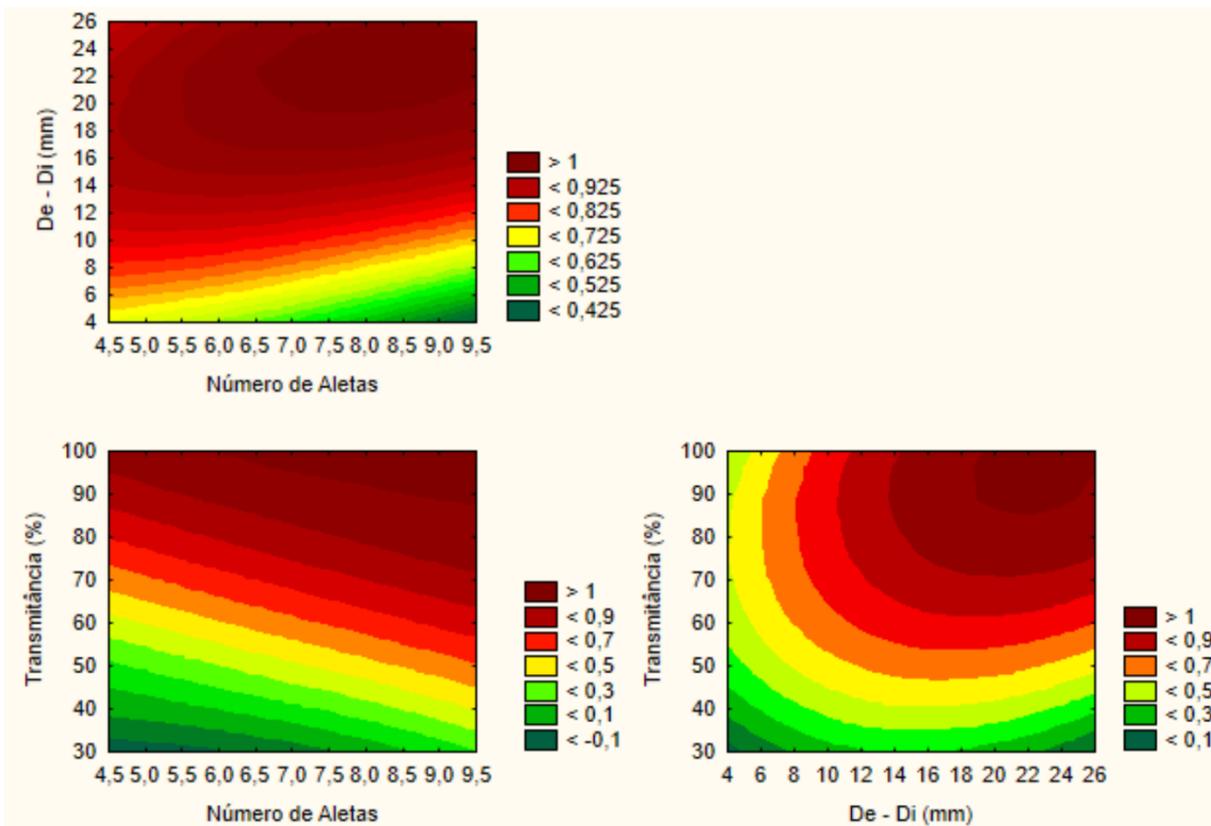
Figura 4.65: Resultado da otimização dos níveis de cada um dos fatores para minimizar o tempo de degradação e a energia de operação.



Fonte: Do autor.

A Figura 4.66 apresenta 3 gráficos na forma de mapa de cores que indicam o valor da desejabilidade em função dos fatores estudados para a o conjunto das respostas tempo e energia. Com base nos resultados da Figura 4.66 observou-se que apesar de todos os níveis do reator otimizado estarem localizados nos níveis superiores de cada um dos fatores, acredita-se que um aumento do número de aletas e da espessura muito além dos níveis avaliados pode acabar diminuindo o valor da desejabilidade. Tal conclusão é fundamenta no gráfico que relacionam a espessura com o número de aletas e no gráfico que relaciona a transmitância com a espessura, tendo em vista que ambos apresentam uma região de máxima desejabilidade dentro de uma zona circular muito próxima dos valores máximos utilizados nesse estudo.

