



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO SURFACTANTE DODECIL
SULFATO DE SÓDIO A PARTIR DA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA
ACOPLADA À INJEÇÃO DE OXIGÊNIO GERADO IN LOCO POR
ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA INDUZIDA POR ENERGIA
SOLAR FOTOVOLTAICA**

Uberlândia – MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO SURFACTANTE DODECIL
SULFATO DE SÓDIO A PARTIR DA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA
ACOPLADA À INJEÇÃO DE OXIGÊNIO GERADO IN LOCO POR
ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA INDUZIDA POR ENERGIA
SOLAR FOTOVOLTAICA**

Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha

Dissertação de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

C972 2021	<p>Cunha, Paula Cordeiro Rodrigues da, 1989- Estudo da degradação do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio a partir da cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de oxigênio gerado in loco por eletrólise alcalina da água induzida por energia solar fotovoltaica [recurso eletrônico] / Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha. - 2021.</p> <p>Orientador: João Jorge Ribeiro Damasceno. Coorientador: Luiz Gustavo Martins Vieira. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.651 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Damasceno, João Jorge Ribeiro, 1957-, (Orient.). II. Vieira, Luiz Gustavo Martins, 1976-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p>CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 10/2021, PPGEQ				
Data:	15 de dezembro de 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:30
Matrícula do Discente:	11713EQU005				
Nome do Discente:	Paula Cordeiro Rodrigues da Cunha				
Título do Trabalho:	Estudo da degradação do surfactante dodecil sulfato de sódio a partir da cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de oxigênio gerado <i>in loco</i> por eletrólise alcalina da água induzida por energia solar fotovoltaica				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo de Concentradores Solares				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Júlio César de Souza Inácio Gonçalves - ICTE/UFTM; Geoffroy Roger Pointer Malpass - ICTE/UFTM; Ubirajara Coutinho Filho - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU; Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, coorientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 15/12/2021, às 16:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Geoffroy Roger Pointer Malpass, Usuário Externo**, em 15/12/2021, às 16:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ubirajara Coutinho Filho, Professor(a) do Magistério Superior**, em 15/12/2021, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **JULIO CESAR DE SOUZA INACIO GONCALVES, Usuário Externo**, em 16/12/2021, às 09:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/12/2021, às 07:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3258639** e o código CRC **7123C168**.

À minha família, com amor.

AGRADECIMENTOS

Quantos agradecimentos cabem nesta dissertação de doutorado! O caminho não foi fácil até aqui, mas inúmeras pessoas contribuíram para que o objetivo fosse cumprido.

Agradeço primeiramente a Deus por ter me concedido saúde e força ao longo da minha caminhada.

Ao amor da minha vida, Júlia! Filha, você foi a minha maior inspiração. Espero que no futuro, ao ler este trabalho, eu consiga despertar em você o desejo por um mundo melhor. Que com esta pequena iniciativa de tentar oferecer um meio ambiente menos poluído a você e a suas futuras gerações, você também se preocupe, sinta orgulho e contribua, de alguma forma, para este objetivo. Também peço que perdoe a mamãe pelas ausências em seu dia a dia. Mas sei que mais para frente, você compreenderá.

A minha família, pelo apoio incondicional. Em especial a minha mãe, por ter “segurado as pontas” com a Júlia. Sem seu apoio, não seria possível.

Ao meu marido Leonardo, pelo incentivo e paciência. Você também foi fundamental!

Aos meus orientadores Professores João Jorge Ribeiro Damasceno e Luiz Gustavo Martins Vieira, pela oportunidade, compreensão e dedicação.

Agradeço ao meu terceiro orientador neste projeto, Professor Júlio César de Souza Inácio Gonçalves. Não tenho palavras para agradecer o incentivo e a disponibilidade. O espaço cedido no laboratório para a realização dos experimentos, os equipamentos que foram cedidos para minha utilização, as inúmeras contribuições no projeto e todo apoio prestado foram fundamentais. Meu muito obrigada!

Agradeço também aos meus orientadores pelo suporte prestado durante a fase da minha vida que coincidiu com o doutorado: o nascimento da minha filha. Vocês sempre me proporcionaram tranquilidade durante esta etapa, o que foi fundamental para que conseguisse chegar até aqui.

Ao professor Geoffroy Roger Pointer Malpass, por permitir que utilizasse o laboratório sob sua coordenação. Muito grata pela confiança!

À professora Kássia Graciele dos Santos, por me auxiliar no planejamento experimental.

Ao colega Grégori Ullmann, pelo auxílio nas simulações numéricas realizadas no trabalho.

À empresa AGfa Materials (Bruxellas, Bélgica), pela doação das membranas Zirfon, fundamentais na construção da célula eletrolítica.

À empresa Algar Telecom pela doação da placa fotovoltaica utilizada no projeto.

Aos amigos da UFTM e da UFU, que contribuíram, cada qual a sua maneira. À Química e grande amiga Ana Cristina Ferreira, que me auxiliou nas análises de degradação.

Aos colegas de laboratório, que sempre se dispuseram a me auxiliar.

Aos demais amigos, pelo companheirismo e contribuições realizadas.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Surfactantes aniônicos, como o Dodecil Sulfato de Sódio (DSS), são prejudiciais aos seres humanos e aos ecossistemas. Métodos convencionais de remediação não fornecem uma solução definitiva para o tratamento de águas residuais contendo estes compostos. Dessa forma, foi proposto um tratamento de soluções com este contaminante através da cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de oxigênio produzido por eletrólise alcalina da água, induzida por energia fotovoltaica. Primeiramente, células eletrolíticas foram planejadas e construídas para produzir oxigênio a partir da eletrólise da água e energia solar. Os resultados mostraram que as maiores produções de oxigênio foram obtidas nas maiores correntes e nas maiores concentrações de eletrólito (KOH). A eficiência energética e a capacidade destas células conectadas em série foram investigadas. As configurações mais eficientes não foram as que produziram maiores quantidades de gás oxigênio, mas aquelas que produziram maior quantidade de oxigênio por unidade de energia consumida. O arranjo mais eficiente referiu-se a 5 células conectadas em série, com concentração de eletrólito de 7 mol/L e vazão de oxigênio de 175 mL/min . A vazão de 350 mL/min de gás foi obtida com uma configuração de 4 células conectadas em série, com concentração de 7 mol/L e corrente de $13,5\text{ A}$. Um planejamento composto central foi proposto para obter as melhores condições de pressão, pH e concentração de surfactante para o tratamento de cavitação hidrodinâmica. Altas taxas de degradação de DSS (maiores que 98%) foram obtidas em condições fortemente ácidas. O aumento da pressão também contribuiu positivamente para o aumento da remoção. A concentração de surfactante não se mostrou uma variável significativa. Os valores ótimos de pressão e pH obtidos foram $5,5\text{ bar}$ e $2,03$, respectivamente. Estas condições experimentais foram utilizadas no tratamento de cavitação hidrodinâmica acoplada a injeção de oxigênio. Duas vazões de oxigênio foram analisadas: 175 e 350 mL/min . A introdução da maior vazão de gás ao sistema aumentou a constante cinética da reação de $50,43 \cdot 10^{-3}$ para $71,45 \cdot 10^{-3}$. A remoção do contaminante foi 5% maior, quando se compara a degradação obtida apenas com cavitação. Entretanto, a injeção de 175 mL/min não resultou em aumento significativo na constante cinética da reação e, conseqüentemente, na degradação do surfactante. Os estudos indicam a existência de quantidade mínima de gás a ser adicionada para se obter degradações significativas. A análise da adição de oxigênio também foi realizada em condições não otimizadas, utilizando soluções com pH neutro. Ao final de 120 min de tratamento, a remoção de DSS com adição de 350 mL/min de oxigênio foi cerca de 7% maior, quando se compara a remoção obtida somente com cavitação hidrodinâmica.

Palavras-chave: surfactante, dodecil sulfato de sódio, eletrólise, energia solar, cavitação hidrodinâmica.

ABSTRACT

Anionic surfactants such as Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) are harmful to humans and ecosystems. Conventional remediation methods do not provide a definitive solution for treating wastewater containing these compounds. Thus, it was proposed to treat solutions of this contaminant through hydrodynamic cavitation coupled to oxygen injection by alkaline water electrolysis and solar energy. First, electrolytic cells were designed and built to produce oxygen from the electrolysis of water and solar energy. The results modified that the highest oxygen productions were obtained at the highest currents and the highest electrolyte (KOH) solutions. The energy efficiency and capacity of these cells connected in series were investigated. The most efficient configurations were not those that produced the greatest amounts of oxygen gas, but those that produced the greatest amount of oxygen per unit of energy consumed. The most efficient arrangement referred to 5 cells connected in series, with a concentration of 7 mol/L and an oxygen flow rate of 175 mL/min. The flow of 350 mL/min of gas was obtained with a configuration of 4 cells connected in series, with an electrolyte concentration of 7 mol/L and a current of 13.5 A. A central composite design was proposed to obtain the best conditions for pressure, pH and surfactant concentration for the treatment of hydrodynamic cavitation. High SDS degradation rates (greater than 98%) were transported in strongly acidic conditions. The increase in pressure also contributed positively to the increase in removal. Surfactant concentration is not shown to be a significant variable. The optimum values of pressure and pH obtained were 5.5 bar and 2.03, respectively. These experimental conditions were used in the treatment of hydrodynamic cavitation coupled with oxygen injection. Two oxygen flows were analyzed: 175 and 350 mL/min. The introduction of the highest gas flow into the system increased the reaction kinetic constant from $50.43 \cdot 10^{-3}$ to $71.45 \cdot 10^{-3}$. The removal of the contaminant was 5% higher, when comparing the degradation obtained only with cavitation. However, the injection of 175 mL/min did not result in a significant increase in the kinetic constant of the reaction and, consequently, in the degradation of the surfactant. Studies indicate the existence of a minimum amount of gas to be added to obtain significant degradations. The analysis of the addition of oxygen was also carried out under non-optimized conditions, using solutions with neutral pH. At the end of 120 min of treatment, the removal of SDS with the addition of 350 mL/min of oxygen was about 7% higher, when compared to the removal obtained only with hydrodynamic cavitation.

Keywords: surfactants, sodium dodecyl sulfate, electrolysis, solar energy, hydrodynamic cavitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema básico da eletrólise alcalina da água.	27
Figura 2.2 – Esquema de eletrolisadores com configuração monopolar e bipolar.	29
Figura 2.3 – Curva tensão-corrente de um eletrolisador.	30
Figura 2.4 – Diferentes tipos de cavitação.	34
Figura 2.5 – Distribuição de pressão, formação, expansão e colapso de microbolhas na cavitação hidrodinâmica.	36
Figura 2.6 – Principais efeitos da cavitação.	37
Figura 2.7 – Homogeneizador de alta pressão.	43
Figura 2.8 – Reator com configuração de placa de orifício.	45
Figura 2.9 – Tubulação com restrição para passagem de fluidos.	47
Figura 2.10–Representação esquemática dos surfactantes (A) catiônicos, (B) aniônicos, (C) anfóteros e (D) não iônicos.	49
Figura 2.11–Fórmula estrutural do Dodecil Sulfato de Sódio (DSS).	49
Figura 2.12–Representação esquemática da molécula Lauril Sulfato de Sódio em solução.	50
Figura 2.13–Possível mecanismo de degradação do DSS.	51
Figura 3.1 – Célula eletrolítica projetada com (1) ânodo; (2) cátodo e (3) diafragma para separação dos gases O_2 e H_2	53
Figura 3.2 – Formato do eletrodo utilizado no projeto da célula eletrolítica.	54
Figura 3.3 – Imagem de MEV do diafragma Zirfon utilizado no projeto da célula eletrolítica.	54
Figura 3.4 – Seção transversal do diafragma Zirfon obtida por MEV.	55
Figura 3.5 – Sistema para produção de oxigênio por energia solar.	56
Figura 3.6 – Curvas $I - V$ e $P_E - V$ para a placa utilizada no projeto em vários níveis de radiação.	56
Figura 3.7 – Ponto de máxima potência e o operação do módulo com controlador MPPT.	58
Figura 3.8 – Células conectadas em série com (1), (3), (5), (7) saídas de gás O_2 e (2), (4), (6) e (8) saídas de gás H_2	60
Figura 3.9 – Produção de gases H_2 e O_2	60
Figura 3.10–Representação esquemática e imagem real da unidade experimental para os testes de cavitação hidrodinâmica.	63
Figura 3.11–Geometria 2D criada para representação da placa de orifício e tubulação.	68
Figura 3.12–Malha tridimensional desenvolvida para a simulação do injetor Venturi.	69
Figura 4.1 – Corrente em função da concentração de eletrólito para as diferentes configu- rações de células.	73
Figura 4.2 – Vazão de O_2 em função da concentração de eletrólito para as diferentes configurações de células.	73

Figura 4.3 – Volume de O_2 produzido por unidade de energia (mL/J) em função da concentração de eletrólito para as diferentes configurações de células.	74
Figura 4.4 – Efeito da pressão na vazão volumétrica e no número de cavitação (C_V).	77
Figura 4.5 – Superfície de contorno obtida pela análise estatística realizada.	78
Figura 4.6 – Superfície de resposta para a degradação do surfactante DSS.	79
Figura 4.7 – Comportamento do pH em função do tempo nos processos de cavitação hidrodinâmica.	80
Figura 4.8 – Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS em diferentes pressões ($pH = 2,03$, Concentração DSS = $10\ mg/L$).	82
Figura 4.9 – Potência para cada componente do sistema solar - Experimentos (1), (2) e (3).	85
Figura 4.10–Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS para as diferentes vazões de oxigênio adicionadas ao sistema de cavitação hidrodinâmica – $pH\ 2,03$	86
Figura 4.11–Efeito da adição de O_2 na extensão da degradação – $pH\ 2,03$	87
Figura 4.12–Potência para cada componente do sistema solar - Experimentos (1), (2) e (3).	88
Figura 4.13–Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS, com e sem adição de oxigênio – $pH\ 7$	89
Figura 4.14–Efeito da adição de O_2 na extensão da degradação – $pH\ 7$	90
Figura 4.15–Contornos de velocidade.	91
Figura 4.16–Contornos de pressão total.	92
Figura 4.17–Contornos de fração volumétrica de vapor de água.	93
Figura 4.18–Contorno de velocidade no plano xy do injetor Venturi.	94
Figura 4.19–Contorno de pressão total no plano xy do injetor Venturi.	94
Figura 4.20–Contorno de fração volumétrica de oxigênio no plano xy do injetor Venturi.	95
Figura 4.21–Contorno de intensidade de turbulência no plano xy do injetor Venturi.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Especificações de eletrolisadores alcalinos, PEM e SOEC.	25
Tabela 2.2 – Visão geral de trabalhos realizados para tratamento de efluentes utilizando cavitação hidrodinâmica (HC).	39
Tabela 3.1 – Informações elétricas do módulo fotovoltaico.	55
Tabela 3.2 – Matriz do planejamento composto central (PCC) com três réplicas no ponto central.	66
Tabela 4.1 – Comparação de correntes elétricas, potência elétrica e resistência elétrica para os diafragmas constituídos de acrílico e Zirfon durante o processo de eletrólise alcalina da água.	71
Tabela 4.2 – Medidas de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de O_2 , potência e volume de oxigênio produzido por unidade de energia para configurações de 5, 4, 3 e 2 células conectadas em série.	72
Tabela 4.3 – Média das vazões volumétricas (Q_V), velocidades do fluido na constricção (v_0) e número de cavitação (C_V) para as diferentes pressões (P).	76
Tabela 4.4 – Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) com os resultados obtidos.	77
Tabela 4.5 – Efeito da pressão na constante da reação de degradação ($pH = 2,03$, Concen- tração DSS = 10 mg/L).	82
Tabela 4.6 – Valores otimizados para a pressão e pH na degradação por cavitação hidrodi- nâmica do DSS.	82
Tabela 4.7 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – $pH\ 2,03$	84
Tabela 4.8 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – $pH\ 2,03$	86
Tabela 4.9 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – $pH\ 7$	89
Tabela 4.10–Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – $pH\ 7$	90
Tabela 4.11–Resultados experimentais e simulados para queda de pressão ($-\Delta P$) e velo- cidade na constricção (v_0).	91

NOMECLATURA

A	Absorbância
C	Concentração de Dodecil Sulfato de Sódio [$mg \cdot L^{-1}$]
C_0	Concentração inicial de Dodecil Sulfato de Sódio [$mg \cdot L^{-1}$]
C_f	Concentração final de Dodecil Sulfato de Sódio [$mg \cdot L^{-1}$]
C_t	Concentração de Dodecil Sulfato de Sódio no tempo t [$mg \cdot L^{-1}$]
C_V	Número de cavitação
D	Porcentagem de degradação do Dodecil Sulfato de Sódio [%]
E^0	Potencial de eletrodo padrão [V]
E_{eletrodo}	Sobrepotencial de ativação [V]
$E_{\text{ôhmico}}$	Sobrepotencial ôhmico [V]
f	Constante de Faraday [$C \cdot mol^{-1}$]
ΔG	Energia Livre de Gibbs [$kJ \cdot g mol^{-1}$]
ΔG^0	Energia Livre de Gibbs padrão [$kJ \cdot g mol^{-1}$]
ΔH	Variação da entalpia [$kJ \cdot g mol^{-1}$]
I	Corrente elétrica [A]
q	Volume de gás oxigênio por unidade de energia [$mL \cdot J^{-1}$]
Q_V	Vazão volumétrica de solução do contaminante [$L \cdot h^{-1}$]
Q_{O_2}	Vazão de gás oxigênio [$mL \cdot min^{-1}$]
P_E	Potência elétrica [W]
P	Pressão de entrada [bar]
P_V	Pressão de vapor saturado [Pa]
P_0	Pressão à montante da placa de orifício [Pa]
P_2	Pressão à jusante da placa de orifício [Pa]
R	Resistência elétrica [Ω]

R_1	Resistência elétrica dos fios e ligações no ânodo [Ω]
$R_{\text{bolhas, } O_2}$	Resistência devido à cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio [Ω]
R_{ions}	Resistência do eletrólito [Ω]
R_{membrana}	Resistência da membrana [Ω]
$R_{\text{bolhas, } H_2}$	Resistência devido à cobertura parcial do cátodo pelas bolhas de hidrogênio [Ω]
R'_1	Resistência elétrica dos fios e ligações no cátodo [Ω]
ΔS	Variação de entropia [$kJ \cdot gmol^{-1} \cdot K^{-1}$]
T	Temperatura absoluta [K]
t	Tempo [s]
v_0	Velocidade no orifício da placa [$m \cdot s^{-1}$]
v_2	Velocidade média de escoamento [$m \cdot s^{-1}$]
V	Tensão elétrica [V]
V_L	Volume de líquido [mL]

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas TécnicasAU – Unidades de Absorbância
DSS	Dodecil Sulfato de Sódio
HC	Cavitação hidrodinâmica (<i>Hydrodynamic Cavitation</i>)
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
MPPT	Rastreamento de ponto de potência máxima (<i>Maximum Power Point Tracking</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma brasileira
PCC	Planejamento Composto Central
PEM	Membrana de troca de prótons (<i>Polymer Electrolyte Membrane</i>)
PMP	Ponto de máxima potência
POA	Processos oxidativos avançados
PRESTO	<i>PREssure STaggering Option</i>
SIMPLE	Método semi implícito para equações relacionadas a pressão (<i>Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations</i>)
SOEC	Eletrólise com membrana de óxido sólidos (<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i>)
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