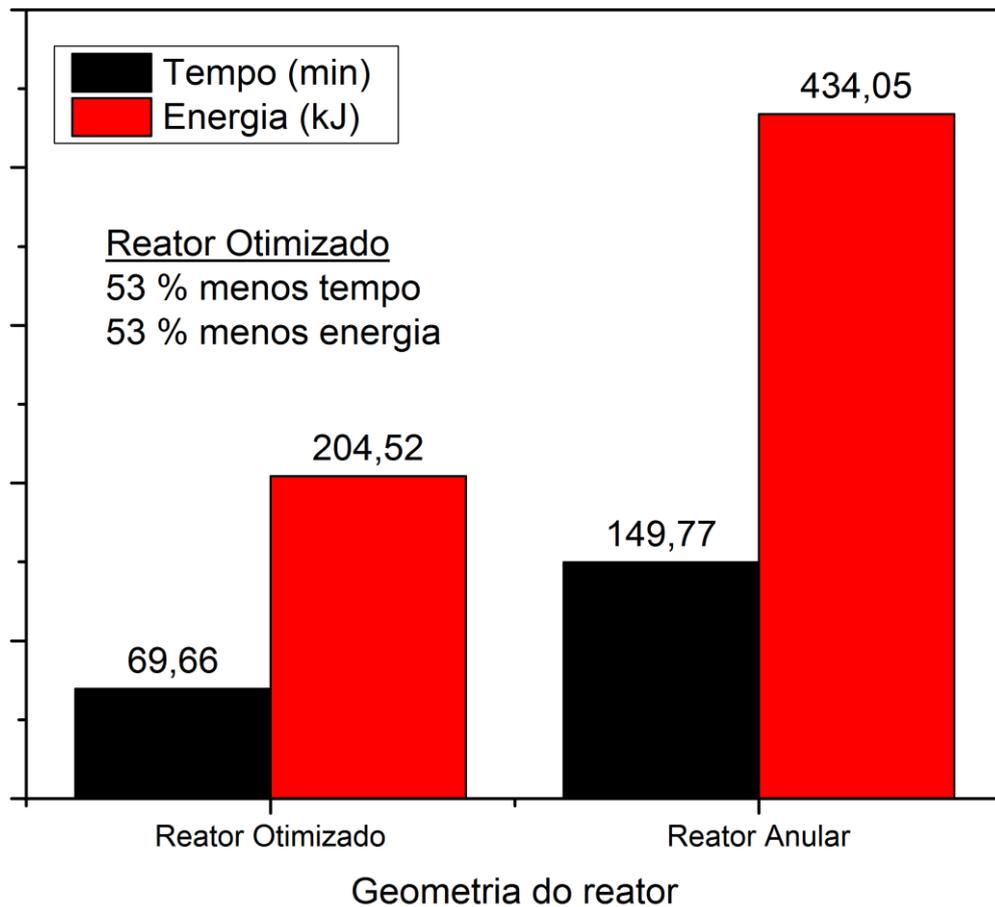
Figura 4.66: Superfície de contornos ilustrando os valores dos fatores que apresentam a melhor desejabilidade levando em conta a sinergia das variáveis respostas tempo e energia.



Fonte: Do autor.

A partir da configuração geométrica do reator anular com labirinto obtida por meio da otimização usando o método função desejabilidade, realizou-se uma nova simulação para a configuração otimizada. O resultado do tempo de degradação do ácido salicílico e do custo energético referente a operação da bomba e da lâmpada obtidos para o reator otimizado foram comparados com os resultados obtidos para um reator anular convencional, onde a região catalítica é apenas na parede externa do reator. Esses resultados são apresentados na Figura 4.67. Com base nesses resultados se observou uma diminuição no tempo de degradação do ácido salicílico e no custo energético operacional de aproximadamente 53 % quando utilizado a configuração otimizada frente a configuração convencional do reator fotocatalítico anular.

Figura 4.67: Gráfico ilustrando o ganho de eficiência do reator otimizado em relação a um reator anular convencional.



Fonte: Do autor.

4.10.3 Considerações do Estudo de Caso 10

Observou-se que a combinação de ferramentas estatísticas com ferramentas computacionais de simulação fluidodinâmica são boas alternativas para realização de projetos e otimizações de reatores fotocatalíticos. Também se observou que todos os fatores avaliados foram de uma forma ou de outra significativos para as respostas avaliadas. E por fim, observou-se que o reator anular com labirinto apresenta um ganho de eficiência tanto de desempenho quanto energética quando comparada com um reator anular convencional.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Com base em todos os estudos realizados, observou-se que a fluidodinâmica computacional é uma ferramenta eficaz para projetar e otimizar equipamentos industriais, bem como para solucionar problemas de engenharia. Tal observação foi possível tendo em vista que o modelo matemático que representa o processo fotocatalítico como um todo foi capaz de prever com acurácia os campos de intensidade de luz através das equações de transporte de radiação e também a constante de velocidade da reação. Tendo em vista que a constante de velocidade é uma função dos fenômenos fluidodinâmico e de transporte de massa no interior do reator. A acurácia das previsões do processo de degradação fotocatalítica se deu tanto para o processo operando em regime laminar quanto turbulento.

Com relação às simulações realizadas utilizando escoamento turbulento, concluiu-se que os três modelos de turbulência avaliados (k- ϵ padrão, AKN e RSM) são capazes de prever o processo fotocatalítico, até mesmo em condições de extrema limitação à transferência de massa externa, onde geralmente os modelos apresentam menor precisão na predição. No entanto, essa maior assertividade na predição pelos modelos de turbulência está vinculada à definição do número de Schmidt turbulento ideal para cada um dos modelos de turbulência em questão. Portanto, respeitando essas condições, embora tenha se obtido resultados de predição levemente melhores para os modelos de turbulência AKN ($Sc_t = 0,8$) e RSM ($Sc_t = 0,7$), concluiu-se que o modelo k- ϵ padrão com $Sc_t = 0,2$ pode ser uma alternativa para simular processos fotocatalíticos com geometrias grandes e complexas. Tal conclusão se deve ao fato de esse modelo apresentar um tempo de simulação relativamente inferior e maior estabilidade numérica que seus pares avaliados nesse trabalho.

Concluiu-se que o processo fotocatalítico com TiO_2 imobilizado pode ser uma alternativa promissora em relação aos processos convencionais de tratamento de recursos hídricos, uma vez que esse foi capaz de realizar a total mineralização do poluente em estudo. Além do processo mostrar uma eficiência de degradação significativa para as intensidades de luz

avaliadas, o método de imobilização do catalisador denominado “Calcinação” apresentou uma baixa lixiviação mesmo em condições de escoamento rigorosas, caso dos escoamentos turbulentos. Esse resultado é um ponto positivo da fotocatalise imobilizada, uma vez que a perda do catalisador durante o processo pode elevar os custos de operação e ainda causar problemas ambientais.

Com relação aos parâmetros operacionais, conclui-se que o número de Reynolds é um fator importante em sistemas com catalisador imobilizado uma vez que o aumento desse é essencial para diminuição das limitações à transferência de massa externa. Ainda se concluiu que limitação à transferência de massa também está correlacionada com a concentração inicial, uma vez que valores de concentração inicial menores necessitam de sistemas mais turbulentos do que os de concentração maiores para atingir a mesma limitação à transferência de massa. Ao avaliar a intensidade luz, observou-se que esta apresentou um crescimento exponencial conforme a fonte de luz vai se aproximando da superfície catalítica, e que a mesma é muito sensível à transmitância da solução do poluente avaliado.

Dos estudos cinéticos se concluiu que a cinética intrínseca de degradação fotocatalítica do ácido salicílico utilizando dióxido de titânio imobilizado é de primeira ordem tanto para a concentração quanto para a intensidade de luz nas condições operacionais aqui investigadas.

A partir das análises numéricas visando a otimização do reator anular com labirinto concluiu-se que a combinação da fluidodinâmica computacional com planejamentos estatísticos é uma boa alternativa para realização de projetos e otimizações de reatores fotocatalíticos. Tendo em vista que os resultados deste estudo mostraram que a junção das características de um reator anular com as características de um reator labirinto pode levar a um ganho tanto no desempenho do processo de degradação quanto na eficiência energética na ordem de 53 % quando comparado a um reator anular convencional. Estes ganhos de desempenho foram obtidos a partir do reator anular com labirinto otimizado, ou seja, com 9 aletas, 25 mm de espessura da região anular e uma transmitância da solução de poluente em 95 %.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, K.; KONDOH, T.; NAGANO, Y. A new turbulence model for predicting fluid flow and heat transfer in separating and reattaching flows I. Flow field calculations. **Int. J. Heat Mass Transf.**, [S. l.], v. 37, n. 8, p. 139–151, 1994. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001793109400252Q>.

ANDREOZZI, Roberto; CAPRIO, Vincenzo; INSOLA, Amedeo; MAROTTA, Raffaele. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, p. 51–59, 1999.

ARFANIS, Michalis K.; ADAMOY, Panagiota; MOUSTAKAS, Nikolaos G.; TRIANTIS, Theodoros M.; KONTOS, Athanassios G.; FALARAS, Polycarpos. Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 310, p. 525–536, 2017.

ARSHADI, M.; MOUSAVINIA, F.; ABDOLMALEKI, M. K.; AMIRI, M. J.; KHALAFI-NEZHAD, A. Journal of Colloid and Interface Science Removal of salicylic acid as an emerging contaminant by a polar nano-dendritic adsorbent from aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 493, p. 138–149, 2017.

BAGHERI, Mehdi; MOHSENI, Madjid. Computational fluid dynamics (CFD) modeling of VUV/UV photoreactors for water treatment. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 256, p. 51–60, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.068.

BANDARA, J.; KLEHM, U.; KIWI, J. Raschig rings-Fe₂O₃ composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 76, n. 1–2, p. 73–81, 2007. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.05.007.

BHATKHANDI, Dhananjay S.; PANGARKAR, Vishwas G.; BEENACKERS, Anthony A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications - A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [S. l.], v. 77, n. 1, p. 102–116, 2002. DOI: 10.1002/jctb.532.