η_a	Sobrepotencial de ativação do ânodo [V]
η_c	Sobrepotencial de ativação do Cátodo [V]
ρ	Densidade do líquido [kg/m^3]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	ELETRÓLISE DA ÁGUA	24
2.1.1	Eletrólise alcalina	26
2.1.1.1	Considerações termodinâmicas	28
2.1.1.2	Parâmetros do Eletrolisador	32
2.2	CAVITAÇÃO	33
2.2.1	Cavitação Hidrodinâmica	35
2.2.2	Cavitação Hidrodinâmica na degradação de efluentes	38
2.2.3	Cavitação hidrodinâmica acoplada a adição de oxigênio	40
2.2.4	Reatores de cavitação hidrodinâmica	42
2.2.4.1	Homogeneizador de alta pressão	42
2.2.4.2	Homogeneizador de alta velocidade	43
2.2.4.3	Reatores com configurações de placas de orifício	44
2.2.5	Parâmetros nos reatores de cavitação	45
2.2.6	Número de cavitação	46
2.3	SURFACTANTE	48
3	METODOLOGIA	52
3.1	CONSTRUÇÃO DA CÉLULA ELETROLÍTICA	52
3.2	PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA UTILIZANDO ENERGIA SOLAR	55
3.3	EFICIÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE CÉLULAS ELETROLÍTICAS CONECTADAS EM SÉRIE	59
3.4	DEGRADAÇÃO DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO UTILIZANDO CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	61
3.4.1	Levantamento da curva de calibração para análise da concentração de DSS	61
3.4.2	Montagem do sistema de cavitação hidrodinâmica	62
3.4.3	Determinação do número de cavitação	64
3.4.4	Planejamento Composto Central para determinação dos efeitos relevan- tes no processo de cavitação	64
3.5	CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA COM A INJEÇÃO DE OXIGÊNIO PARA A DEGRADAÇÃO DE DODECIL SULFATO DE SÓDIO (DSS)	67
3.6	ANÁLISE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL	67

3.6.1	Placa de Orifício	67
3.6.1.1	Geometria e Malha Computacional	67
3.6.1.2	Condições de Contorno e Simulação	68
3.6.2	Injetor Venturi	69
3.6.2.1	Geometria e Malha Computacional	69
3.6.2.2	Condições de Contorno e Simulação	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	COMPARAÇÃO DO MATERIAL DO DIAFRAGMA	71
4.2	EFICIÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE CÉLULAS ELETROLÍTICAS CONECTADAS EM SÉRIE	71
4.3	DEGRADAÇÃO DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO UTILIZANDO CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	75
4.3.1	Determinação do número de cavitação	75
4.3.2	Planejamento Composto Central para determinação dos parâmetros óti- mos de cavitação hidrodinâmica	76
4.3.3	Cavitação hidrodinâmica com a injeção de oxigênio para a degradação de Dodecil Sulfato de Sódio (DSS)	83
4.3.4	Cavitação hidrodinâmica com a injeção de oxigênio para a degradação de DSS – Experimentos com pH 7	87
4.4	ANÁLISE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL	90
4.4.1	Placa de orifício	90
4.4.2	Injetor Venturi	93
5	CONCLUSÃO	96
	REFERÊNCIAS	98
	APÊNDICE I – DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO	105
	APÊNDICE II – TUBO VENTURI PARA INJEÇÃO DE OXIGÊNIO	107
	APÊNDICE III – MÉTODOS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES NU- MÉRICAS	108
	APÊNDICE IV – MODELO DE CAVITAÇÃO DE ZWART-GERBER- BELARMI	109
	APÊNDICE V – DADOS EXPERIMENTAIS PARA CÁLCULO DE NÚMERO DE CAVITAÇÃO (C_V)	111

APÊNDICE VI – DADOS EXPERIMENTAIS NOS ENSAIOS COM ADI- ÇÃO DE OXIGÊNIO PARA CÁLCULO DE POTÊN- CIAS DOS COMPONENTES SOLARES	112
APÊNDICE VII–DADOS EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DA CONSTANTE DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO - PH 2	115
APÊNDICE VIII–DADOS EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DA CONSTANTE DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO - PH 7	118

1 INTRODUÇÃO

Surfactantes ou agentes tensoativos, como são comumente chamados, são amplamente utilizados em muitas áreas da ciência e da tecnologia devido às suas características físico-químicas favoráveis, entre elas a capacidade de minimizar a tensão superficial do meio e de solubilizar compostos insolúveis em água. Entre os surfactantes aniônicos, o Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) é o representante mais comum, sendo utilizado em detergentes comerciais, sabonetes, shampoos, géis de banho, como também em vários setores industriais (NGUYEN *et al.*, 2016). Entretanto, após a utilização, seus resíduos são despejados diretamente nas estações de tratamento de esgoto ou nos corpos de água superficiais. Esses compostos são responsáveis por causar enormes mudanças ecológicas ao longo prazo e problemas de saúde humana quando descartados no meio ambiente (MONDAL *et al.*, 2019). Vários estudos têm relatado a toxicidade e os efeitos prejudiciais do DSS em animais aquáticos, como peixes e bactérias (MONDAL *et al.*, 2019; CHUKWU; ODUNZEH, 2006). Assim, a remoção deste surfactante é fundamental para manutenção da qualidade da água.

Surfactantes são tratados principalmente por processos biológicos. No entanto, a aplicação desta forma de tratamento pode ser problemática devido à sua baixa biodegradabilidade (ABOULHASSAN *et al.*, 2006; MIRBAHOUSH *et al.*, 2019; SAHA *et al.*, 2020). Métodos de tratamentos físico-químicos, como a floculação e a adsorção, também são utilizados (MONDAL *et al.*, 2019). Entretanto, esses processos aumentam a demanda por mais aditivos químicos, o que, como resultado, aumenta a produção de lodo (KIM; PARK, 2021).

Por outro lado, a remoção de contaminantes pode ser alcançada de forma eficiente pela aplicação de processos oxidativos avançados (POA) (PATIL *et al.*, 2020). A maioria dos POA é baseada na geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$) no meio. Esses radicais livres são espécies altamente reativas, capazes de degradar com sucesso a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos (MÉNDEZ-DÍAZ *et al.*, 2010). Dentre os processos oxidativos avançados, a cavitação hidrodinâmica (HC), tem sido implementada com sucesso por muitos pesquisadores para a degradação de vários poluentes orgânicos presentes na água (BRAEUTIGAM *et al.*, 2012; PATIL *et al.*, 2014; RAUT-JADHAV *et al.*, 2016; GOGATE; PATIL, 2015; RAJORIYA *et al.*, 2017; MUKHERJEE *et al.*, 2020).

A cavitação é um fenômeno de geração, crescimento e consequente colapso de cavidades, liberando grandes magnitudes de energia com geração de radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila. Na cavitação hidrodinâmica, o fenômeno é produzido por variações de pressão, que podem ser obtidas através de mudanças na geometria do sistema, como a passagem do fluxo de líquido por tubos Venturi e placas de orifício (PATIL *et al.*, 2014). É um processo que não produz carga secundária durante o tratamento, devido à alta capacidade oxidativa. Além disso, esta técnica possui baixos custos de operação, é energeticamente eficiente

na degradação de poluentes orgânicos, como também apresenta viabilidade para escala em nível industrial (RAJORIYA *et al.*, 2017).

Para o caso do tratamento de águas residuais, tem sido observado que a combinação da cavitação hidrodinâmica com outros agentes oxidantes intensifica a capacidade de degradação dos contaminantes, de modo que a eficiência do processo combinado é tipicamente maior do que o tratamento individual (THANEKAR; GOGATE, 2018). A utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio e reagente Fenton é comumente acoplada aos tratamentos de cavitação hidrodinâmica.

Recentemente, foram observados efeitos positivos com a introdução de gás oxigênio aos processos de cavitação hidrodinâmica (RAJORIYA *et al.*, 2017; RAJORIYA *et al.*, 2018; JOSHI; GOGATE, 2019). Devido à presença de oxigênio no ar, também foram realizados estudos com a introdução de ar atmosférico no sistema de cavitação (RAJORIYA *et al.*, 2017; RAJORIYA *et al.*, 2018; JOSHI; GOGATE, 2019; THANEKAR *et al.*, 2021). Entretanto, foi concluído que a injeção de oxigênio puro é muito mais benéfica do que a injeção de ar atmosférico quando utilizados em combinação com a cavitação hidrodinâmica (RAJORIYA *et al.*, 2017; RAJORIYA *et al.*, 2018; JOSHI; GOGATE, 2019).

O oxigênio, por sua vez, pode ser produzido de forma simples, eficiente e com baixo custo, através da eletrólise alcalina da água. Neste processo, os gases hidrogênio e oxigênio são gerados pela aplicação de uma corrente elétrica que promove a dissociação da molécula de água por meio de reações de oxirredução. A eletrólise da água combinada com fontes de energias renováveis, como a solar fotovoltaica, é uma forma limpa e sustentável de produção de oxigênio (ZENG; ZHANG, 2010). Além disso, a abundância da energia solar no país contribui para a viabilidade dessa forma de produção de gás oxigênio.

Nesse contexto, buscou-se investigar a degradação do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio pelo processo de cavitação hidrodinâmica acoplado à injeção de gás oxigênio produzido pela eletrólise alcalina da água através de energia solar.

A partir deste objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- projetar e construir as células eletrolíticas para produção de gás oxigênio;
- planejar a unidade experimental para produção de gás oxigênio a partir de energia solar;
- determinar as vazões e as melhores condições de produção do gás;
- planejar o sistema de cavitação hidrodinâmica para tratamento do surfactante e adequá-lo para injeção de gás oxigênio;
- determinar as melhores condições de pressão, pH e concentração para degradação do DSS pelo sistema de cavitação e aplicá-las nos experimentos com a introdução de oxigênio;
- analisar o efeito da adição do oxigênio no processo de cavitação hidrodinâmica e, consequentemente, no tratamento do efluente estudado.

- realizar a análise fluidodinâmica computacional do processo de cavitação e verificar o comportamento da adição de gás oxigênio ao sistema;

A fim de atingir os objetivos propostos, no Capítulo 2 desta Tese, realizou-se uma revisão teórica acerca das principais características da eletrólise alcalina da água, do processo de cavitação e do poluente em estudo. Também, procurou-se neste capítulo, realizar um levantamento bibliográfico a respeito dos processos de cavitação acoplados à introdução de oxigênio.

A descrição da unidade experimental planejada, é apresentada no Capítulo 3 (Metodologia). Neste capítulo, também são descritas todas as etapas e métodos utilizados para a determinação da capacidade e eficiência da célula eletrolítica, como também para a avaliação da influência do oxigênio no tratamento das soluções de DSS.

No Capítulo 4 (Resultados e Discussões) são apresentados os principais resultados observados para as etapas planejadas. Por fim, no Capítulo 5 (Conclusões e Sugestões) são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETRÓLISE DA ÁGUA

A tecnologia de eletrólise da água é utilizada por cerca de 100 anos (WANG *et al.*, 2014). Entre 1920 e 1930, um grande número de usinas de 100 MW foram construídas no Canadá, Noruega e em outros países, principalmente para produção de amônia usando hidroeletricidade. Por volta da Segunda Guerra Mundial, o desenvolvimento de técnicas de eletrólise praticamente parou, em decorrência da disponibilidade maciça de hidrocarbonetos de baixo custo, permitindo uma alternativa à produção de hidrogênio por eletrólise. Somente a partir da década de 70, o interesse reapareceu como consequência da crise do petróleo e da crescente preocupação com o meio ambiente (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

A eletrólise da água é uma reação eletroquímica, cuja realização não necessita de equipamento (ou unidade experimental) com partes móveis, tornando-se uma das formas mais simples de se produzir hidrogênio e oxigênio. A decomposição eletroquímica da água nas suas duas partes constituintes (H_2 e O_2) é eficaz, limpa e apresenta capacidade de produzir hidrogênio e oxigênio ultrapuros (RAJESHWAR *et al.*, 2008).

A eletrólise da água ocorre quando uma corrente elétrica contínua é passada entre dois eletrodos imersos em água, separados por uma solução aquosa condutora ou por um eletrólito sólido, os quais são os responsáveis pelo transporte de íons. O ânodo é o eletrodo em que ocorre a oxidação, onde os elétrons são doados da solução eletrolítica para o circuito elétrico. Por sua vez, o cátodo é o eletrodo em que ocorre a redução, onde os elétrons são transferidos do circuito elétrico para a solução eletrolítica. Em se tratando da eletrólise alcalina da água, o ânodo (polo positivo) é o eletrodo em que o gás oxigênio é formado e no cátodo (polo negativo) onde se forma o gás hidrogênio.

O hidrogênio e o oxigênio gerados a partir da eletrólise são arrefecidos, purificados, comprimidos e armazenados. Em muitas instalações industriais, o oxigênio não é armazenado, em vez disso, é diretamente descartado para a atmosfera. A água que abastece o eletrolisador é previamente tratada para evitar a deposição mineral e reações eletroquímicas indesejáveis nas células (BHANDARI *et al.*, 2014).

Embora eletrolisadores tenham sido usados ao longo de décadas, existe ainda uma necessidade de melhorá-los em muitos aspectos, como redução de custos de produção, distribuição e instalação, melhorias de eficiência, operação em perfis de fornecimento de eletricidade variáveis, aumento da temperatura e pressão de funcionamento etc. (BHANDARI *et al.*, 2014). Pesquisas e inovações vêm sendo desenvolvidas para identificar e atuar nas lacunas de melhorias, uma vez que o processo tem custos significativamente mais elevados do que a produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis (ZOUHRI; LEE, 2016).

Várias tecnologias estão disponíveis para produzir hidrogênio e oxigênio por meio de eletrólise da água, sendo as mais comuns a eletrólise alcalina, de membrana de troca de prótons (PEM) e óxidos sólidos (SOEC) (BHANDARI *et al.*, 2014). Em cada um desses processos, diferentes eletrólitos transportam três espécies iônicas distintas: eletrólitos alcalinos líquidos transportam íons hidróxido (OH^-), membranas poliméricas de troca de prótons são responsáveis pelo transporte de prótons H^+ e, membranas cerâmicas de óxido sólido conduzem íons oxigênio (O^{2-}) (KARAGÖZ *et al.*, 2015). As especificações de eletrolisadores alcalinos, poliméricos e de óxido sólido são listadas na Tabela 2.1

Tabela 2.1 – Especificações de eletrolisadores alcalinos, PEM e SOEC.

Especificação	Unidade	Alcalinos	PEM	SOEC
Temperatura da célula	$^{\circ}C$	60–80	50–80	900–1000
Pressão da célula	bar	< 30	< 30	< 30
Densidade de corrente	A/cm^2	0,2–0,4	0,6–2,0	0,3–1,0
Voltagem da célula	V	1,80–2,40	1,80–2,20	0,95–1,30
Densidade Energética	W/cm^2	< 1,0	< 4,4	–
Eficiência voltaica	%	62–82	67–82	81–86
Consumo de energia específica	kWh/Nm^3	4,5–7,0	4,5–7,5	2,5–3,5
Produção de hidrogênio	Nm^3/h	760	30	–
Tempo de duração da eletrólise	h	90000	20000	40000
Tempo de vida da célula	a	20–30	10–20	–

Fonte: (BHANDARI *et al.*, 2014).

A membrana de polímero utilizada na eletrólise PEM possui pequena espessura (20–300 μm de espessura) e fornece alta condutividade de prótons, baixa passagem de gás, sistema compacto e operação a alta pressão (CARMO *et al.*, 2013). Assim como ocorre nas células a combustível PEM, a membrana mais comumente utilizada para a eletrólise da água é de Nafion (marca comercial da DuPont) (URSUA *et al.*, 2012).

Os eletrolisadores PEM estão disponíveis comercialmente para aplicações de produção de baixa escala. A pureza dos gases é tipicamente superior a 99,99% em volume (em alguns casos até 99,999% em volume), sem a necessidade de um equipamento de purificação auxiliar (URSUA *et al.*, 2012). Operam a uma temperatura de cerca de $80^{\circ}C$, a pressões de 15 bar e apresentam capacidades de produção de 0,06 a 30 Nm^3/h . A demanda de energia específica é tipicamente na gama de 6 a 8 kWh/Nm^3 , mas também pode ser inferior em sistemas de grande escala com uma taxa de produção superior a 10 Nm^3/h . A eficiência destes sistemas está entre 67 e 82% (BHANDARI *et al.*, 2014).

Os eletrolisadores PEM possuem alguns inconvenientes. O principal problema é o alto custo de investimento associado com as membranas e eletrodos à base de metais nobres. A capacidade de produção também precisa ser aumentada para sua ampla comercialização (URSUA

et al., 2012).

O sistema de eletrólise com óxidos sólidos (SOEC) surgiu com o objetivo de reduzir a demanda de energia e, dessa forma, os custos operacionais. Teoricamente, até 40% da energia necessária para a produção de gases podem ser fornecidos na forma de calor a uma temperatura de 1000°C, reduzindo, desse modo, a necessidade de eletricidade em até 25%. Eletrolisadores SOEC possuem eficiência entre 81 e 86%, mais elevada do que os eletrolisadores alcalinos e PEM (BHANDARI *et al.*, 2014).

A tecnologia SOEC tem um enorme potencial para a produção em massa de gases hidrogênio e oxigênio. Entretanto, questões relacionadas com a durabilidade dos materiais cerâmicos em altas temperaturas e a operação em longo prazo precisam ser resolvidas (CARMO *et al.*, 2013).

A eletrólise alcalina da água é amplamente utilizada em aplicações industriais, havendo um grande número de unidades construídas em funcionamento, enquanto a eletrólise da água PEMs e de óxidos sólidos ainda têm aplicação limitada (ZOUHRI; LEE, 2016).

2.1.1 Eletrólise alcalina

Desde que o fenômeno da eletrólise foi descoberto em 1789 por Jan Rudolph Deiman e Adriaan Paets van Troostwijk, a eletrólise alcalina tornou-se uma tecnologia usual para produção de hidrogênio e constitui a tecnologia eletrolítica mais antiga em nível comercial em todo o mundo (URSUA *et al.*, 2012; CARMO *et al.*, 2013).

O princípio de funcionamento de uma célula de eletrólise alcalina de água é ilustrado na Figura 2.1. A célula consiste em dois eletrodos separados por um diafragma que possui a função de impedir a mistura dos gases produzidos na eletrólise. O diafragma é utilizado por razões de eficiência e segurança. O conjunto é imerso em um eletrólito alcalino líquido, geralmente uma solução aquosa altamente concentrada de hidróxido de potássio (6 – 8 mol/L) (HAMANN *et al.*, 2007). Este eletrólito é utilizado no processo devido, principalmente, a sua elevada condutividade e à notável resistência à corrosão do aço inoxidável em soluções cáusticas nestas concentrações (WENDT; KREYSA, 1999). Outros possíveis eletrólitos, tais como soluções de hidróxido de sódio e cloreto de sódio são menos utilizados (URSUA *et al.*, 2012).