BOLTON, James R. Calculation of ultraviolet fluence rate distributions in an annular reactor: Significance of refraction and reflection. **Water Research**, [S. l.], v. 34, n. 13, p. 3315–3324, 2000. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00087-7.

BOYJOO, Yash; ANG, Ming; PAREEK, Vishnu. Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. **Chemical Engineering Science journal**, [S. l.], v. 101, p. 764–784, 2013.

BRINCKMAN, Kevin W.; CALHOON, William H.; DASH, Sanford M. Scalar fluctuation modeling for high-speed aeropropulsive flows. **AIAA Journal**, [S. l.], v. 45, n. 5, p. 1036–1046, 2007. DOI: 10.2514/1.21075.

CHAI, John C.; LEE, Hae Ok S.; PATANKAR, Suhas V. Finite volume method for

radiation heat transfer. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, [*S. l.*], v. 8, n. 3, p. 419–425, 1994. DOI: 10.2514/3.559.

CHAN, A. H. C.; PORTER, J. F.; BARFORD, J. P.; CHAN, C. K. Photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of organic compounds in wastewater. **Water Science and Technology**, [*S. l.*], v. 44, n. 5, p. 187–195, 2001. DOI: 10.2166/wst.2001.0283.

CHEN, Dingwang; RAY, Ajay K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. **Water Research**, [*S. l.*], v. 32, n. 11, p. 3223–3234, 1998. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00118-3.

CHUI, E. H.; RAITHBY, G. D. Computation of radiant heat transfer on a nonorthogonal mesh using the finite-volume method. **Numerical Heat Transfer**, [*S. l.*], v. 23, p. 269–288, 1993.

CHUI, E. H.; RAITHBY, G. D.; HUGHES, P. M. J. Prediction of radiative transfer in cylindrical enclosures with the finite volume method. **Journal of Thermophysics and Heat Transfer**, [*S. l.*], v. 6, n. 4, p. 605–611, 1992. DOI: 10.2514/3.11540.

COMBEST, Daniel P.; RAMACHANDRAN, Palghat A.; DUDUKOVIC, Milorad P. On the Gradient Diffusion Hypothesis and Passive Scalar Transport in Turbulent Flows. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [*S. l.*], v. 50, p. 8817–8823, 2011. DOI: 10.1021/ie200055s.

DAUGHTON, Christian G.; TERNES, Thomas A. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? **Environmental Health Perspectives**, [*S. l.*], v. 107, p. 907–938, 1999.

DEKKER, F. H. M.; BLIEK, A.; MOULIJN, J. A. Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts. **Chemical Engineering Science**, [*S. l.*], v. 50, n. 22, p. 3573–3580, 1995.

DENNY, Frans; SCOTT, Jason; PAREEK, Vishnu; DING PENG, Gang; AMAL, Rose. CFD modelling for a TiO₂-coated glass-bead photoreactor irradiated by optical fibres: Photocatalytic degradation of oxalic acid. **Chemical Engineering Science**, [*S. l.*], v. 64, n. 8, p. 1695–1706, 2009. DOI: 10.1016/j.ces.2008.12.021.

DEY, Saptarshi; BANO, Farhat; MALIK, Anushree. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. *In: Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*. [s.l: s.n.]. p. 1–26. DOI: 10.1016/b978-0-12-816189-0.00001-9.

DJOUDER, R.; LAOUFI, A. N.; BENTAHAR, F. Photodegradation of salicylic acid in aqueous phase by TiO₂ / UV System. **Revue des Energies Renouvelables**, [*S. l.*], v. 15, p. 179–185, 2012.

DURAN, J. Esteban; MOHSENI, Madjid; TAGHIPOUR, Fariborz. Modeling of annular reactors with surface reaction using computational fluid dynamics (CFD). **Chemical Engineering Science**, [*S. l.*], v. 65, p. 1201–1211, 2010. DOI: 10.1016/j.ces.2009.09.075.

DURAN, J. Esteban; MOHSENI, Madjid; TAGHIPOUR, Fariborz. Computational Fluid Dynamics Modeling of Immobilized Photocatalytic Reactors for Water Treatment. **AIChE Journal**, [*S. l.*], v. 57, n. 7, p. 1860–1872, 2011. a.

DURAN, J. Esteban; MOHSENI, Madjid; TAGHIPOUR, Fariborz. Computational Fluid Dynamics Modeling of Immobilized Photocatalytic Reactors for Water Treatment. *In:*

AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS 2011b, **Anais** [...]. [s.l: s.n.] p. 1860–1872.

DURAN, J. Esteban; MOHSENI, Madjid; TAGHIPOUR, Fariborz. Design improvement of immobilized photocatalytic reactors using a CFD-Taguchi combined method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 50, n. 2, p. 824–831, 2011. c. DOI: 10.1021/ie101736d.