De acordo com a Figura 2.1, o gás hidrogênio evolui a partir do cátodo, onde a água é reduzida de acordo com a Equação 2.1, produzindo ânions hidroxila (OH^-), que circulam através do diafragma para o ânodo dentro do campo elétrico criado pela fonte externa de energia. Os ânions hidroxila, por sua vez, recombina-se na superfície do ânodo produzindo oxigênio e liberando elétrons que fecham o circuito elétrico (Equação 2.5).

Em meio alcalino, o desprendimento catódico de hidrogênio pode ser descrito pela reação:

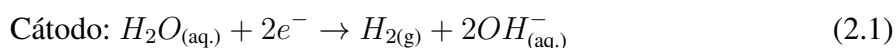


Figura 2.1 – Esquema básico da eletrólise alcalina da água.

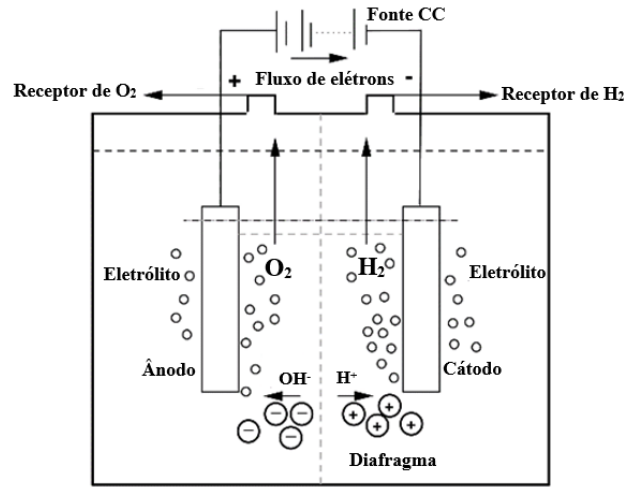
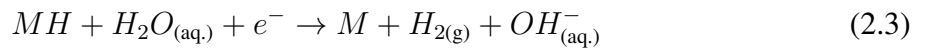


Figura adaptada de Zeng e Zhang (2010).

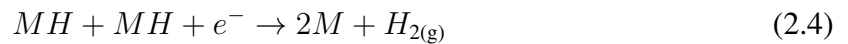
De acordo com Ticianelli e Gonzalez (2005), esta reação pode ser desmembrada em um mecanismo formado por uma etapa inicial denominada de reação de descarga ou reação de Volmer, na qual as moléculas de água são descarregadas sobre sítios livres da superfície eletródica, formando átomos de hidrogênio adsorvido:



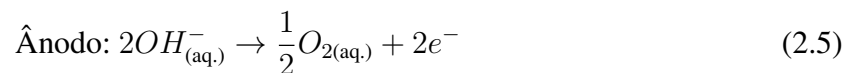
Em que M representa o material eletródico. Após esta etapa de descarga, duas etapas de dessorção são possíveis dependendo do material do eletrodo. Em alguns casos ocorre uma reação eletroquímica conhecida como reação átomo-íons, na qual moléculas de água são descarregadas sobre os átomos de hidrogênio adsorvidos.



Em outros materiais ocorre a dessorção química do hidrogênio atômico formado na Equação 2.2, denominada de reação de recombinação ou reação de Tafel:



Já a reação de desprendimento de oxigênio em meio alcalino ocorre segundo a reação total:



Para esta reação, existem cerca de 15 mecanismos propostos, cada um válido para um determinado material e sob determinadas condições experimentais (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Os eletrolisadores alcalinos comerciais operam com densidades de corrente entre 200 e 400 mA/cm^2 . As temperaturas normais de funcionamento variam de 60 a 80°C. Em relação à pressão, existem modelos que operam à pressão atmosférica, ao passo que outros podem atingir até 448 bar. No entanto, a pressão máxima de eletrólise é próxima a 30 bar (URSUA *et al.*, 2012; BHANDARI *et al.*, 2014).

A capacidade de produção é muito elevada (500 a 760 Nm^3/h), o que torna este tipo de eletrolisador adequado para a produção de hidrogênio em larga escala. Os níveis de pureza de hidrogênio e oxigênio podem chegar a 99,9 e 99,7%, respectivamente, sem equipamento de purificação auxiliar (URSUA *et al.*, 2012).

O tempo de vida de um eletrolisador alcalino pode chegar a 30 anos, apesar de uma revisão geral ser necessária entre 7 e 15 anos, para trocar ou reativar os eletrodos e para substituir os diafragmas (BHANDARI *et al.*, 2014).

Eletrolisadores alcalinos podem ser configurados como projetos unipolares ou bipolares. De acordo com Ticianelli e Gonzalez (2005), na configuração unipolar (Figura 2.2a) cada eletrodo tem a mesma polaridade em ambas as superfícies e executa um único processo eletródico: a reação de desprendimento de hidrogênio no cátodo ou a reação de desprendimento de oxigênio no ânodo. Uma célula contém determinado número de eletrodos, sendo que os de mesma polaridade são conectados em paralelo. Para Rajeshwar *et al.* (2008), a vantagem da configuração unipolar é que a mesma requer relativamente poucos componentes e é extremamente simples de fabricar e reparar, uma vez que as células individuais podem ser colocadas *offline* enquanto as demais permanecem produtivas. A desvantagem é que geralmente opera a densidades de corrente e temperatura inferiores.

Os eletrolisadores de configuração bipolar (Figura 2.2b) consistem em um arranjo compacto de muitos eletrodos que, de um lado funcionam como cátodos e de outro como ânodos. Cada eletrodo é isolado eletricamente de seu vizinho, e um par sucessivo juntamente com um diafragma de separação formam uma célula unitária (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). As células são conectadas em série e resultam em tensões mais elevadas. As vantagens da concepção bipolar são as maiores densidades de corrente e a capacidade de produzir gás a maiores pressões. A desvantagem é que não pode ser reparada sem manutenção de todo o equipamento (RAJESHWAR *et al.*, 2008).

2.1.1.1 Considerações termodinâmicas

Os processos que ocorrem em uma célula eletrolítica podem ser descritos de acordo com os fundamentos da termodinâmica. Quando uma célula eletrolítica opera em condições de temperatura e pressão constantes, a energia necessária para a reação de eletrólise de água é determinada pela variação de entalpia do processo (ΔH). Para a reação ocorrer, uma parte da energia deve ser elétrica. Esta parte corresponde à variação da energia livre de Gibbs (ΔG). A outra parcela corresponde à energia térmica que equivale ao produto da temperatura do processo

Figura 2.2 – Esquema de eletrolisadores com configuração (a) monopolar e (b) bipolar.

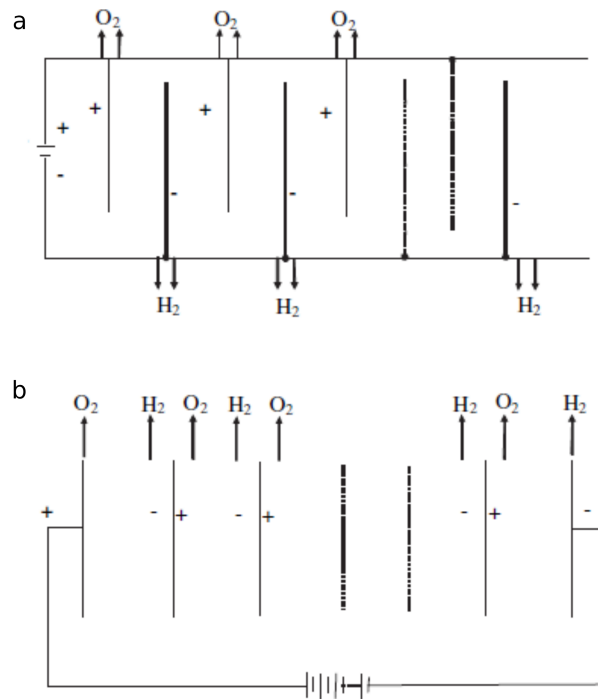


Figura adaptada de Zeng e Zhang (2010).

pela variação de entropia (ΔS). A expressão a seguir apresenta a relação entre essas grandezas termodinâmicas:

$$\Delta G = \Delta H - Q = \Delta H - T\Delta S \quad (2.6)$$

Conforme descrito por Rajeshwar *et al.* (2008), a voltagem reversível, isto é, a tensão mínima necessária para eletrólise ocorrer, é determinada pela variação da energia livre de Gibbs entre os produtos e reagentes, calculada conforme descrito abaixo:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zf} \quad (2.7)$$

Em que E^0 representa a tensão reversível mínima de uma célula, também denominada de tensão de equilíbrio, z é o número de elétrons participantes da reação e f é a constante de Faraday.

A tensão reversível da reação global da eletrólise da água, E^0 (25°C), é de 1,23 V e a variação de energia livre de Gibbs da reação é +237,2 kJ/mol, que corresponde a quantidade mínima de energia elétrica necessária. Por conseguinte, a eletrólise da água é termodinamicamente desfavorável à temperatura ambiente, e pode ocorrer apenas quando energia elétrica é fornecida de forma suficiente (ZENG; ZHANG, 2010). De acordo com Ursua *et al.* (2012), o consumo de energia do processo de eletrólise depende da temperatura e pressão, uma vez que mudanças nestes parâmetros influenciam a tensão reversível (E^0). No entanto, nenhuma reação de desprendimento de hidrogênio e oxigênio ocorre até que voltagens de 1,65 – 1,70 V sejam

fornecidas. As células eletrolíticas industriais são operadas com tensões de 1,8 a 2,6 V. Estes valores são muito mais elevados do que o potencial de equilíbrio de 1,23 V. Isto ocorre porque, quando a tensão de decomposição teórica é aplicada, a eletrólise da água é cineticamente reversível. Reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio dificilmente apresentam estabilidade. A fim de aumentar a taxa da eletrólise da água, sobrepotenciais são indispensáveis para superar a barreira de energia (WANG *et al.*, 2014).

O termo “sobrepotencial” refere-se ao potencial acima da tensão de célula de equilíbrio (E^0) necessário ao progresso da reação de eletrólise. De acordo com Ticianelli e Gonzalez (2005), a voltagem da célula de um eletrolisador em funcionamento é a soma do potencial reversível da dupla H_2/O_2 com duas outras contribuições: os sobrepotenciais de ativação (E_{eletrodo}) e o sobrepotencial de queda ôhmica ($E_{\text{ôhmico}}$), conforme Equação 2.8. Na Figura 2.3 são ilustrados estes componentes e suas dependências com a densidade de corrente.

$$E_{\text{célula}} = E^0 + E_{\text{eletrodo}} + E_{\text{ôhmico}} \quad (2.8)$$

Figura 2.3 – Curva voltagem-corrente de um eletrolisador.

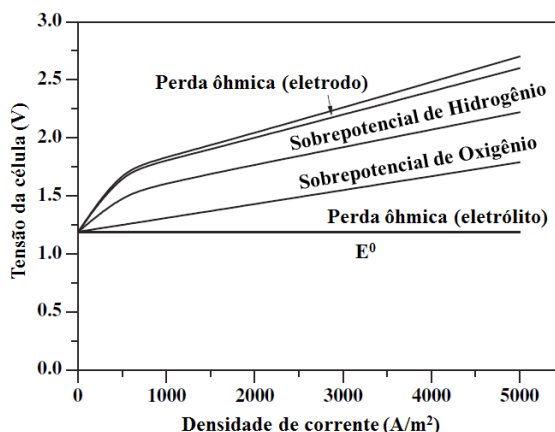


Figura adaptada de Zeng e Zhang (2010).

Ambos os sobrepotenciais aumentam com a densidade de corrente (corrente por unidade de área de seção transversal do eletrodo) e podem ser considerados como causas da ineficiência na eletrólise, em que a energia elétrica é degradada em calor, o que deve ser levado em conta qualquer consideração do equilíbrio de energia (ZENG; ZHANG, 2010).

As reações eletroquímicas possuem barreiras de energia que devem ser superadas pelas espécies reagentes. Estas barreiras de energia são chamadas de energias de ativação e resultam no sobrepotencial de ativação. Trata-se do potencial adicional necessário para ultrapassar a barreira de energia ao passo determinante da velocidade da reação, de tal modo que a reação no eletrodo prossiga a taxa desejada (RAJESHWAR *et al.*, 2008). O sobrepotencial de ativação do ânodo (η_a) e do cátodo (η_c) são resistências intrínsecas das reações eletroquímicas e dependem das atividades de superfície dos eletrodos utilizados (ZENG; ZHANG, 2010).

A queda de tensão ôhmica é também um fator importante que leva ao alto consumo de energia na eletrólise da água (WANG *et al.*, 2014). Estas perdas são causadas pela resistência de vários elementos (solução de eletrólito, membrana, bolhas de hidrogênio e oxigênio, conexões elétricas etc.) ao fluxo de elétrons e íons do eletrólito. A sobretensão ôhmica pode ser calculada conforme abaixo:

$$E_{\text{ôhmico}} = I \sum_i R_i \quad (2.9)$$

$$\sum_i R_i = R_1 + R_{\text{bolhas, } O_2} + R_{\text{ions}} + R_{\text{membrana}} + R_{\text{bolhas, } H_2} + R'_1 \quad (2.10)$$

Em que R_1 é a resistência do circuito elétrico externo, incluindo a fiação e as conexões no ânodo. $R_{\text{bolhas, } O_2}$ é a resistência devido à cobertura parcial do ânodo pelas bolhas de oxigênio. As resistências do eletrólito e da membrana são representadas por R_{ions} e R_{membrana} respectivamente. Da mesma forma, $R_{\text{bolhas, } H_2}$ refere-se à resistência devido ao bloqueio do cátodo por bolhas de hidrogênio e R'_1 é a resistência elétrica dos fios e ligações no cátodo.

De acordo com Zouhri e Lee (2016), as perdas ôhmicas devido à resistência das conexões elétricas são relativamente pequenas. A resistência iônica é causada pela solução do eletrólito, que é determinada por sua condutividade. O aumento da condutividade iônica do eletrólito diminui a resistência ôhmica. A molaridade e a temperatura são as principais variáveis que impactam a condutividade iônica. A resistência da membrana é causada pela resistividade do material da membrana e sua permeabilidade.

Conforme a eletrólise progride, são formadas bolhas de oxigênio e hidrogênio nas superfícies do ânodo e do cátodo respectivamente, que apenas são separadas da superfície quando crescem suficientemente. A cobertura das superfícies dos eletrodos por bolhas de gás contribui diretamente para a resistência elétrica de todo o sistema, reduzindo o contato entre o eletrólito e o eletrodo, bloqueando a transferência de elétrons, e aumentando a perda ôhmica do processo (ZENG; ZHANG, 2010). Em seu estudo, Zouhri e Lee (2016) mostraram que a maior perda de energia em um sistema eletrolítico é devido a bolhas de hidrogênio, seguida pela resistência iônica do eletrólito e bolhas de oxigênio, respectivamente. Portanto, é importante considerar o efeito das bolhas no desenvolvimento de qualquer sistema de eletrólise alcalina da água.

A partir da discussão anterior, conclui-se que existem duas formas gerais para melhoria da eficiência energética da eletrólise alcalina da água: uma maneira é atuar termodinamicamente, reduzindo a energia necessária para separar a molécula de água; a outra é diminuir as perdas de energia na célula de eletrólise, o que pode ser realizado, minimizando os componentes dominantes das resistências (ZENG; ZHANG, 2010).

Além da análise termodinâmica da eletrólise da água, vários parâmetros do sistema, tais como materiais de eletrodo, propriedades eletrolíticas e temperatura de reação podem afetar o

desempenho das células eletroquímicas. Estes fatores serão discutidos a seguir.

2.1.1.2 Parâmetros do Eletrolisador

O principal parâmetro do sistema de eletrólise alcalina da água é a tensão operacional da célula, uma vez que ela determina o consumo de energia e a eficiência do processo. Aplicar uma tensão mais elevada, com a mesma corrente, para produzir quantidade equivalente de hidrogênio e oxigênio torna o processo menos eficiente (ZENG; ZHANG, 2010).

O segundo parâmetro em importância é a densidade de corrente de operação, outro fator relacionado diretamente com a eficiência energética. A densidade de corrente determina a taxa de produção de gases produzidos na eletrólise. Densidades de correntes mais elevadas significam maiores taxas de reações eletroquímicas (ZENG; ZHANG, 2010). No entanto, maiores densidades de corrente podem originar maiores sobrepotenciais, e consequentemente, maiores perdas de energia elétrica e menor eficiência do processo (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012). Dessa forma, a determinação da densidade de corrente a ser utilizada deve considerar a relação entre taxas de produção de gás e eficiência energética.

A temperatura de operação é outro parâmetro importante. De acordo com Mazloomi e Sulaiman (2012), a eletrólise é mais eficiente em temperaturas mais elevadas. Este comportamento pode ser analisado de acordo com as características termodinâmicas de uma molécula de água, em que o potencial da reação de quebra da molécula é reduzido à medida que a temperatura aumenta. Além disso, a superfície de reação e a condutividade iônica do eletrólito aumentam com o acréscimo da temperatura. Realizar o processo de eletrólise em temperaturas mais elevadas diminui os requisitos da quantidade de tensão aplicada, a fim de alcançar mesmos níveis de densidade de corrente. No entanto, de acordo com Zeng e Zhang (2010), quanto maior for a temperatura de operação, maior será a perda de água devido à evaporação e mais rigorosas as exigências dos materiais para a integridade estrutural.

Em eletrolisadores operando a elevadas pressões, há redução do tamanho das bolhas de gás, o que minimiza a perda de ôhmica (ZENG; ZHANG, 2010). Além disso, a eletrólise da água à alta pressão reduz a quantidade de energia necessária para a compressão adicional do produto.

O tipo e a concentração de eletrólito também são importantes na eletrólise devido à transferência iônica no eletrólito. A alta condutividade apresentada por um eletrólito contribui para a transferência iônica na solução. A concentração de eletrólito também desempenha um papel importante na determinação da resistência elétrica do eletrólito (ZENG; ZHANG, 2010).

O material constituinte do eletrodo é essencial no processo de eletrólise da água. Há uma variedade de materiais utilizados como eletrodos em eletrolisadores. Cada metal tem um nível diferente de atividade, resistência elétrica, resistividade contra a corrosão e tempo de vida (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012). Os eletrodos permanecem em ambientes alcalinos muito corrosivos, devendo, portanto, ser resistentes aos ataques alcalinos.

Além do material, a área da secção transversal do eletrodo também é importante. Eletrodos com uma área de superfície maior resultam em processos com menores resistências elétricas (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012).

A pureza da água é crucial para as operações eletrolíticas, uma vez que as impurezas podem ser depositadas sobre as superfícies do eletrodo e da membrana, dificultando, assim, a transferência íons e, conseqüentemente as reações eletroquímicas. As impurezas no eletrólito, tais como íons magnésio, cálcio e cloreto podem também ocasionar reações químicas secundárias. Os íons cloreto, por exemplo, em soluções alcalinas são oxidados a densidades de corrente muito elevadas, o que leva à formação de cloro na superfície do ânodo, que é altamente corrosivo para as estruturas metálicas dos eletrolisadores (ZENG; ZHANG, 2010).

2.2 CAVITAÇÃO

A cavitação descreve um fenômeno particular que ocorre dentro de um líquido quando sujeito a mudanças na distribuição de pressões. Essas mudanças dependem da pressão de vapor do líquido. Se a pressão for igual ou inferior à pressão de vapor do líquido ocorre a formação de bolhas de vapor do líquido. Ocorre também a liberação de bolhas dos gases dissolvidos no líquido. Este fenômeno produz as chamadas cavidades cavitacionais. Após formadas, essas microbolhas crescem e os vazios, cheios de vapor e gás, implodem (OZONEK, 2012).

A cavitação, dessa forma, pode, em geral, ser definida como o fenômeno da formação, crescimento e subsequente colapso de microbolhas ocorrendo em um intervalo de tempo extremamente pequeno (milissegundos) que libera grandes magnitudes de energia. Os efeitos locais do fenômeno da cavitação podem ser dados como geração de altíssimas temperaturas (da ordem de 1000 a 5000 K) e pressões (100 a 5000 bar). As magnitudes das pressões e temperaturas são uma forte função das características de construção hidrodinâmica e geométrica operacional do reator (GOGATE; PANDIT, 2001).

Conforme apresentado na Figura 2.4, a cavitação é classificada em quatro tipos com base no modo de sua geração.

Na cavitação acústica, as variações de pressão no líquido são efetuadas por ondas sonoras, geralmente ultrassom (16 kHz a 100 MHz) (GOGATE; PANDIT, 2001). O campo de pressão oscilante criado por ciclos alternados de compressão e rarefação das ondas de ultrassom são responsáveis por induzir os diferentes estágios da cavitação, como geração de cavidades, crescimento subsequente a um tamanho máximo e finalmente colapso violento (THANEKAR; GOGATE, 2018). As mudanças químicas associadas à cavitação induzida pela passagem das ondas sonoras são comumente denominadas de sonoquímica (GOGATE, 2002).

A cavitação óptica é produzida por fótons de luz de alta intensidade (*laser*) rompendo a continuidade do líquido (GOGATE, 2002).

A cavitação molecular, por sua vez, é produzida por um feixe de partículas elementares,

Figura 2.4 – Diferentes tipos de cavitação.

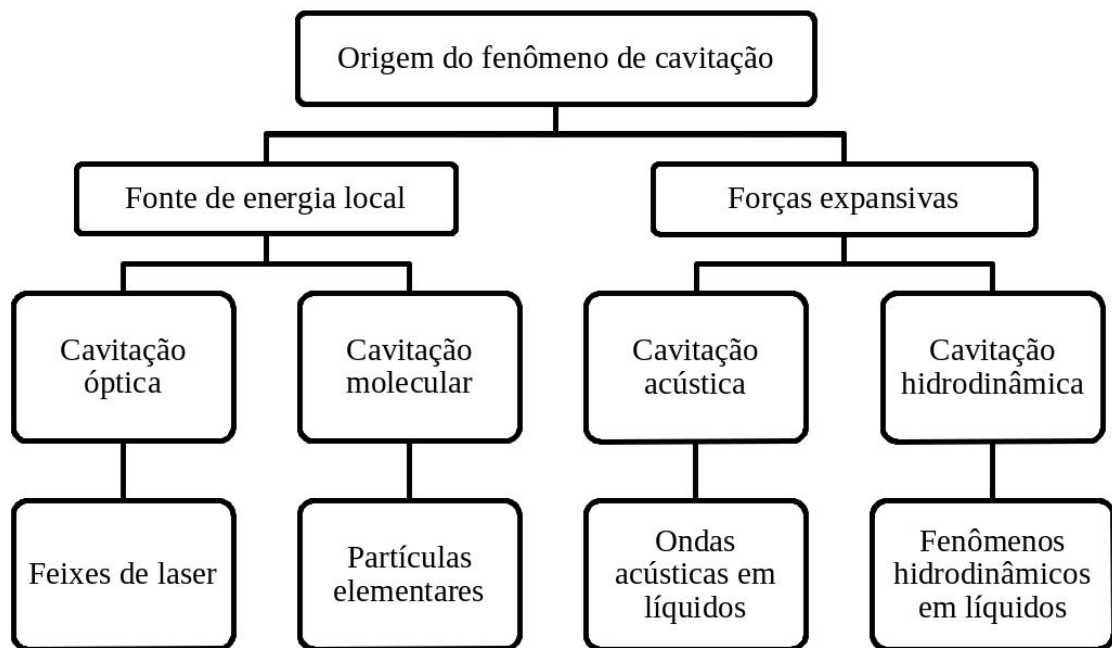


Figura adaptada de Ozonek (2012).

por exemplo, um feixe de nêutrons (GOGATE *et al.*, 2006).

Na cavitação hidrodinâmica, as variações de pressão são obtidas por meio de mudanças na geometria do sistema. Dispositivos comuns usados para esta finalidade são as placas de orifício e tubos Venturi (PATIL *et al.*, 2014).

No caso das cavitações hidrodinâmica e acústica, as bolhas aparecem no interior do líquido como resultado da separação local do meio sob a influência de grandes forças expansivas, que são produzidas como resultado de uma queda repentina da pressão local, o que pode ocorrer em processo fluidodinâmicos, bem como em elevados campos ultrassônicos. Já a cavitação óptica e a cavitação molecular, são consequências da dissipação local de energia, cuja fonte pode ser, por exemplo, um forte feixe de laser causando rupturas na continuidade do líquido e criação de pressões locais (OZONEK, 2012).

Devido ao alto custo de operação, as cavitações molecular e óptica não são comumente encontradas em larga escala, sendo mais utilizadas em pesquisas em escala de laboratório (OZONEK, 2012). As cavitações acústicas e hidrodinâmicas têm motivado maior interesse acadêmico e industrial, devido à facilidade de operação e geração das intensidades necessárias ao fenômeno para diferentes transformações físicas e químicas (MANCUSO *et al.*, 2016). Comparando estas duas últimas, os reatores de cavitação hidrodinâmica são vistos como uma alternativa eficiente à cavitação acústica, devido a sua maior eficiência energética (GOGATE; PANDIT, 2001; THANEKAR; GOGATE, 2018). De acordo com os estudos de Gogate e Patil (2015), a cavitação hidrodinâmica demonstrou gerar condições de cavitação de maneira eficiente em escalas maiores

de operação, em comparação com as técnicas baseadas em ultrassom.

Para Gogate e Pandit (2001), as principais vantagens da cavitação hidrodinâmica são:

- Reações que requerem condições moderadamente rigorosas podem ser realizadas facilmente em condições ambientais;
- É um dos métodos mais baratos e eficientes em termos de energia de geração de cavitação;
- Os equipamentos usados para gerar cavitação são simples;
- A manutenção de tais reatores é muito baixa e a ampliação do processo é relativamente fácil.

Diante dessas considerações, são descritos maiores detalhes da cavitação hidrodinâmica no tópico seguinte.

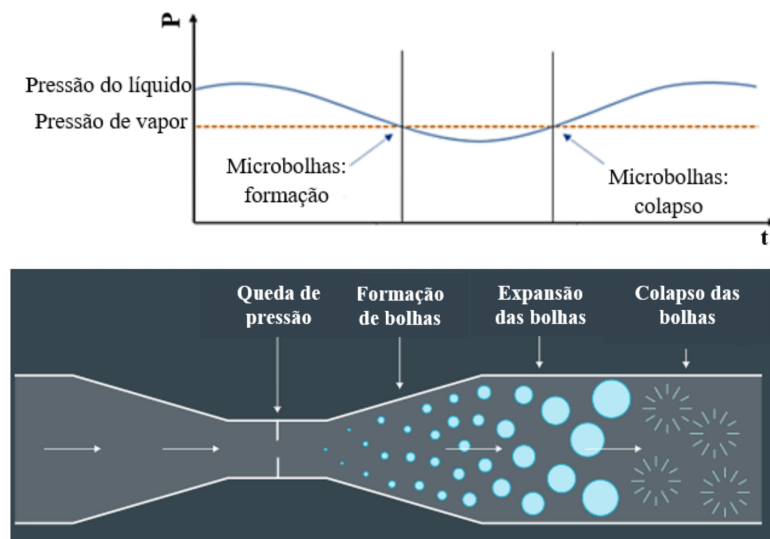
2.2.1 Cavitação Hidrodinâmica

A cavitação hidrodinâmica é gerada pela passagem do líquido através de uma constrição, como placas de orifício e tubos Venturi ou válvulas de estrangulamento. Quando o líquido passa pela constrição, a energia cinética do líquido aumenta devido à queda de pressão. Se o estrangulamento for suficiente para fazer com que a pressão ao redor do ponto da constrição caia abaixo da pressão limite para cavitação, ou seja, a pressão de vapor do meio, milhões de cavidades (microbolhas) são geradas (GOGATE, 2002). Posteriormente, as cavidades implodem violentamente devido à recuperação da pressão à jusante da constrição. O colapso destas bolhas resulta na geração de condições de pressão e temperatura elevadas. A Figura 2.5 apresenta o diagrama da distribuição de pressão apresentado pela passagem do líquido através da constrição.

A cavitação hidrodinâmica segue três etapas principais, conforme apresentado na Figura 2.5: a) formação de cavidades, também denominada de nucleação; b) crescimento e aumento de cavidades na área fornecida pelo dispositivo de cavitação, também denominada de expansão e c) colapso das cavidades, também conhecida como fase de compressão (SHRIKANT; KHAMBETE, 2017).

A nucleação é o princípio do fenômeno de cavitação. Uma vez formadas, estas bolhas de vapor iniciam um processo de crescimento resultante da ocorrência de um fenômeno de vaporização rápida do líquido (vapor do líquido difunde-se para a bolha, pela respetiva evaporação na interface gás-líquido) devido à possibilidade de coexistirem a fase líquida e a fase gasosa. Se durante este processo de crescimento, as bolhas de vapor forem submetidas a uma pressão superior ao valor crítico correspondente à pressão do vapor saturado (recuperação da pressão à jusante da constrição), seu desenvolvimento é interrompido, iniciando-se uma fase de implosão (fase de compressão, onde a pressão no interior da bolha aumenta e o vapor começa a

Figura 2.5 – Distribuição de pressão, formação, expansão e colapso de microbolhas na cavitação hidrodinâmica.



condensar), conduzindo ao respectivo colapso das bolhas. Como o volume específico do líquido é inferior ao volume específico do vapor, o colapso das bolhas implicará a existência de um vazio, proporcionando o aparecimento de ondas de choque (GOMES, 2015).

É possível concluir, dessa forma, que o processo de formação, crescimento e colapso das cavidades ou bolhas de cavitação, que constitui a característica essencial do fenômeno de cavitação, dependerá da ocorrência simultânea, num dado meio líquido, de três condições essenciais: a existência de núcleos gasosos, de dimensões adequadas, que irão funcionar como embriões das bolhas de cavitação; a presença de zonas de redução localizada da pressão, necessárias para promover a formação das referidas bolhas e o seu crescimento por vaporização do líquido; a possibilidade de ocorrência de um restabelecimento da pressão, necessário para interromper o crescimento das bolhas e promover o respectivo colapso (GOMES, 2015).

O colapso das bolhas de cavitação libera uma grande quantidade de energia para os líquidos circundantes (GOGATE *et al.*, 2006) nas formas mecânica, térmica e química (SUN *et al.*, 2020). A Figura 2.6 sintetiza esses efeitos da cavitação.

Os efeitos mecânicos incluem a geração de turbulência, correntes de circulação do líquido e tensões tangenciais (GOMES, 2015). O efeito mecânico da cavitação hidrodinâmica, que é altamente destrutivo, gera ondas de choque, microjatos e altas tensões de cisalhamento (SUN *et al.*, 2020).

Os efeitos térmicos estão relacionados a geração de pontos quentes locais, ou seja, a existência de condições de temperatura e pressão elevadas (SANCHETI; GOGATE, 2017). Uma implosão ou colapso comprime gás e vapor na bolha de cavitação e gera calor intenso, que aumenta a temperatura do líquido imediatamente ao redor da bolha e cria um ponto quente local. Os pontos quentes localizados são de vários milhares de Kelvin (da ordem de 1000 a 5000 K)

Figura 2.6 – Principais efeitos da cavitação.

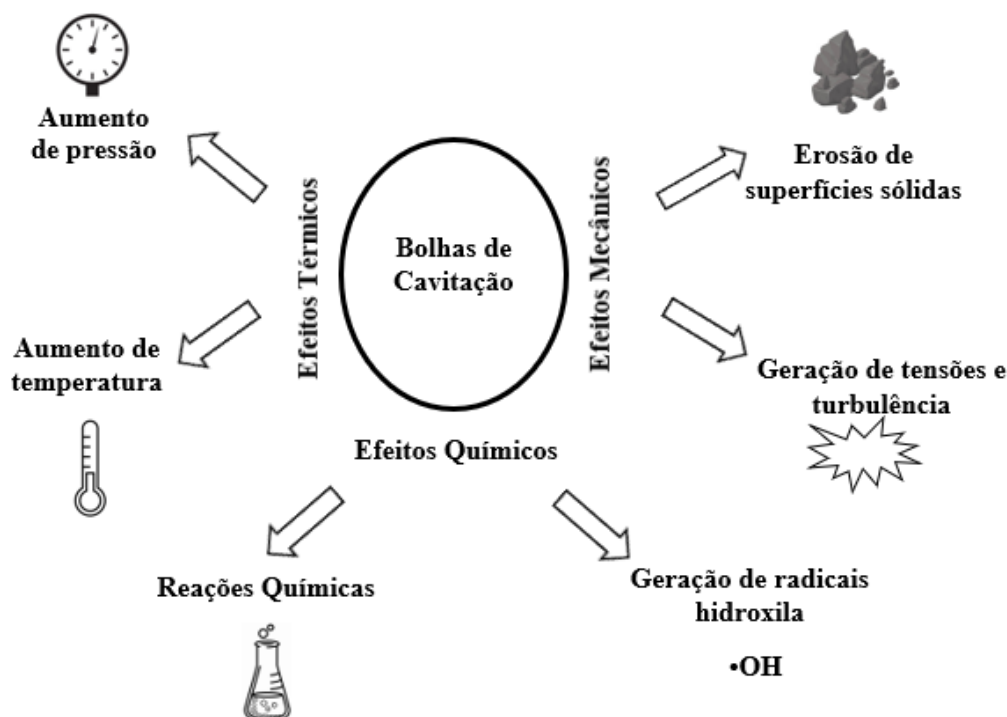


Figura adaptada de [Ozonek \(2012\)](#).

e aumentam as taxas de aquecimento e resfriamento em microssegundos ([SUN *et al.*, 2020](#); [GOGATE; PANDIT, 2001](#)).

Os efeitos químicos incluem a geração de radicais livres. As condições extremas geradas pelo colapso da bolha na fase gasosa e na interface gás-líquido podem decompor as moléculas de água (H_2O) e oxigênio dissolvido (O_2) em espécies reativas de átomos de hidrogênio ($\bullet H$), átomos de oxigênio ($\bullet O$), $\bullet OH$ e radicais hidroperoxila ($HO_2\bullet$) ([SUN *et al.*, 2020](#)).

Uma vez formado, estes radicais se difundem no líquido e reagem com as moléculas poluentes, resultando em oxidação das mesmas.

Os radicais hidroxila ($\bullet OH$) são agentes oxidantes muito fortes. Possuem alto potencial de oxidação ou redução padrão (2,80 V), apenas com valor inferior ao do flúor (3,03 V). Com um elétron desemparelhado, $\bullet OH$ pode remover um elétron de outras substâncias ([SUN *et al.*, 2020](#)). Além disso, radicais hidroxila são espécies oxidantes não específicas, decompondo e destruindo com eficiência tanto os compostos orgânicos quanto os inorgânicos. Uma vez que $\bullet OH$ é o radical livre mais oxidante, a taxa de produção deste radical influencia fortemente a eficiência de oxidação dos contaminantes ([MANCUSO *et al.*, 2016](#)).

A onda de choque intensa e o pulso de pressão e temperatura devido ao colapso das bolhas também possuem a capacidade de quebra/rearranjo de moléculas, intensificando reações químicas e facilitando o processo de mineralização ([SAHARAN *et al.*, 2013](#)).

Devido a estes efeitos de degradação de contaminantes, a utilização da cavitação hidrodinâmica para tratamento de efluentes tem sido efetivamente estudada nos últimos anos. A seguir são descritas alguns estudos e aplicações da cavitação hidrodinâmica.

2.2.2 Cavitação Hidrodinâmica na degradação de efluentes

A poluição da água tornou-se um grande problema devido à grande quantidade de efluente despejado nos corpos de água proveniente de muitas indústrias de processamento químico, como têxteis, farmacêuticos, pesticidas e petroquímicos. Esses efluentes contêm grandes quantidades de compostos orgânicos, como corantes têxteis, surfactantes, compostos aromáticos, hidrocarbonetos, compostos clorados e compostos fenólicos. Devido à crescente conscientização sobre o meio ambiente e às regulamentações ambientais mais rígidas, as pesquisas para o tratamento de águas residuais de forma eficiente cresceram de forma acentuada (SAHARAN *et al.*, 2013).

Sob tais circunstâncias, os Processos de Oxidação Avançados (POA) começaram a ganhar mais atenção. POA são baseados na geração de espécies oxidantes fortes, mais comumente radicais hidroxila ($\bullet OH$), que reagem com quaisquer compostos orgânicos de forma não seletiva e resultam na mineralização completa deles (MUKHERJEE *et al.*, 2020).

Recentemente, os processos de cavitação hidrodinâmica chamam a atenção entre os processos oxidativos avançados, devido à sua elevada capacidade oxidativa, simplicidade operacional e eficiência (MANCUSO *et al.*, 2016).

A cavitação hidrodinâmica pode reduzir o atual uso de reagentes químicos caros para o processo de tratamento de efluentes, o que, por outro lado, também representa preocupações adicionais quando depositados no meio ambiente. A cavitação não introduz nenhum novo produto químico e, portanto, não afeta o meio ambiente depois que a água é liberada (DULAR *et al.*, 2016).

O interesse inicial pelo processo de cavitação originou-se devido aos danos aos materiais causados pelo grande impacto produzido quando as bolhas de cavitação colapsam, ou seja, a erosão mecânica (GU *et al.*, 2021). Na verdade, todos os esforços iniciais para entendê-lo foram no sentido de suprimi-lo, para evitar a erosão das superfícies expostas. No entanto, nos últimos anos, esforços concentrados foram feitos por estudiosos ao redor do mundo para aproveitar os efeitos espetaculares da cavitação hidrodinâmica para o tratamento de águas residuais (GOGATE; PATIL, 2015).

Recentemente, a cavitação hidrodinâmica foi usada com sucesso para remediação de soluções aquosas contendo poluentes persistentes como pesticidas, drogas farmacêuticas, corantes e surfactantes. (MANCUSO *et al.*, 2016). A Tabela 2.2 apresenta uma visão geral de alguns desses estudos.

A operação individual do processo de cavitação hidrodinâmica é menos efetiva para a remoção de poluentes complexos. Métodos híbridos, com cavitação hidrodinâmica acoplada

Tabela 2.2 – Visão geral de trabalhos realizados para tratamento de efluentes utilizando cavitação hidrodinâmica (HC).