DURAN, J. Esteban; MOHSENI, Madjid; TAGHIPOUR, Fariborz. Computational modeling of UV photocatalytic reactors: Model development, evaluation, and application. **Water Quality Research Journal of Canada**, [S. l.], v. 50, n. 1, p. 21–33, 2015. DOI: 10.2166/wqrjc.2014.031.

DURAN, J. Esteban; TAGHIPOUR, Fariborz; MOHSENI, Madjid. CFD modeling of mass transfer in annular reactors. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S. l.], v. 52, p. 5390–5401, 2009. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.07.004.

EINAGA, Hisahiro; TOKURA, Junya; TERAOKA, Yasutake; ITO, Kazuhide. Kinetic analysis of TiO₂-catalyzed heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene using computational fluid dynamics. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 263, p. 325–335, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.017>.

ESKANDARIAN, Mohammad Reza; CHOI, Hyeok; FAZLI, Mostafa; RASOULIFARD, Mohammad Hossein. Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 300, p. 414–422, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.05.049.

GÁLVEZ, Julián Blanco; RODRIGUEZ, Sixto Malato; GASCA, Claudio A. Estrada; BANDALA, Erick R.; GELOVER, Silvia; LEAL, Teresa. Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**. [s.l: s.n.]. p. 51–76. DOI: 10.4067/S0717-92002005000200009.

GEISSEN, Violette; MOL, Hans; KLUMPP, Erwin; UMLOUF, GUnter; NADAL, Marti; VAN DER PLOEG, Martine; VAN DE ZEE, Sjoerd E. A. T. ...; RITSEMA, Coen J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, [S. l.], v. 3, p. 57–65, 2015.

GIBSON, M.M; LAUNDER, B. E. Ground Effects on Pressure Fluctuations in the Atmospheric Boundary Layer. **Journal of Fluid Mechanics**, [S. l.], v. 86, p. 491–511, 1978.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, [S. l.], v. 8, p. 501–551, 2004. DOI: 10.1016/S1093-0191(03)00032-7.

GOGOI, Anindita; MAZUMDER, Payal; KUMAR, Vinay; CHAMINDA, G. G. Tushara; KYOUNGJIN, Alicia; KUMAR, Manish. Groundwater for Sustainable Development Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment : A review. **Groundwater for Sustainable Development**, [S. l.], v. 6, p. 169–180, 2018.

GOLDBERG, Uriel C.; PALANISWAMY, Sampath; BATTEN, Paul; GUPTA, Vinit. Variable Turbulent Schmidt and Prandtl Number Modeling. **Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 511–520, 2010. DOI: 10.1080/19942060.2010.11015337.

GOLDMAN, I. B.; MARCHELLO, J. M. Turbulent Schmidt Number. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S. l.], v. 12, p. 797–802, 1969.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Ann Judy; SAUPE, Adrian. **Biological Wastewater Treatment Organic Pollutants in the Water Cycle Risk Analysis of Water Pollution Rapid Chemical and Biological Techniques for Water Monitoring Membranes in Clean Technologies : Theory and Practice , 2 Volume Set**. [s.l.] : WILEY-VCH, 2009.

HAMILL, Noel A.; WEATHERLEY, Lawrence R.; HARDACRE, Christopher. Use of a batch rotating photocatalytic contactor for the degradation of organic pollutants in wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 30, n. 1–2, p. 49–60, 2001. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00219-8.

HE, Guangbin; GUO, Yanhu; HSU, Andrew T. The effect of Schmidt number on turbulent scalar mixing in a jet-in-crossflow. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S. l.], v. 42, n. 20, p. 3727–3738, 1999. DOI: 10.1016/S0017-9310(99)00050-2.

HERRMANN, Jean-marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, p. 115–129, 1999. a.

HERRMANN, Jean-marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 53, p. 115–129, 1999. b. DOI: 10.1115/IMECE200743738.

HO, C. K. Evaluation of reflection and refraction in simulations of ultraviolet disinfection using the discrete ordinates radiation model. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 59, n. 12, p. 2421–2428, 2009. DOI: 10.2166/wst.2009.260.

HU, Ruikang; ZHANG, Lifeng; HU, Jiangyong. **Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation** *Chemosphere*, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.074.

HUANG, C. P. ...; DONG, Chengdi; TANG, Zhonghung. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, [S. l.], v. 13, p. 361–377, 1993.

ISLAM, M. Azharul; SAKKAS, Vasilios; ALBANIS, Triantafyllos A. Application of statistical design of experiment with desirability function for the removal of organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 170, n. 1, p. 230–238, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.106.

JAGADEESH, P.; MURALI, K. Application of low-Re turbulence models for flow simulations past underwater vehicle hull forms. **Journal of Naval Architecture and Marine Engineering**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 41–54, 2005. DOI: 10.3329/jname.v2i1.2029.