Tipo de contaminante	Contaminante	Método de tratamento - % de remoção	Referência
Corantes	Laranja Reativo (RO4)	HC HC + H ₂ O ₂ HC + O ₃	Çalışkan <i>et al.</i> (2017)
	Azul Reativo 13 (RB13)	HC HC + O ₂ HC + ar HC + H ₂ O ₂ HC + O ₃ HC + FeSO ₄ · 7H ₂ O	Rajoriya <i>et al.</i> (2017)
	Efluente de indústria têxtil	HC HC + O ₂ HC + ar HC + H ₂ O ₂ HC + O ₃ HC + Fenton	Rajoriya <i>et al.</i> (2018)
	Vermelho ácido 88	HC HC + TiO ₂ + UV	Dhanke e Wagh (2020)
	Azul de Bromotimol (BRM)	HC + H ₂ O ₂	Machado <i>et al.</i> (2020)
Pesticidas / Inseticidas	Imidacloprida	HC HC + H ₂ O ₂ HC + Fenton	Patil <i>et al.</i> (2014)
	Triazófos	HC HC + O ₃ HC + Fenton	Gogate e Patil (2015)
	Metomil	HC HC + H ₂ O ₂ HC + Fenton HC + O ₃	Raut-Jadhav <i>et al.</i> (2016)
Drogas farmacêuticas	Carbamazepina	HC HC + H ₂ O ₂ HC + O ₃ HC + H ₂ O ₂ + O ₃ HC + UV	Thanekar <i>et al.</i> (2018)
	Ibuprofeno	HC	Musmarra <i>et al.</i> (2016)
Algas	Microalgas do gênero <i>Scenedesmus</i>	HC	Batista <i>et al.</i> (2017)
Surfactante	Dodecil Sulfato de Sódio	HC HC + H ₂ O ₂ HC + Fenton	Mukherjee <i>et al.</i> (2020)

a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), processo Fenton, fotocatalisadores, entre outros, resultam em melhor eficiência para o tratamento de águas residuais (THANEKAR; GOGATE, 2018).

Çalışkan *et al.* (2017) estudaram a degradação do corante laranja reativo (RO4), utilizando a técnica de cavitação hidrodinâmica associada a adição de peróxido de hidrogênio e ozônio. Obteve-se um aumento na degradação do corante de cerca de 17 e 62% com a injeção de H_2O_2 e O_3 respectivamente quando comparado com o tratamento apenas com cavitação hidrodinâmica.

Dhanke e Wagh (2020) utilizaram o fotocatalisador de TiO_2 em combinação com o tratamento por cavitação hidrodinâmica para degradar o corante Vermelho ácido 88. Obteve-se uma degradação de 88% do contaminante no tratamento combinado e a remoção de 80% apenas com a utilização de cavitação hidrodinâmica.

Machado *et al.* (2020) obtiveram 93% de remoção de carbono orgânico total no estudo da degradação do corante de Azul de Bromotimol (BRM) utilizando o tratamento combinado $HC + H_2O_2$.

Patil *et al.* (2014), Gogate e Patil (2015) e Raut-Jadhav *et al.* (2016) estudaram a degradação de pesticidas/inseticidas utilizando a cavitação hidrodinâmica acoplada a adição de outros agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, reagente Fenton e ozônio. Degradações completas dos contaminantes foram obtidas com a utilização de $HC + \text{Fenton}$ nos estudos de Patil *et al.* (2014) e Raut-Jadhav *et al.* (2016). Gogate e Patil (2015), por sua vez, obtiveram 96% de remoção de triazófos com a combinação de cavitação hidrodinâmica e ozônio.

Remoção de carbamazepina utilizando o tratamento combinado foi estudada por Thane-
kar *et al.* (2018). Degradação completa foi obtida no tratamento $HC + H_2O_2 + O_3$. Musmarra
et al. (2016) obtiveram 60% de degradação da droga farmacêutica ibuprofeno utilizando apenas
cavitação hidrodinâmica.

Batista *et al.* (2017) avaliou o efeito da cavitação hidrodinâmica na inativação de microalgas pertencentes ao gênero *Scenedesmus*, obtendo-se a eficiência máxima de remoção de 85%.

A adição de gás oxigênio ao tratamento com cavitação foi estudada por Rajoriya *et al.* (2017) e Rajoriya *et al.* (2018), conforme apresentado na Tabela 2.2. Maiores informações sobre o os efeitos benéficos da adição desse gás ao processo são apresentados no tópico seguinte.

2.2.3 Cavitação hidrodinâmica acoplada a adição de oxigênio

A adição de oxigênio devido ao seu potencial de oxidação (1,23 eV) pode ser usada para intensificar a geração de outras espécies oxidantes na presença de cavitação hidrodinâmica. O oxigênio dissolvido pode reagir com a molécula de água sob condições de cavitação para formar dois radicais $\bullet OH$ por molécula de oxigênio, conforme mostrado nas Equações 2.11 e

2.12 (RAJORIYA *et al.*, 2017):



De acordo com Rajoriya *et al.* (2018), estes radicais $\bullet OH$ adicionais formados podem aumentar a eficiência da degradação do poluente. A molécula de oxigênio também pode reagir com os radicais $\bullet H$ (gerados pela dissociação da molécula de H_2O) que produzem o radical $\bullet OH$ e $HO_2\bullet$, conforme mostrado nas Equações 2.14 e 2.15:



Além da formação do radical hidroxila, a presença do oxigênio em sistemas de cavitação fornece núcleos gasosos adicionais resultando em maior intensidade do processo, o que auxilia ainda mais na degradação do poluente (THANEKAR *et al.*, 2021).

Rajoriya *et al.* (2017) estudaram a descoloração de uma solução de 6 litros de corante azul reativo 13 (RB13), utilizando a técnica de cavitação hidrodinâmica associada a injeção de gás oxigênio. A vazão de alimentação oxigênio foi variada de 1 a 4 L/min para observar o efeito da vazão de ideal de oxigênio. Observou-se que a extensão da descoloração aumentou com o acréscimo na taxa de oxigênio de 1 para 2 L/min e diminuiu com um novo aumento na taxa de oxigênio para 4 L/min. A descoloração mais baixa em uma taxa de oxigênio mais alta foi atribuída a formação de nuvens de bolhas de cavitação provocada pelo excesso de oxigênio adicionado diretamente na garganta do Venturi, provocando a supercavitação. Obteve-se uma descoloração de 65% com uma taxa de oxigênio ideal (2 L/min). A descoloração obtida com a utilização de oxigênio foi 18% maior que quando comparada com o tratamento com apenas a cavitação hidrodinâmica. O tempo de tratamento foi de 120 min e ajustou-se o pH da solução para o valor de 2. A temperatura foi mantida em $30 \pm 2^\circ C$ e utilizou-se uma pressão de entrada de 4 bar.

Rajoriya *et al.* (2018) estudaram o efeito da adição de oxigênio ao tratamento de cavitação hidrodinâmica para a degradação de um efluente obtido diretamente de uma indústria têxtil. Os componentes desse efluente incluíam corantes, detergentes, compostos clorados e sais dissolvidos. Assim como no estudo anterior, realizado com efluente simulado, melhores resultados foram obtidos em vazões de oxigênio inferiores. Observou-se que a redução de

carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO) e cor aumentaram com o acréscimo na taxa de oxigênio de 1 para 2 L/min e diminuíram com um novo aumento na vazão. Cavitação hidrodinâmica combinada com oxigênio mostrou-se mais eficaz em comparação com o tratamento sem adição gás. Redução de 17,27% de COT foi obtida utilizando apenas cavitação, enquanto 48,05% de redução foi obtida em combinação com 2 L/min de oxigênio. A redução de DQO foi aumentada de 12 para 33,3%, com adição de oxigênio, enquanto a redução da cor aumentou de 24,80% para 62,11%. O estudo tratou 6 litros de efluente com pH 6,8, a uma pressão de entrada de 5 bar e temperatura de $(30 \pm 2^\circ C)$, durante 120 min .

Joshi e Gogate (2019) estudaram a degradação de 70 L de um efluente industrial. Para a injeção de oxigênio em combinação com cavitação, foi obtida uma remoção de DQO significativamente maior de 36% em comparação com apenas cavitação, com a remoção total da cor da amostra. O tratamento foi realizado a uma pressão de entrada de 6 bar, sob as condições de pH do efluente (13,2), durante 180 min e com a temperatura variando de 30 a $35^\circ C$.

Devido à presença de oxigênio no ar, estudos foram realizados com a introdução de ar atmosférico no sistema de cavitação hidrodinâmica, com o objetivo de obter os benefícios alcançados com a injeção indireta de oxigênio no processo.

Thanekar *et al.* (2021) obteve 86,7% de degradação de benzeno com uma taxa de ar de 60 mL/min em 70 min de tratamento. Com apenas cavitação, a degradação do composto foi de 58%.

Os estudos de Rajoriya *et al.* (2017), Rajoriya *et al.* (2018) e Joshi e Gogate (2019), compararam a injeção direta de oxigênio com a introdução de ar atmosférico. Em todos os casos, a injeção de ar aumentou a extensão da degradação quando comparada com o tratamento individual, entretanto, pôde-se concluir que o oxigênio puro é mais benéfico do que o ar atmosférico quando usado em combinação com cavitação hidrodinâmica.

Escolher as condições de escoamento corretas no reator de cavitação hidrodinâmica é de primordial importância para maximizar os efeitos da cavitação desejados, de uma forma rentável (GOMES, 2015). A seguir, são apresentados alguns reatores cavitacionais que foram utilizados no estudo do fenômeno da cavitação hidrodinâmica, como também alguns parâmetros que podem otimizar o processo de cavitação ocorrido nestes reatores.

2.2.4 Reatores de cavitação hidrodinâmica

2.2.4.1 Homogeneizador de alta pressão

O homogeneizador de alta pressão consiste basicamente de uma bomba de deslocamento positivo de alta pressão com dispositivos de estrangulamento. Este homogeneizador opera de acordo com o princípio da técnica de alívio de alta pressão (GOGATE *et al.*, 2006). Normalmente, um reator homogeneizador de alta pressão consiste em um tanque de alimentação e duas válvulas de estrangulamento designadas como primeiro estágio e segundo estágio, conforme apresentado

na Figura 2.7. O líquido do tanque de alimentação é conduzido por uma bomba para a válvula de primeiro estágio. Pressão de até 1000 psi pode ser atingida através do estrangulamento desta válvula. O aumento adicional da pressão é obtido usando a válvula de segundo estágio. Pressão à montante de até 10.000 psi pode ser obtida no segundo estágio. A partir da válvula de segundo estágio, o líquido é recirculado de volta para o tanque de alimentação (GOGATE; PANDIT, 2001). As condições de cavitação são geradas logo após a válvula de estrangulamento de segundo estágio. Quando o líquido é repentinamente liberado do segundo estágio, ocorre a evaporação dando origem a cavidades/bolhas. A intensidade da cavitação dependerá da magnitude da pressão à montante e também do tipo de válvula no segundo estágio (GOGATE *et al.*, 2006). Com o aumento da pressão de estrangulamento, ocorre o aumento da temperatura do líquido. Para manter a temperatura nas condições ambientais, pode-se usar uma serpentina imersa no tanque de alimentação, por meio da qual circula a água de resfriamento (GOGATE; PANDIT, 2001).

Figura 2.7 – Homogeneizador de alta pressão.

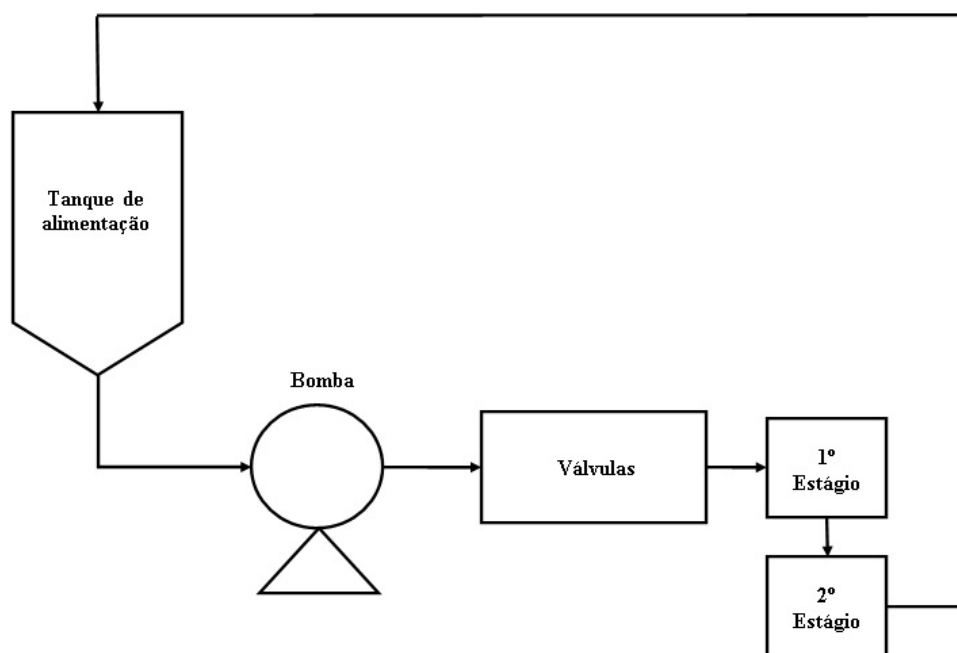


Figura adaptada de Gogate e Pandit (2001).

De acordo com Gogate e Pandit (2001) neste tipo de reator, as intensidades de cavitação não são muito altas e não há controle suficiente sobre o volume cavitacionalmente ativo e a magnitude dos pulsos de pressão que serão gerados no final dos eventos de cavitação.

2.2.4.2 Homogeneizador de alta velocidade

A cavitação também pode ser gerada em equipamentos rotativos. Quando a velocidade da ponta do dispositivo giratório (impulsor) atinge uma velocidade crítica, a pressão local próxima à periferia do impulsor cai e se aproxima da pressão de vapor do líquido. Isso resulta

na geração de cavidades gasosas (GOGATE; PANDIT, 2001). Posteriormente, como o líquido se move do impulsor para o reservatório, a pressão do líquido aumenta, fazendo com que as cavidades transportadas com o escoamento, colapsem (GOMES, 2015). Pode-se citar aqui a cavitação das hélices dos navios e o efeito mecânico de erosão nas pás das hélices por ela ocasionada.

Deve-se notar que o consumo de energia nesses tipos de reatores é muito maior e também não há muita flexibilidade sobre os parâmetros de projeto quando se compara à configuração de placas de orifício que será discutida a seguir (GOGATE; PANDIT, 2001).

2.2.4.3 *Reatores com configurações de placas de orifício*

Nestes tipos de reatores, o escoamento do circuito principal passa através de uma ou mais constrições, onde as velocidades locais aumentam repentinamente devido à redução da área de escoamento, resultando em pressões muito baixas que podem mesmo ser inferiores à pressão de vapor do meio líquido e assim iniciar o fenômeno de cavitação. A constrição pode ser um Venturi, uma placa de orifício de orifício único ou de múltiplo orifícios.

Este tipo de sistema de reator geralmente inclui uma configuração do tipo recirculação que consiste em uma bomba centrífuga, tanque de retenção, válvulas de controle e medidores, conforme mostrado na Figura 2.8. O lado da sucção da bomba é conectado ao fundo do tanque de retenção. O lado de recalque da bomba é dividido em duas linhas, como a linha principal e uma linha de *bypass*. A linha principal está equipada com o dispositivo de cavitação (constrição) e a linha de *bypass* está equipada com a válvula para controlar o fluxo através da linha principal. Além disso, medidores de pressão são necessários nesta configuração (THANEKAR; GOGATE, 2018).

A partir do exposto, pode-se concluir que a configuração de placa de orifício pode ser operada em escalas relativamente maiores. Deve-se notar também que o aumento de escala de tais reatores é relativamente mais fácil, pois a eficiência da bomba se eleva com o aumento no tamanho (taxa de fluxo e taxa de descarga), o que necessariamente resultará em maior eficiência energética (GOGATE; PANDIT, 2001). No trabalho de Gogate *et al.* (2001), foi demonstrado que a eficiência energética para a configuração de placa de orifício em escala de planta piloto é 10 e 30% maior em comparação com homogeneizador de alta pressão e alta velocidade, respectivamente (GOGATE; PANDIT, 2001).

Este tipo de configuração também oferece o máximo de flexibilidade em termos de operação e condições geométricas, podendo ser usada para uma grande variedade de aplicações. Uma discussão sobre o efeito de todos os parâmetros será apresentada a seguir.

Figura 2.8 – Reator com configuração de placa de orifício.

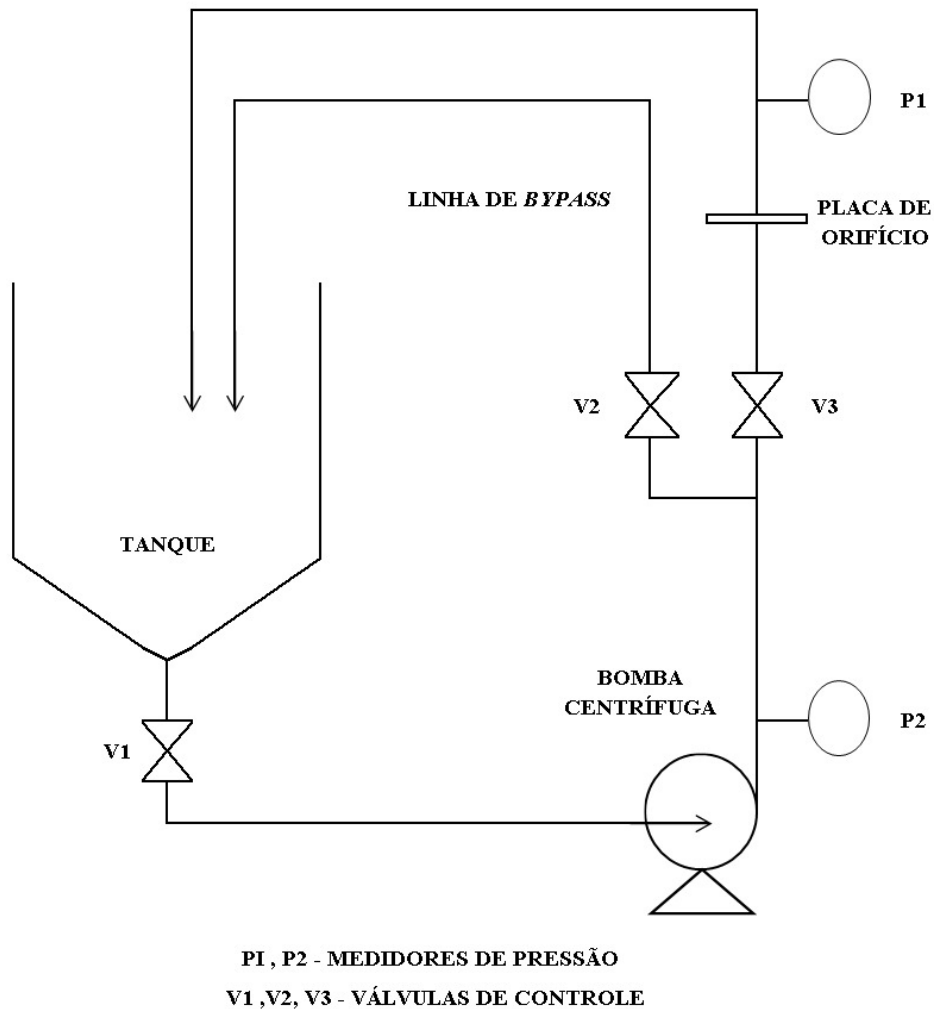


Figura adaptada de Gogate et al. (2006).