JEONG, In Jun; KIM, Kwang Jae. An interactive desirability function method to multiresponse optimization. **European Journal of Operational Research**, [S. l.], v. 195, n. 2, p. 412–426, 2009. DOI: 10.1016/j.ejor.2008.02.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejor.2008.02.018>.

JONES, W. P.; LAUNDER, B. E. The prediction of laminarization with a two-equations model of turbulence. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S. l.], v. 15, p. 301–314, 1972. DOI: 10.3122/jabfm.5.4.413.

KARIMI, M.; AKDOGAN, G.; DELLIMORE, K. H.; BRADSHAW, S. M.

Quantification of numerical uncertainty in computational fluid dynamics modelling of hydrocyclones. **Computers & Chemical Engineering**, [S. l.], v. 43, p. 45–54, 2012. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.04.009. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135412001111>.

KUMAR, J.; BANSAL, A. Photodegradation of amaranth in aqueous solution catalyzed by immobilized nanoparticles of titanium dioxide. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 9, n. 3, p. 479–484, 2012. a. DOI: 10.1007/s13762-012-0064-4.

KUMAR, Jatinder; BANSAL, Ajay. CFD modeling of hydrodynamics and mass transfer of Rhodamine B in annular reactor. **Heat mass transfer**, [S. l.], v. 48, p. 2069–2077, 2012. b. DOI: 10.1007/s00231-012-1052-4.

KUMAR, Jatinder; BANSAL, Ajay. A comparative study of immobilization techniques for photocatalytic degradation of rhodamine b using nanoparticles of titanium dioxide. **Water Air and Soil Pollution**, [S. l.], v. 224, p. 1–11, 2013. a. DOI: 10.1007/s11270-013-1452-1.

KUMAR, Jatinder; BANSAL, Ajay. Photocatalytic degradation in annular reactor: Modelization and optimization using computational fluid dynamics (CFD) and response surface methodology. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 1, p. 398–405, 2013. b.

KUMAR, Jatinder; BANSAL, Ajay. CFD simulations of immobilized-titanium dioxide based annular photocatalytic reactor : Model development and experimental validation. **Indian Journal of Chemical Technology**, [S. l.], v. 22, p. 95–104, 2015.

KVALSETH, Tarald O. Cautionary note about r2. **American Statistician**, [S. l.], v. 39, n. 4, p. 279–285, 1985. DOI: 10.1080/00031305.1985.10479448.

KWARCIAK-KOZŁOWSKA, Anna. Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation, advance oxidation processes, and membrane separation. *In: Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*. [s.l: s.n.]. p. 151–171.

LAUNDER, B. E.; REECE, G. J.; RODI, W. Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure. **Journal of Fluid Mechanics**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 537–566, 1975. DOI: 10.1017/S0022112075001814.

LAUNDER, B. E.; SPALDING, D. B. The Numerical Computational of Turbulent Flows. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, [S. l.], v. 3, p. 269–289, 1974.

LAUNDER, Brian E. Second-moment closure: present and future? **International Journal of Heat Fluid Flow**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 282–300, 1989.

LAWAL, Oliver (Aquisense) et al. Method for the Measurement of the Output of Monochromatic (254 nm) Low-Pressure UV Lamps. **IUVA News**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 9–16, 2017. Disponível em: https://www.iuvanews.com/stories/pdf/archives/190101_LawalEtAl_Spring_2017.pdf.

LEE, Dong Hee; JEONG, In Jun; KIM, Kwang Jae. A desirability function method for optimizing mean and variability of multiple responses using a posterior preference articulation approach. **Quality and Reliability Engineering International**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 360–376, 2018. DOI: 10.1002/qre.2258.

LI, Wentao; LI, Mengkai; BOLTON, James R.; QU, Jiuhui; QIANG, Zhimin. Impact of

inner-wall reflection on UV reactor performance as evaluated by using computational fluid dynamics: The role of diffuse reflection. **Water Research**, [S. l.], v. 109, p. 382–388, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2016.11.068.

LIU, Dong; DUCOSTE, Joel; JIN, Shanshan; LINDEN, Karl. Evaluation of alternative fluence rate Distribution Models. **Journal of Water Supply: Research and Technology**, [S. l.], p. 391–408, 2004.

LUCKIESH, M. Spectral reflectances of common materials in the ultraviolet region. **Journal of the Optical Society of America**, [S. l.], v. 19, p. 1–6, 1929. DOI: 10.1364/JOSA.12.000271. Disponible em: <http://www.opticsinfobase.org/viewmedia.cfm?id=47228&seq=0>.

LUO, Yunlong; GUO, Wenshan; NGO, Huu Hao; NGHIEM, Long Duc; HAI, Faisal Ibney; ZHANG, Jian; LIANG, Shuang; WANG, Xiaochang C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 473–474, p. 619–641, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.

MANSILLA, Héctor D.; YEBER, M. Cristina; FREER, Juanita; RODRÍGUEZ, Jaime; BAEZA, Jaime. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science and Technology**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 273–278, 1997. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00035-8.

MARTÍN, J.; CAMACHO-MU, D.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants: Removal and ecotoxicological impact of wastewater discharges and sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 240, p. 40–47, 2012.

MATTHEWS, Ralph W. Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 91, n. 12, p. 3328–3333, 1987. DOI: 10.1021/j100296a044.

MATTHEWS, W. Ralph; MCEVOY, R. Stephen. A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, [S. l.], v. 66, p. 355–366, 1992.

MEHROTRA, Kanheya; YABLONSKY, Gregory S.; RAY, Ajay K. Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems. **Chemosphere**, [S. l.], v. 60, n. 10, p. 1427–1436, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.074.

MENTER, F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. **AIAA Journal**, [S. l.], v. 32, n. 8, p. 1598–1605, 1994. DOI: 10.2514/3.12149.

MOULIJN, J. A.; LEEUWEN VAN, P. W. N. M.; SANTEN, R. A. Van. **Catalysis: An integrated Approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis**. Elsevier ed. [s.l.]: Elsevier, 1993. v. 79

MOZIA, Sylwia; TOMASZEWSKA, Maria; MORAWSKI, Antoni W. Decomposition of nonionic surfactant in a labyrinth flow photoreactor with immobilized TiO₂ bed. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 59, n. 3–4, p. 155–160, 2005. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.02.002.

OLLIS, David F.; PELIZZETTI, Ezio; SERPONE, Nick. Destruction of water

contaminants. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 25, n. 9, p. 1522–1529, 1991. DOI: 10.1021/es00021a001.

OULD-MAME, S. M.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ - kinetic studies. **International journal of photoenergy**, [S. l.], v. 2, p. 59–66, 2000.

PAREEK, Vishnu; ADESINA, Adesoji A. Light intensity distribution in a photocatalytic reactor using finite volume. **AIChE Journal**, [S. l.], v. 50, n. 6, p. 1273–1288, 2004. DOI: 10.1002/aic.10107.

PAREEK, Vishnu; CHONG, Siewhui; TADÉ, Moses; ADESINA, Adesoji A. Light intensity distribution in heterogenous photocatalytic reactors. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 3, p. 171–201, 2008. DOI: 10.1002/apj.

PARENT, Yves; BLAKE, Daniel; MAGRINI-BAIR, K. I. M.; LYONS, Carol; TURCHI, Craig; WATT, Andy; WOLFRUM, Edward; PRAIRIE, Michael. Solar photocatalytic processes for the purification of water: State of development and barriers to commercialization. **Solar Energy**, [S. l.], v. 56, n. 5, p. 429–437, 1996.

POULIOS, I.; AVRANAS, A.; REKLITI, E.; ZOUBOULIS, A. Photocatalytic oxidation of Auramine O in the presence of semiconducting oxides. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [S. l.], v. 75, p. 205–212, 2000. DOI: 10.1504/IJEP.2006.010872.

QI, Nana; ZHANG, Hu; JIN, Bo; ZHANG, Kai. CFD modelling of hydrodynamics and degradation kinetics in an annular slurry photocatalytic reactor for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 172, n. 1, p. 84–95, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.068. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.068>.

RAHN, Ronald O. Potassium iodite as chemical actinometer for 254 nm radiation: use of iodate as scavenger. **Photochem Photobiol**, [S. l.], v. 66, n. 4, p. 150–155, 1997. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1751-1097.1997.tb03172.x>.

RAITHBY, G. D.; CHUI, E. H. A finite-volume method for predicting a radiant heat transfer in enclosures with participating media. **Journal of Heat Transfer**, [S. l.], v. 112, n. 2, p. 415–423, 1990. DOI: 10.1115/1.2910394.

RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C. M. Development of a New Photocatalytic Reactor for Water Purification. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 40, p. 73–83, 1998.

RENADE, V. V. **Computational flow modeling for chemical reactor engineering**. [s.l.: s.n.]. DOI: 10.1299/jsmemag.68.559_1020.

ROACHE, P. J. Perspective: A Method for Uniform Reporting of Grid Refinement Studies. **Journal of Fluids Engineering**, [S. l.], v. 116, n. 3, p. 405–413, 1994. DOI: 10.1115/1.2910291.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, Oscar M.; PERALTA-HERNANDEZ, Juan Manuel; GOONETILLEKE, Ashantha; BANDALA, Erick R. Treatment technologies for emerging contaminants in water : A review. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 323, p. 361–380, 2017.