2.2.5 Parâmetros nos reatores de cavitação

Os principais fatores que influenciam na cavitação hidrodinâmica são classificados em três grupos principais: (a) características geométricas da constricção, ou seja, forma e diâmetro do indutor de cavitação, (b) características físico-químicas do líquido, como viscosidade e densidade e (c) parâmetros operacionais do processo como, por exemplo, temperatura, tempo e pressão (SHRIKANT; KHAMBETE, 2017).

Os rendimentos dos reatores de cavitação hidrodinâmica são resultados de vários parâmetros otimizados. Gogate e Patil (2015) revisaram os parâmetros operacionais determinantes nas condições cavitacionais e, conseqüentemente, na eficiência de tratamento. Estes parâmetros são pressão de entrada, pH da solução, temperatura e concentração inicial de contaminante.

A pressão de entrada é um parâmetro importante, pois o número de cavidades desenvolvidas depende da pressão de entrada (SHRIKANT; KHAMBETE, 2017). Um aumento na

extensão da degradação pode ser obtido com um aumento na pressão de entrada, porém até um certo valor limite. Acima da pressão de entrada ótima, há a geração de um número excessivo de cavidades que formam uma nuvem de bolhas (MUKHERJEE *et al.*, 2020). Este efeito denominado de supercavitação reduz a intensidade cavitacional com base no colapso amortecido das cavidades, liberando menor energia e diminuindo, assim, a extensão da degradação do poluente (PATIL *et al.*, 2014; THANEKAR; GOGATE, 2018).

Portanto, é recomendável a utilização de uma pressão de entrada ideal que depende do tipo de reator de cavitação e do efluente específico a ser tratado. De um modo geral, para configurações de placa de orifício ou Venturi de baixa pressão com *bypass*, o valor ideal de pressão de entrada na constrição está entre 4 e 5 bar (GOGATE; PATIL, 2015).

O pH é outro parâmetro operacional importante que precisa ser otimizado, pois tem um grande efeito na degradação induzida pela cavitação hidrodinâmica. Geralmente, em condições alcalinas, a extensão da degradação é muito menor do que a observada em condições ácidas (GOGATE; PATIL, 2015). Isso porque, a geração de radicais hidroxila é favorecida e o potencial de oxidação destes radicais é maior em condições ácidas (SHRIKANT; KHAMBETE, 2017). Porém, o valor exato recomendado depende do composto específico e também do pH natural da solução. Normalmente, o aumento na extensão da degradação depende do fato de o poluente estar presente no estado molecular ou não (GOGATE; PATIL, 2015).

O aumento da temperatura na cavitação hidrodinâmica tem efeitos duplos e contrários (GOGATE; PATIL, 2015). Temperatura mais elevadas aumentam as taxas cinéticas de degradação, aumentando a intensidade de remoção. Porém, devido a maior volatilidade das substâncias em altas temperaturas, bolhas excessivas podem ser geradas e resultar em menor liberação de energia de colapso, diminuindo a extensão da degradação. De acordo com Sun *et al.* (2020), muitos pesquisadores optaram por manter baixas temperaturas de tratamento (normalmente abaixo de 30°C) usando sistemas de resfriamento adicionais para evitar que os efeitos redundantes do calor interferissem na degradação.

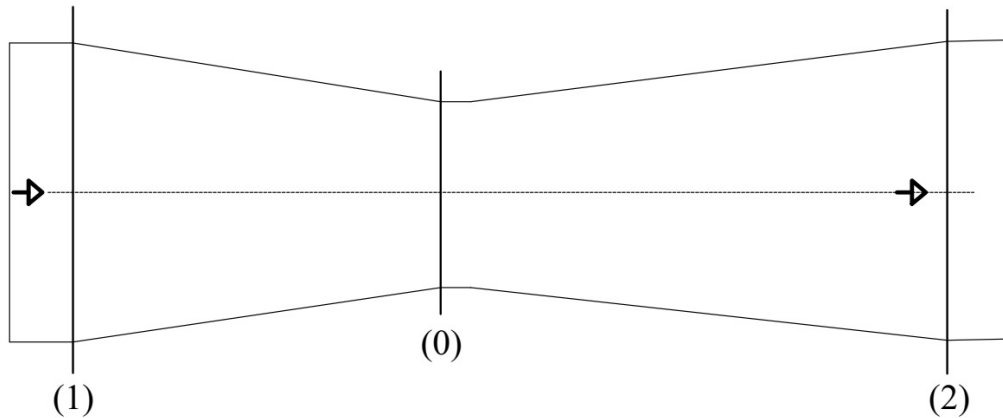
De acordo com a revisão de Gogate e Patil (2015), foi observado que a extensão da degradação diminui com o aumento da concentração inicial do poluente. Para Shrikant e Khambete (2017), a quantidade de radicais hidroxila produzidos não são suficientes para oxidar completamente grandes quantidades de contaminantes. Assim, a eficiência de degradação diminui quando a concentração de poluente aumenta.

2.2.6 Número de cavitação

Um número adimensional conhecido como número de cavitação (C_V) é usado para relacionar as condições de fluxo com a intensidade da cavitação (GOGATE, 2002).

Considerando o escoamento de um líquido através de uma tubulação, conforme ilustrado na Figura 2.9 e, assumindo que na seção mínima de passagem do líquido, a pressão é P_c e a

Figura 2.9 – Tubulação com constrição para passagem de fluidos.



velocidade do escoamento é v_0 , a equação de Bernoulli para um escoamento unidimensional de um fluido incompressível pode ser escrita pela Equação 2.16:

$$\frac{P_2}{\rho} + \frac{v_2^2}{2} = \frac{P_0}{\rho} + \frac{v_0^2}{2} \quad (2.16)$$

Em que P_2 representa a pressão à jusante da constrição totalmente recuperada, v_2 é a velocidade média de escoamento obtida no mesmo ponto de referência e ρ é a densidade do líquido.

Resolvendo a Equação 2.16, obtém-se:

$$v_0^2 - v_2^2 = 2 \frac{P_2 - P_0}{\rho} \quad (2.17)$$

$$1 - \frac{v_2^2}{v_0^2} = \frac{P_2 - P_0}{\frac{1}{2}\rho v_0^2} \quad (2.18)$$

Se a cavitação ocorresse na seção 0, isto é, se a tensão normal no elemento se anulasse, então P_c seria igual à pressão de vapor saturado (P_V) a uma determinada temperatura de operação. Nesse caso, pode-se simplificar a Equação 2.18 para a Equação 2.19:

$$C_V = \frac{P_2 - P_V}{\frac{1}{2}\rho v_0^2} \quad (2.19)$$

O termo no membro esquerdo da Equação 2.18 é designado por fator de dispersão (OZO-NEK, 2012).

De acordo com Gogate e Pandit (2001), o número de cavitação mede a resistência do fluxo à cavitação.

O número de cavitação no qual o início da cavitação ocorre é conhecido como número de início da cavitação C_{Vi} . Idealmente, o início da cavitação ocorre em $C_{Vi} = 1$ e há efeitos cavitacionais significativos no valor de C_V inferior a 1. De acordo com o trabalho de Gogate e

Pandit (2001), em sistemas com números de cavitação maiores que 1, as magnitudes dos pulsos de pressão gerados são muito baixas, insignificantes para provocar uma alteração química desejada. Dessa forma, para se obter o máximo de benefícios do reator, as condições de fluxo e geometria devem ser ajustadas de tal forma que o número de cavitação seja inferior a 1 (GOGATE; PANDIT, 2001).

2.3 SURFACTANTE

Os surfactantes ou agentes tensoativos são comumente usados em residências como detergentes ou produtos de higiene pessoal, na agricultura como componentes de pesticidas, bem como na indústria farmacêutica, óleo, papel, mineração, têxtil e tinturaria, entre outras (MONDAL *et al.*, 2019).

Surfactantes são substâncias naturais ou sintéticas que possuem em sua estrutura duas regiões bem definidas com afinidades distintas a solventes diferentes e imiscíveis. De uma forma geral, os surfactantes possuem uma região hidrofílica (com afinidade à água) e uma região hidrofóbica, solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras.

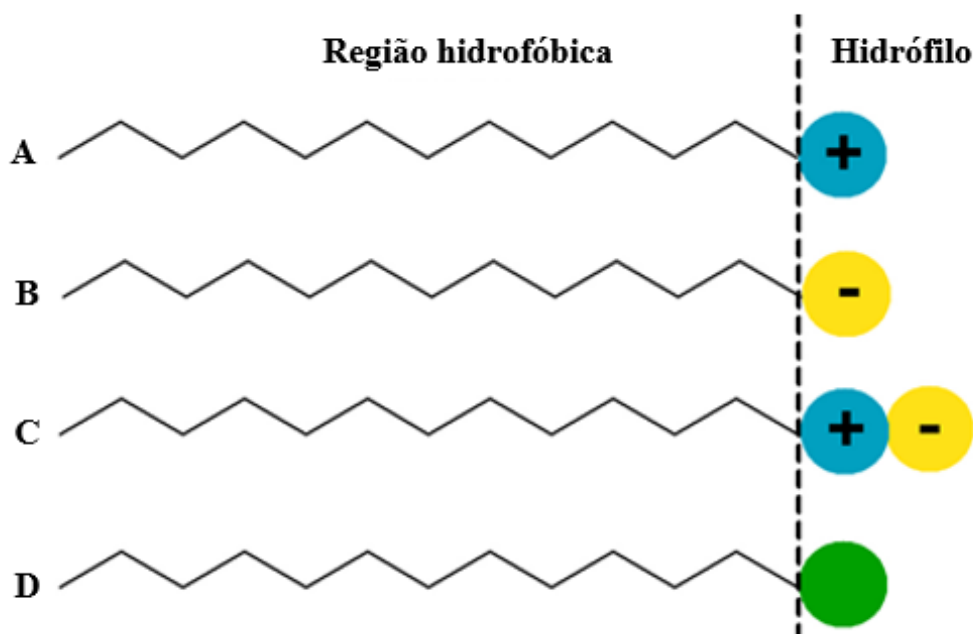
Uma das propriedades características dos surfactantes é a capacidade de diminuir a tensão superficial do meio (DALTIM, 2011). Os tensoativos apresentam outra importante propriedade, a capacidade de formar agregados esféricos, denominadas micelas (MANIASSO, 2001).

A formação de micelas é uma propriedade importante dos tensoativos que os torna adequados para a função de limpeza: as sujidades de natureza hidrofóbica são retidas dentro das micelas, impedindo-se assim que entrem novamente em contato com a superfície e promovendo sua limpeza (GONÇALVES *et al.*, 2015).

Em sistemas aquosos, o grupo hidrofóbico é geralmente um grupo de hidrocarbonetos de cadeia longa (geralmente 8 a 18 átomos). A região hidrofílica é representada por um grupo iônico ou altamente polar. A classificação química mais útil de agentes tensoativos é baseada na natureza da região hidrofílica, conforme apresentado na Figura 2.10 (MYERS, 2006). As quatro classes básicas de surfactantes são definidas como segue:

- A Catiônico: O hidrófilo possui uma carga positiva;
- B Aniônico: O hidrófilo é um grupo carregado negativamente;
- C Anfóteros: O hidrófilo contém carga negativa e positiva.
- D Não iônico: O hidrófilo não possui carga, mas possui solubilidade em água devido a existência de grupos altamente polares.

Figura 2.10 – Representação esquemática dos surfactantes (A) catiônicos, (B) aniônicos, (C) anfóteros e (D) não iônicos.



Dentre os tensoativos aniônicos, o Dodecil Sulfato de Sódio (DSS), também denominado de Lauril Sulfato de Sódio, com fórmula molecular $C_{12}H_{25}NaO_4S$, é o representante mais comum (NGUYEN *et al.*, 2016).

A molécula deste tensoativo possui uma cadeia de 12 átomos de carbono, ligados a um grupo sulfato. A Figura 2.11 apresenta a fórmula estrutural do DSS.

Figura 2.11 – Fórmula estrutural do Dodecil Sulfato de Sódio (DSS).

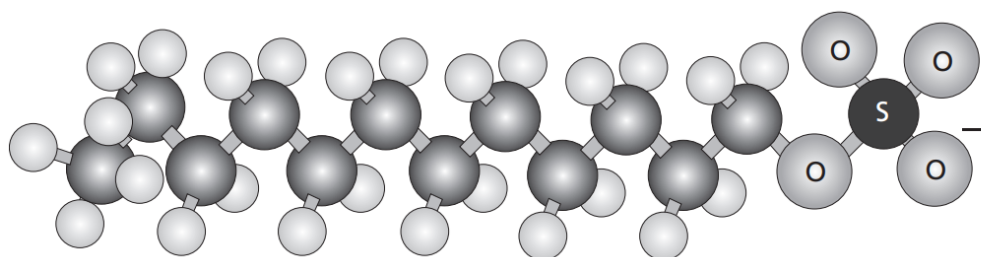


A molécula de Dodecil Sulfato de Sódio apresenta uma carga negativa associada à presença de quatro átomos de oxigênio (o oxigênio é muito eletronegativo) o que reforça a característica de polaridade negativa dessa parte da molécula (Figura 2.12). Moléculas com regiões polares como essas, de alta carga negativa, têm a característica de atrair fortemente as moléculas de água em sua vizinhança, gerando uma região de moléculas de água organizadas à sua volta chamada de camada de solvatação (DALTIM, 2011).

O Dodecil Sulfato de Sódio é muito utilizado em detergentes comerciais, sabonetes, xampus, entre outros. É também um dos principais ingredientes de outros produtos como papel, polímero e cosméticos (NGUYEN *et al.*, 2016). Está presente na faixa de 3 – 20 mg/L em águas residuais domésticas (CHAKRABORTY *et al.*, 2021). A concentração em efluentes industriais pode chegar a 300 mg/L (MUKHERJEE *et al.*, 2020).

Processos oxidativos avançados de tratamento de águas residuais têm sido utilizados

Figura 2.12 – Representação esquemática da molécula Lauril Sulfato de Sódio em solução (DAL-TIN, 2011).



para degradar o DSS. Tratamentos fotoquímicos UV – H_2O_2 (MONDAL *et al.*, 2019), O_3 – UV – H_2O_2 (ARSLAN *et al.*, 2018), processo fotocatalítico UV/ ZnO (SAMADI *et al.*, 2014) e eletroquímico (NGUYEN *et al.*, 2016) foram avaliados.

Mukherjee *et al.* (2020) estudou a degradação de uma solução de 40 L de Dodecil Sulfato de Sódio por cavitação hidrodinâmica acoplada ao tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e reagente Fenton. Os resultados foram promissores: 95% de degradação apenas com o tratamento individual de cavitação, e menores tempos de degradação com adição desses oxidantes.

O possível mecanismo de degradação ou mineralização do DSS por processos oxidativos avançados (POA) pode ser explicado na Figura 2.13. O DSS é primeiro clivado em sulfato e 1-dodecanol ($C_{12}H_{26}O$), que é posteriormente hidroxilado pelos radicais hidroxila para formar dodecanal ($C_{12}H_{24}O$) e ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$). A oxidação contínua por radicais $\bullet OH$ finalmente produz ácidos orgânicos de baixo peso molecular (C_{11} a C_1) e CO_2 (MUKHERJEE *et al.*, 2020).

Neste capítulo foi realizada a revisão bibliográfica sobre o assunto, com o objetivo de propiciar o melhor entendimento sobre a eletrólise alcalina da água e o processo de cavitação hidrodinâmica. Informações sobre o poluente a ser tratado também foram apresentadas. No próximo capítulo será descrita a metodologia utilizada para a construção da unidade experimental e o planejamento de experimentos proposto.

Figura 2.13 – Possível mecanismo de degradação do DSS.

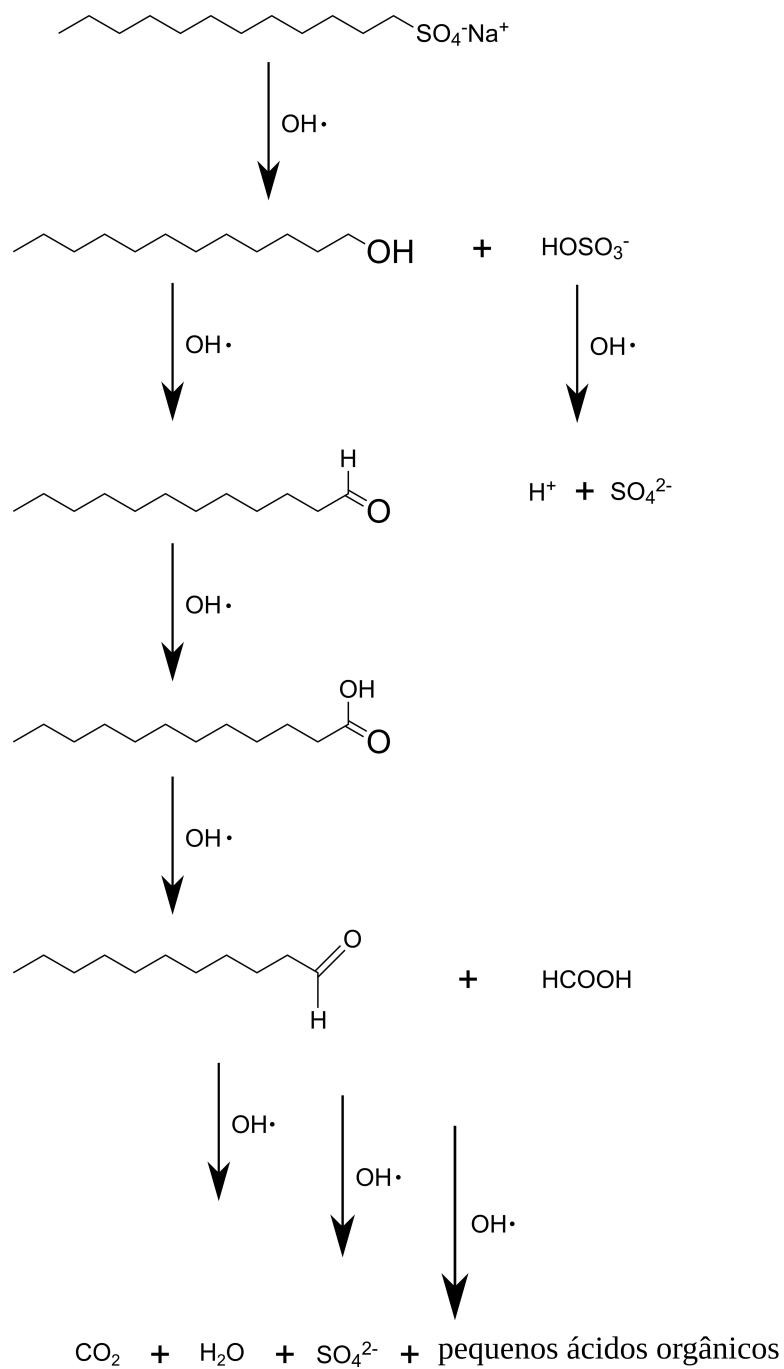


Figura adaptada de Mukherjee et al. (2020).