RUBEL, M. J.; DE TEMMERMAN, G.; COAD, J. P.; VINCE, J.; DRAKE, J. R.; LE GUERN, F.; MURARI, A.; PITTS, R. A.; WALKER, C. Mirror test for international thermonuclear experimental reactor at the JET tokamak: An overview of the program. **Review of Scientific Instruments**, [S. l.], v. 77, n. 6, 2006. DOI: 10.1063/1.2202915.

SAVUN-HEKIMOĞLU, Başak; INCE, Nilsun H. Decomposition of PPCPs by ultrasound-assisted advanced Fenton reaction: A case study with salicylic acid. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 39, n. October 2017, p. 243–249, 2017. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.048.

SHAN, Ang Ying; GHAZI, Tinia Idaty Mohd; RASHID, Suraya Abdul. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 389, n. 1–2, p. 1–8, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053.

SHARMA, L. R.; KALIA, Ramesh K. Hydrodynamic Voltammetry at the Tubular Graphite Electrode. Determination of Diffusion Coefficients of Aromatic Amino and Phenolic Compounds. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [S. l.], v. 22, n. 1, p. 39–41, 1977. DOI: 10.1021/je60072a021.

SOZZI, D. Angelo; TAGHIPOUR, Fariborz. Computational and experimental study of annular photo-reactor hydrodynamics. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, [S. l.], v. 27, n. 6, p. 1043–1053, 2006. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2006.01.006.

SPEZIALE, C. G.; SARKAR, S.; GATSKI, T. B. Modelling the Pressure–Strain Correlation of Turbulence: an Invariant Dynamical Systems Approach. **Journal of Fluid Mechanics**, [S. l.], v. 227, p. 245–272, 1991.

SURI, Rominder P. S.; LIU, Junbiao; HAND, David W.; CRITTENDEN, John C.; PERRAM, David L.; MULLINS, Michael E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, [S. l.], v. 65, n. 5, p. 665–673, 1993. DOI: 10.2175/wer.65.5.9.

SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert Law. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 39, n. 7, p. 333, 1962. DOI: 10.1021/ed039p333. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed039p333>.

TAGHIPOUR, Fariborz; MOHSENI, Madjid. CFD simulation of UV photocatalytic reactors for air treatment. **AIChE Journal**, [S. l.], v. 51, n. 11, p. 3039–3047, 2005. DOI: 10.1002/aic.10538.

TEODOSIU, Carmen; GILCA, Andreea-florina; BARJOVEANU, George; FIORE, Silvia. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment : A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018.

TERRES, Thomas A.; JOSS, Andriano; SIEGRIST, Hansruedi. Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal care Products in Wastewater Treatment. **Environmental science & Technology**, [S. l.], p. 393–399, 2004.

TOMINAGA, Yoshihide; STATHOPOULOS, Ted. Turbulent Schmidt numbers for CFD analysis with various types of flowfield. **Atmospheric Environment**, [S. l.], v. 41, n. 37, p. 8091–8099, 2007. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.06.054.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**, 1995.

VINCENT, Guillaume; SCHAER, Eric; MARQUAIRE, Paul-marie; ZAHRAA, Orfan. CFD modelling of an annular reactor , application to the photocatalytic degradation of acetone. [S. l.], v. 9, n. June 2009, p. 35–40, 2010. DOI: 10.1016/j.psep.2010.08.004.

WOLFSHTEIN, M. The velocity and temperature distribution in one-dimensional flow with turbulence augmentation and pressure gradient. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 301–318, 1969. DOI: 10.1016/0017-9310(69)90012-X.

WU, Chenxi; SPONGBERG, Alison L.; WITTER, Jason D.; FANG, Min; CZAJKOWSKI, Kevin P. Uptake of pharmaceutical and personal care products by soybean plants from soils applied with biosolids and irrigated with contaminated water. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 16, p. 6157–6161, 2010. DOI: 10.1021/es1011115.

YANG, Yi; OK, Yong Sik; KIM, Ki Hyun; E., Kwon Eilhann; TSANG, Yiu Fai. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 596–597, p. 303–320, 2017.

YUSUF, Ahmed; OLADIPO, Habeebllah; YILDIZ OZER, Lütfiye; GARLISI, Corrado; LODDO, Vittorio; ABU-ZAHRA, Mohammad R. M.; PALMISANO, Giovanni. Modelling of a recirculating photocatalytic microreactor implementing mesoporous N-TiO₂ modified with graphene. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 391, n. May 2019, p. 123574, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123574. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123574>.

ZHANG, Lianfeng; KANKI, Tatsuo; SANO, Noriaki; TOYODA, Atsushi. Development of TiO₂ photocatalyst reaction for water purification. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 31, n. 1, p. 105–110, 2003. DOI: 10.1016/S1383-5866(02)00157-0.

ZIVNA, Dana et al. Effect of salicylic acid on early life stages of common carp (*Cyprinus carpio*). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [S. l.], v. 40, p. 319–325, 2015.