3 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste projeto foi dividida, basicamente, em seis partes principais:

- Construção da célula eletrolítica;
- Geração de oxigênio através da célula eletrolítica utilizando energia solar;
- Testes de eficiência das células eletrolíticas conectadas em série;
- Montagem do sistema de cavitação hidrodinâmica e planejamento experimental para degradação de DSS com este sistema;
- Testes com a injeção de oxigênio no processo de cavitação hidrodinâmica;
- Análise fluidodinâmica computacional do processo.

3.1 CONSTRUÇÃO DA CÉLULA ELETROLÍTICA

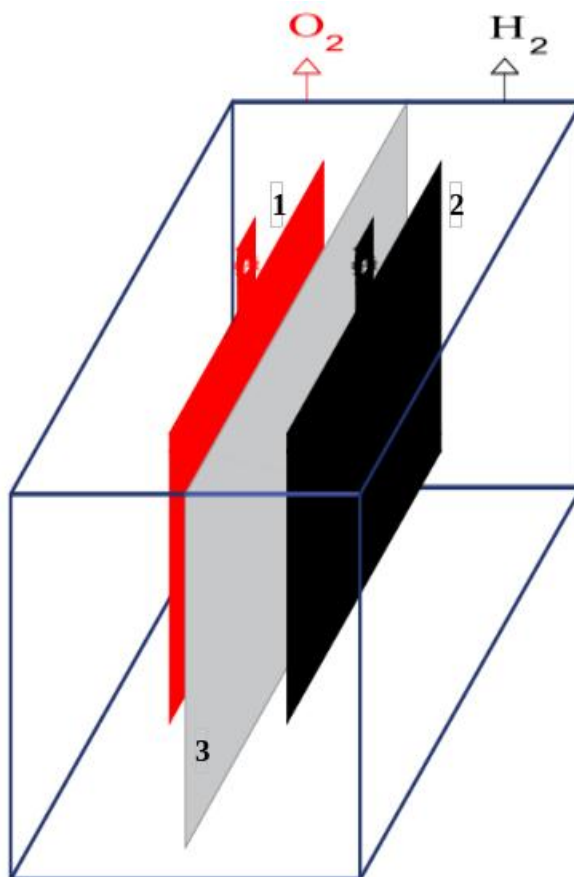
A etapa inicial do projeto concentrou-se em construir uma célula eletrolítica de baixo custo e com consideráveis produções de gases, observando os parâmetros de eficiência da eletrólise alcalina da água.

A célula eletrolítica construída é apresentada na Figura 3.1. O corpo da célula foi concebido com geometria retangular e utilizou-se acrílico para a construção da mesma. As dimensões da célula foram $13,5\text{ cm} \times 12,0\text{ cm} \times 7,0\text{ cm}$, totalizando células com capacidade de $1,13\text{ L}$.

A extremidade superior do reator foi projetada para receber as conexões elétricas necessárias, bem como, conter os dutos de passagem de fluidos. Duas tubulações (diâmetro interno de $0,4\text{ cm}$) foram ajustadas paralelamente aos eletrodos, de forma a permitir a saída de cada um dos gases produzidos.

Eletrodos de metais nobres, como ouro, prata, platina e paládio, são materiais ideais para eletrólise alcalina de água, mas seus altos custos os tornam inviáveis para este tipo de aplicação. Por esse motivo, os metais comumente usados incluem cobre, titânio, alumínio, aço galvanizado e aço inoxidável (BARCO-BURGOS *et al.*, 2020). Os estudos de Olivares-Ramírez *et al.* (2007), Lavorante e Franco (2016) e Zeng e Zhang (2014) confirmaram a eficiência do eletrodo de aço inoxidável 316 em eletrólises aquosas alcalinas devido ao maior teor de níquel presente nesse material. Por essa razão, devido à busca pela construção de uma célula de baixo custo, os eletrodos (cátodo e ânodo) foram confeccionados com aço inoxidável 316.

Figura 3.1 – Célula eletrolítica projetada com (1) ânodo; (2) cátodo e (3) diafragma para separação dos gases O_2 e H_2 .



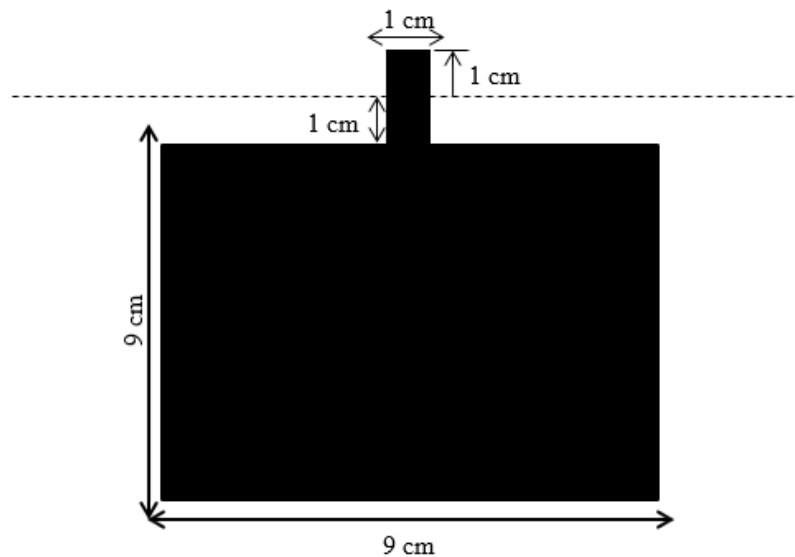
Os eletrodos foram confeccionados em formato de um quadrado ($9,0\text{ cm} \times 9,0\text{ cm}$), conforme mostrado na Figura 3.2. A escolha pelo formato de um quadrado e não de um cilindro, baseia-se no fato de que eletrodos com uma área de superfície maior resultam em processos mais eficientes, uma vez que há maior área disponível para as reações de oxirredução. Para receber as conexões elétricas necessárias, os eletrodos foram construídos com encaixes (dimensões de $1,0\text{ cm} \times 1,0\text{ cm}$), que foram dispostos acima das células eletrolíticas.

A distância entre os eletrodos é um importante parâmetro para garantir boas eficiências da eletrólise. De acordo com Mazloomi e Sulaiman (2012), quanto menor for o espaço entre os eletrodos, menor é a resistência elétrica obtida. Diante disso, os eletrodos foram dispostos com espaçamento mínimo de 2 cm .

O material do diafragma é de fundamental importância para o processo de eletrólise. Ele mantém a separação do hidrogênio e do oxigênio nos eletrolisadores de água, mas permite a transferência de ânions e cátions (ZENG; ZHANG, 2010). Na construção da célula eletrolítica, optou-se pela utilização do Zirfon® Perl UTP 500 (Zirfon) que foi doado pela empresa AGfa Materials (Bruxelas, Bélgica).

O Zirfon consiste em uma combinação de óxido de zircônio e polissulfona e possui

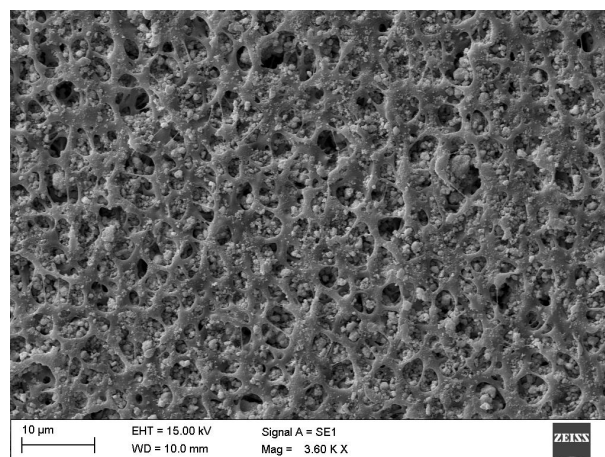
Figura 3.2 – Formato do eletrodo utilizado no projeto da célula eletrolítica.



uma espessura de 0,5 mm. Apresenta excelente condutividade iônica, resistência a soluções altamente alcalinas e impermeabilidade a passagem de gases, dando-lhe as propriedades certas para atuar como um diafragma no processo de eletrólise. A condutividade iônica relatada do Zirfon é comparável à condutividade relatada para membranas de Nafion usadas na eletrólise de água no processo PEM e, portanto, consiste em um excelente diafragma para eletrolisadores alcalinos de alta eficiência (GROOT; VREMAN, 2021).

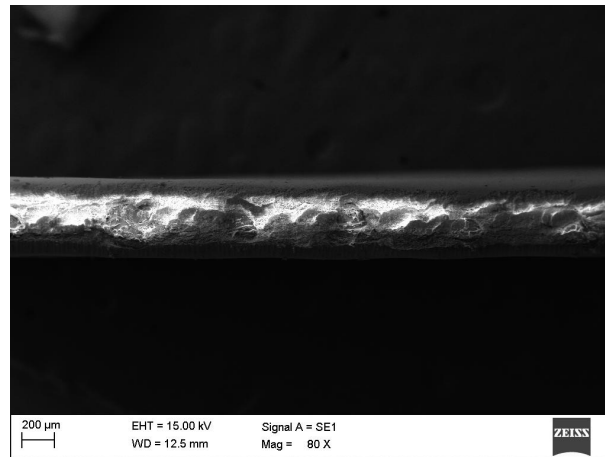
O diafragma Zirfon foi disposto no centro da célula eletrolítica, a 1 cm de distância de cada eletrodo. As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam as imagens do material obtidas através do microscópio eletrônico de varredura EVO MA 10 (Marca Zeiss®). Nestas imagens, o tecido polimérico de malha pode ser facilmente identificado.

Figura 3.3 – Imagem de MEV do diafragma Zirfon utilizado no projeto da célula eletrolítica.



Com o objetivo de comparar os efeitos benéficos da utilização desta membrana como

Figura 3.4 – Seção transversal do diafragma Zirfon obtida por MEV.



diafragma, testes no sistema eletrolítico foram também realizados com a utilização de uma placa de acrílico como parede divisória das regiões anódica e catódica. Dessa forma, a placa com espessura de 0,7 cm e 10 cm de altura foi disposta entre os dois eletrodos de aço inoxidável, com o objetivo impedir a mistura dos gases produzidos. Entretanto, como para a ocorrência da eletrólise é necessário que haja transferência iônica entre os eletrodos, a placa de acrílico possuía um comprimento menor que a altura do reator, permitindo o contato iônico na parte inferior da célula e evitando a mistura dos gases oxigênio (ânodo) e hidrogênio (cátodo).

3.2 PRODUÇÃO DE OXIGÊNIO POR ELETRÓLISE ALCALINA DA ÁGUA UTILIZANDO ENERGIA SOLAR

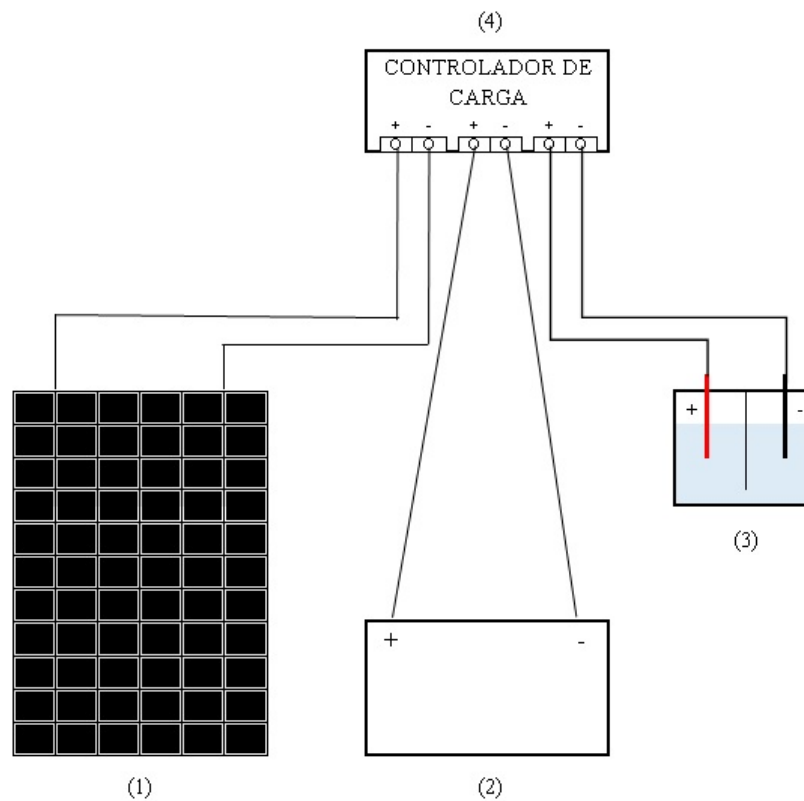
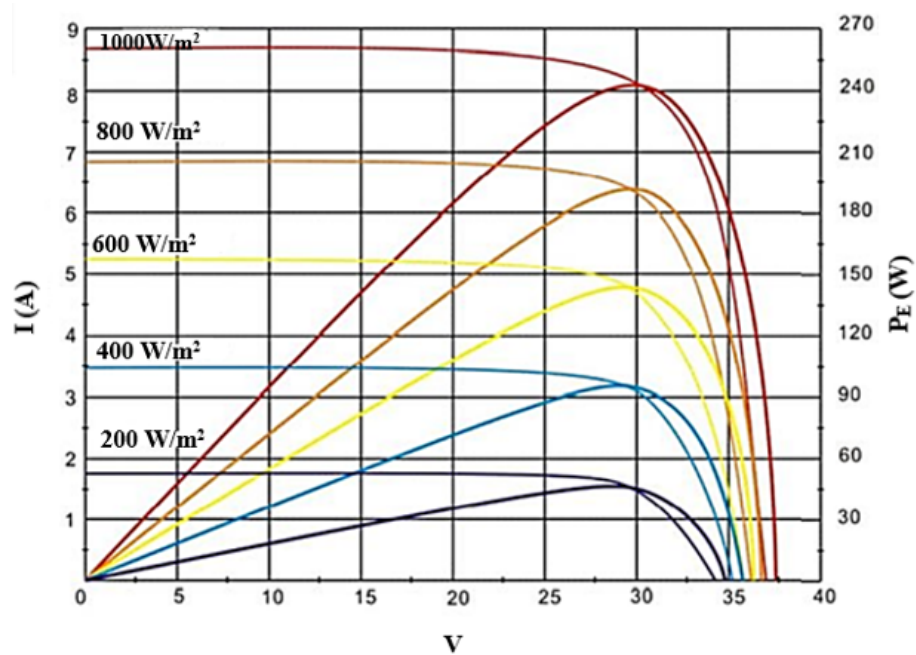
Para geração de oxigênio por eletrólise alcalina e energia solar foi utilizado o sistema apresentado pela Figura 3.5, composto por (1) placa fotovoltaica, (2) bateria solar estacionária, (3) célula eletrolítica e (4) controlador de carga.

Foi utilizada uma placa fotovoltaica de silício policristalino de 230 W, marca Sun Earth, cedida em comodato pela empresa Algar Telecom. O painel era composto por 60 células com área total de 1,55 m². Os principais dados elétricos estão apresentados na Tabela 3.1. As curvas de corrente por tensão ($I - V$) e potência por voltagem ($P_E - V$) para o módulo fotovoltaico, em vários níveis de radiação, são mostradas na Figura 3.6.

Tabela 3.1 – Informações elétricas do módulo fotovoltaico.

Potência máxima (W)	230
Tensão de máxima potência (V)	29,1
Corrente de máxima potência (A)	7,91
Tensão de circuito aberto (V)	36,6
Corrente de curto-circuito (A)	8,37
Eficiência do módulo (%)	13,9

Figura 3.5 – Sistema para produção de oxigênio por energia solar.

Figura 3.6 – Curvas $I - V$ e $P_E - V$ para a placa utilizada no projeto em vários níveis de radiação.

Fonte: (Fabricante).

Para aumentar a eficiência na captação dos raios solares pela placa fotovoltaica, precisou-se verificar o melhor local para sua instalação quanto à inclinação e orientação. De acordo com [Rüther \(2004\)](#), como regra geral, a inclinação ótima com relação à horizontal para incidência solar máxima em regime anual é dada pela latitude local. A orientação ideal é a de uma superfície voltada para o equador (norte geográfico para instalações no hemisfério sul e sul geográfico para instalações no hemisfério norte).

Dessa forma, o painel fotovoltaico foi instalado no telhado do Laboratório de Processos Ambientais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (*Campus Univerdecidade*, Uberaba). O painel fotovoltaico foi apoiado em um suporte fixo construído com inclinação da latitude local ($19^{\circ}45'27''$) e com orientação para o norte geográfico.

A conexão elétrica entre a placa fotovoltaica e o controlador de carga foi realizada por cabos de cobre flexíveis (6 mm^2 450/750 V). O controlador de carga utilizado no sistema era do tipo MPPT (*Maximum Power Point Tracking*), marca EPEVER, modelo TRIRON 30 A (12/24V).

Para que o módulo PV tivesse o máximo aproveitamento da capacidade de energia elétrica que ele fosse capaz de produzir, ele deveria operar no ponto de máxima potência (PMP) de acordo com a radiação, conforme Figura [3.6](#). Para garantir essa situação, deve-se utilizar uma técnica de rastreamento que procure esse ponto. Os controladores que se baseiam nesse princípio de funcionamento são denominados de MPPT.

O controlador MPPT garante que a máxima potência que está sendo gerada seja efetivamente extraída dos módulos fotovoltaicos. Este tipo de controlador possui um mecanismo de controle eletrônico que observa continuamente as modificações na curva característica $I - V$ ([PINHO J. T.; GALDINO, 2014](#)). O algoritmo MPPT altera a relação de tensão e a corrente. Ou seja, quando a tensão de saída é diminuída, a corrente é aumentada proporcionalmente ([FILHO et al., 2020](#)). De acordo com [Villalva \(2015\)](#), o MPPT pode ter um ganho de até 30% de energia com relação aos demais tipos de controle, conforme mostrado na Figura [3.7](#).

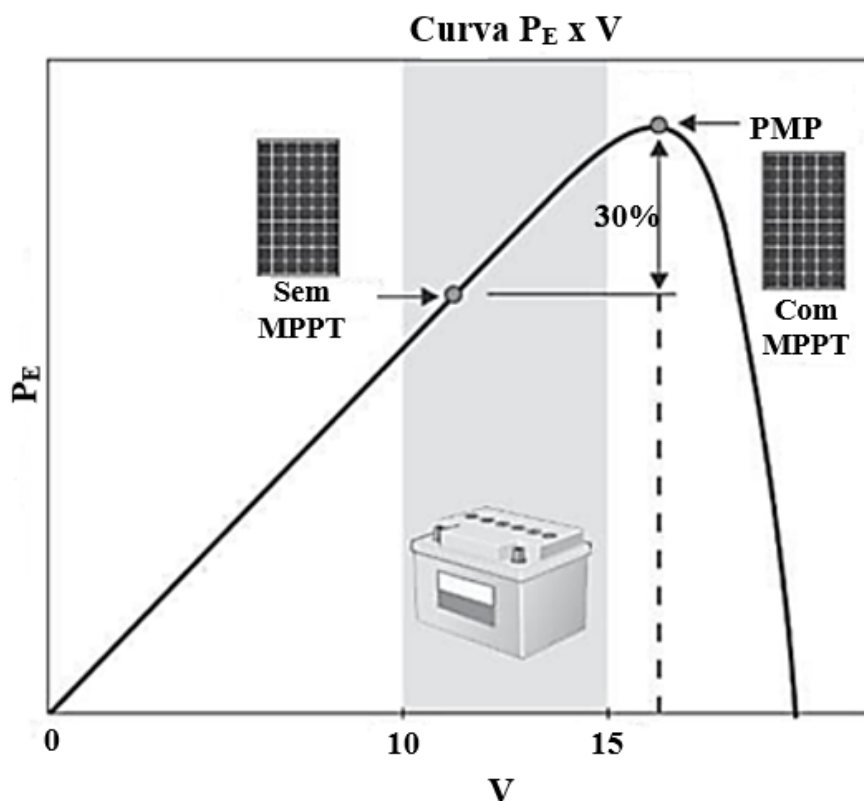
Além de otimizar a energia gerada pelos módulos fotovoltaicos, os controladores gerenciam a energia consumida pela carga para garantir que o processo de carga e descarga das baterias aconteça de forma eficiente e segura ([PINHO J. T.; GALDINO, 2014](#)).

O controlador de carga utilizado apresentava uma entrada, para conexão da placa fotovoltaica e duas saídas, para conexão de baterias e da carga a ser alimentada. Dessa forma, a bateria foi conectada a célula eletrolítica através do controlador.

Foi utilizada uma bateria solar estacionária 165Ah /150 Ah, marca Heliar Freedom. A bateria funciona como um sistema de armazenamento de energia. Baterias do tipo estacionárias são projetadas para suportar maiores ciclos de descarga sendo adequadas para o uso em sistema solares fotovoltaicos ([PINHO J. T.; GALDINO, 2014](#)).

A configuração do sistema fotovoltaico utilizado no projeto é denominada *off-grid*. Os

Figura 3.7 – Ponto de máxima potência e o operação do módulo com controlador MPPT (VILLALVA, 2015).



sistemas fotovoltaicos *off-grid* são aqueles que não são conectados à rede de distribuição da concessionária de energia. Também conhecido como sistema autônomo ou isolado. Esse tipo de sistema tem como fonte de energia somente a radiação solar e permite alimentar cargas tanto em momento em que há geração, como em momentos em que não há radiação suficiente. Para isso, o excedente de energia gerada é armazenado em baterias, que têm a função de fornecer energia para a carga quando a geração fotovoltaica for insuficiente ou inexistente, mantendo a estabilidade no fornecimento de energia (VILLALVA, 2015).

A necessidade de utilizar este tipo de configuração neste trabalho foi devido à necessidade de manter a taxa de produção de gás em uma faixa constante. Sabe-se que a densidade de corrente é determinante para a produção de gás oxigênio e hidrogênio na eletrólise alcalina da água. Dessa forma, variações constantes na radiação, levariam a elevadas alterações na corrente e, consequentemente flutuações na vazão produzida. Com a utilização do sistema *off-grid*, permitiu-se a operação da eletrólise em uma faixa de corrente mais constante, uma vez que, em momentos em que a energia fornecida pela placa fotovoltaica não era suficiente para suprir a demanda da célula, o controlador de carga acionava a bateria solar para fornecer a energia necessária.

Com a montagem do sistema para eletrólise alcalina da água por energia solar, gás oxigênio foi produzido no ânodo da célula eletrolítica e gás hidrogênio, por sua vez, foi gerado

no cátodo.

Com o sistema operando, outras 4 células eletrolítica geometricamente idênticas foram confeccionadas, de modo a investigar o efeito de operação da eletrólise em série com diferentes configurações. Maiores detalhes de como foi realizada esta investigação são descritos a seguir.

3.3 EFICIÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE CÉLULAS ELETROLÍTICAS CONECTADAS EM SÉRIE

Com o objetivo de melhor aproveitar a potência disponível para realização da eletrólise alcalina da água e a baixa resistência elétrica apresentada pela célula eletrolítica, optou-se pela construção de mais células. O objetivo foi investigar a operação da eletrólise alcalina da água em série. A vantagem de se operar com células em série é que a produção de oxigênio gerada por cada célula é somada resultando em um fluxo de gás único e com vazão superior. Além disso, pode-se trabalhar com densidades de correntes mais brandas (inferiores a 30 A). Na configuração em série, a densidade de corrente fornecida pelo conjunto mantém-se constante em cada célula eletrolítica.

Com as células eletrolíticas construídas, foram analisadas várias configurações com o objetivo de investigar o efeito de corrente, concentração de eletrólito e número de células em operação. Todos esses parâmetros estão relacionados entre si e uma investigação detalhada de cada arranjo foi necessária para otimizar maiores produções de oxigênio e maiores eficiências.

Para isso, foram realizados arranjos com 5, 4, 3 e 2 células eletrolíticas conectadas em série. A concentração de eletrólito em cada configuração variou de 1 a 7 mol/L, em intervalos de 1 mol/L. Utilizar apenas 1 célula eletrolítica no sistema, resultou em densidades de correntes elevadas (superiores a 40 A) em todas as concentrações, sob as quais o conjunto painel fotovoltaico/bateria não conseguiu operar, sendo desligado através do controlador de carga.

Em estudos anteriores com uma célula de baixo custo (parede de acrílico e eletrodos cilíndricos), Cunha (2017) avaliou três tipos de eletrólitos no processo de eletrólise alcalina da água: hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de lítio (LiOH). De acordo com as observações de Cunha (2017), maiores vazões de gases de eletrólise foram obtidas quando se utilizou hidróxido de potássio como eletrólito. Em analogia ao trabalho de Cunha (2017), optou-se por utilizar hidróxido de potássio como eletrólito nos experimentos de eletrólise da água nesta tese.

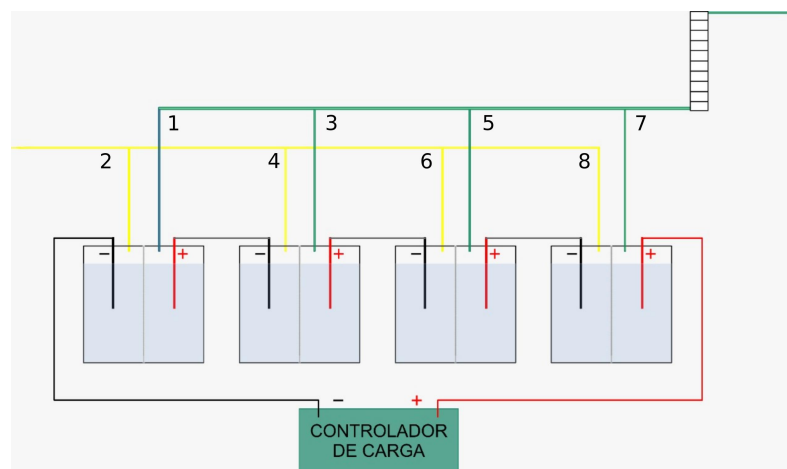
O consumo de eletrólito durante o tempo de realização dos experimentos, em condições de temperatura e pressão ambiente, é praticamente nulo. Dessa forma, não havia reposição de eletrólito durante os ensaios experimentais.

A Figura 3.8 apresenta o exemplo de arranjo de 4 células conectadas em série. Todas as conexões elétricas entre as células foram realizadas por cabos de cobre flexíveis (10 mm² 450/750 V). As saídas do gás oxigênio (1, 3, 5 e 7) de cada célula foram interligadas por

conectores. O fluxo final de gás oxigênio produzido por todas as células foi medido através um rotômetro localizado no final da linha (escala: 100 a 1000 mL/min). As saídas do gás hidrogênio (2, 4, 6 e 8), por sua vez, também foram conectadas e a vazão resultante foi descarregada para a atmosfera.

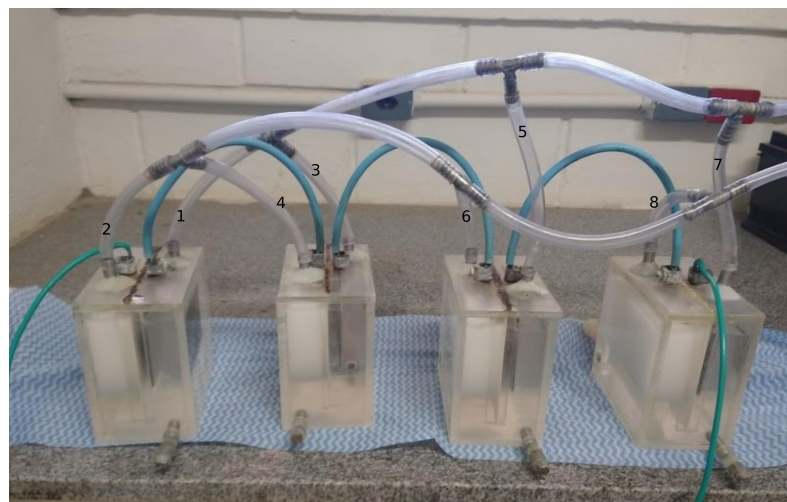
Os polos positivos e negativos de cada configuração foram conectados ao módulo fotovoltaico e a bateria solar estacionária, através do controlador de carga. A corrente e voltagem em operação foram fornecidas pelo controlador.

Figura 3.8 – Células conectadas em série com (1), (3), (5), (7) saídas de gás O_2 e (2), (4), (6) e (8) saídas de gás H_2 .



Na Figura 3.9 é possível observar o arranjo de 4 células conectadas em série, produzindo gás hidrogênio no cátodo (à esquerda de cada célula) e gás oxigênio no ânodo (à direita de cada célula).

Figura 3.9 – Produção de gases H_2 (à esquerda) e O_2 (à direita) através de células eletrolíticas conectadas em série com (1), (3), (5), (7) saídas de gás O_2 e (2), (4), (6) e (8) saídas de gás H_2 .



Para determinar a eficiência energética de cada configuração, utilizou-se a produção de gás oxigênio, por unidade de energia consumida, conforme Equação 3.1:

$$q = \frac{Q_{O_2}}{P_E} \quad (3.1)$$

em que q é volume de gás oxigênio produzido por unidade de energia (mL/J), Q_{O_2} é a vazão volumétrica de oxigênio (mL/s) e P_E é a potência elétrica consumida pelo eletrolisador (W), dada pelo produto entre corrente (I) e tensão (V).

Após a determinação da melhor configuração para eletrólise alcalina da água e, consequentemente, para a geração de oxigênio de forma mais eficiente, procedeu-se à etapa de degradação do DSS por cavitação hidrodinâmica. Posteriormente, a degradação deste surfactante foi analisada mediante a combinação da cavitação hidrodinâmica e injeção de gás oxigênio produzido por eletrólise alcalina da água com energia solar.

3.4 DEGRADAÇÃO DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO UTILIZANDO CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

Para a degradação do Dodecil Sulfato de Sódio (DSS) por cavitação hidrodinâmica, algumas etapas foram realizadas. Inicialmente, precisou-se verificar o método de análise de degradação do surfactante e realizar uma curva de calibração correspondente. Posteriormente, seguiu-se a montagem do reator de cavitação hidrodinâmica e a determinação do número de cavitação. Após estas etapas, foi realizado um planejamento composto central (PCC) para determinar os principais efeitos das variáveis que atuam na degradação do DSS por cavitação (pressão, concentração e pH). Com os efeitos estimados, pode-se iniciar os experimentos com a injeção de oxigênio acoplada à cavitação hidrodinâmica. Todas essas etapas são apresentadas a seguir.

3.4.1 Levantamento da curva de calibração para análise da concentração de DSS

Para a análise da concentração do DSS foi utilizado a norma da *NBR10738* da ABNT que prescreve o método espectrofotométrico do azul de metileno para a determinação de surfactantes aniônicos em amostras de água, efluentes domésticos e industriais.

Nesse tipo de análise ocorre a formação de compostos entre os surfactantes aniônicos e espécies catiônicas intensamente coloridas, como o azul de metileno. Na presença do surfactante aniônico, o reagente catiônico forma um complexo estável, um composto íon-associado, ainda menos solúvel em água. Esta reação se dá pela neutralização da carga positiva pelo grupo polar do surfactante. O resultado desta reação é um composto facilmente extraído através de solventes orgânicos, como o clorofórmio. A quantidade de surfactante presente na amostra confere a intensidade da cor do complexo formado. A sensibilidade da análise colorimétrica é suficiente para permitir a detecção da concentração do DSS na mistura (CROSS, 1977).

Dessa forma, para o levantamento das curvas de calibração do DSS (absorvância x concentração), foram preparadas nove soluções padrões do surfactante (concentrações de 0 a 3 mg/L). As soluções formadas após a reação de complexação com o azul de metileno, foram submetidas a três extrações sucessivas com clorofórmio. Em seguida, foram realizadas lavagem ácida da fase orgânica e mais duas extrações sucessivas com clorofórmio. As medidas de absorvância foram então realizadas no comprimento de onda de 652 nm, utilizando o espectrofotômetro Lambda 25 UV/VIS (Marca PerkinElmer®). O procedimento para a confecção da curva de calibração foi realizado em triplicata. A relação obtida entre a absorvância (A) e a concentração de DSS (C) é apresentada no Apêndice I.

Para as análises de degradação do surfactante, todas as amostras foram submetidas ao mesmo procedimento de complexação e extrações sucessivas com clorofórmio. Posteriormente, as absorvâncias das amostras resultantes foram medidas e com a utilização da curva de calibração obtida, foi possível determinar as concentrações iniciais e concentrações pós-tratamento com cavitação hidrodinâmica e com cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de oxigênio.

3.4.2 Montagem do sistema de cavitação hidrodinâmica

O primeiro passo para a degradação do Dodecil Sulfato de Sódio por cavitação hidrodinâmica foi a construção do sistema para proporcionar a cavitação. Para isso, utilizou-se a configuração do tipo placa de orifício. A Figura 3.10 apresenta o sistema projetado.

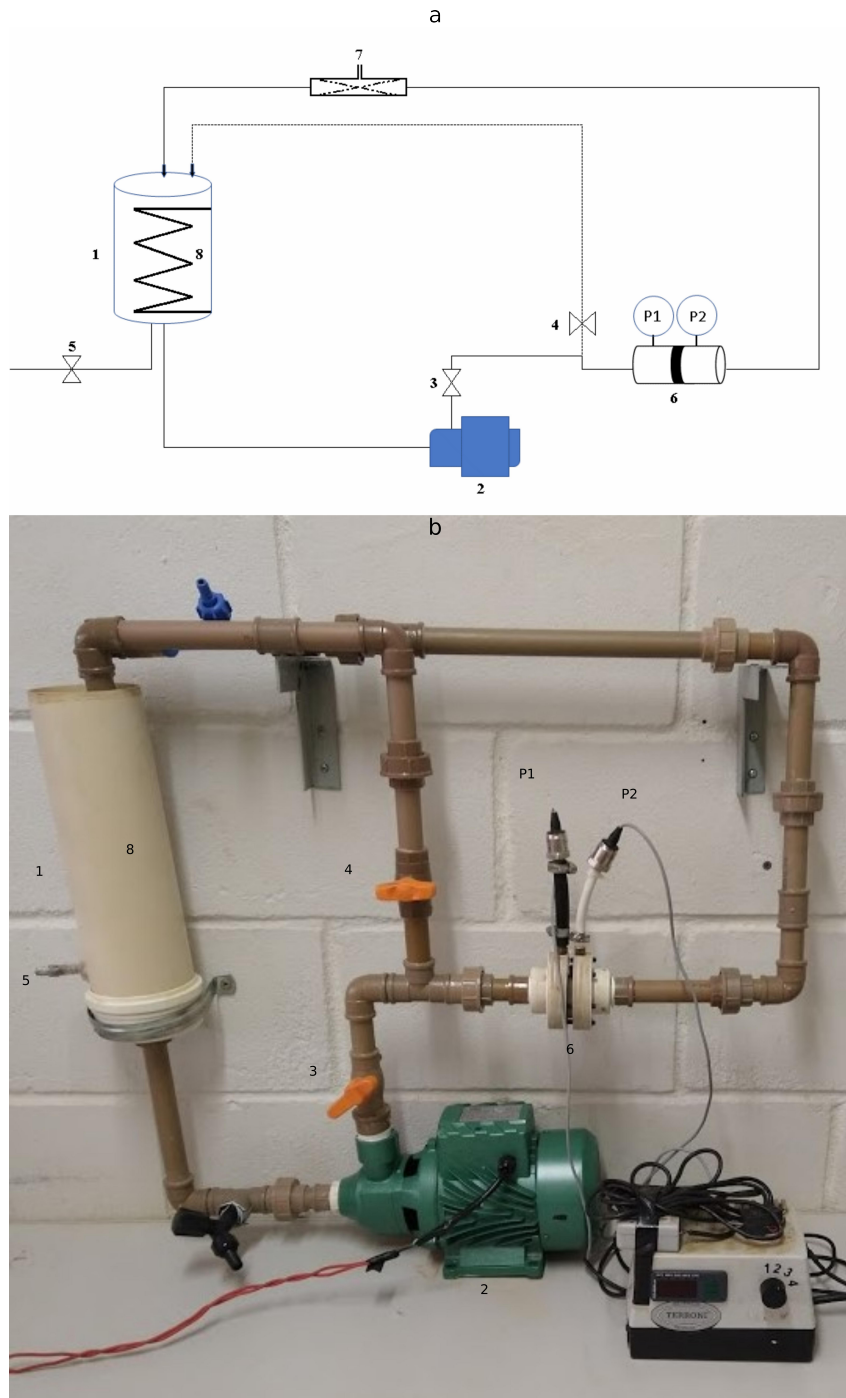
A configuração do reator de cavitação hidrodinâmica consiste: (1) um tanque de armazenamento com capacidade de 2,8 L, (2) uma bomba peristáltica (marca Thebe, potência nominal de 750 W, vazão máxima 3,2 m³/h), (3, 4) válvulas para controle manual da vazão, (5) válvula para coleta de amostras, (6) placa de orifício acomodada com flanges, (7) tubo Venturi para injeção de gás oxigênio, quando necessário, e (8) serpentinas concêntricas para manutenção da temperatura da solução do tanque.

A placa de orifício utilizada no sistema possuía uma abertura circunferencial de 2 mm, espessura de 6 mm e diâmetro de 58 mm. As tubulações usadas no sistema foram de PVC e possuíam um diâmetro interno de 19 mm. O lado de sucção da bomba peristáltica foi conectado ao fundo do tanque de armazenamento. A descarga da bomba se ramificava na linha principal e na linha *bypass*. A linha de *bypass* estava equipada com a válvula para controlar manualmente a pressão através da linha principal. A linha principal continha o dispositivo de cavitação (placa de orifício) e o tubo Venturi para injeção de oxigênio (quando necessário).

Sensores de pressão (P1 e P2) foram posicionados antes e após a placa de orifício para verificar a pressão do fluido à montante e à jusante do dispositivo de cavitação. Os sensores foram conectados a um medidor de pressão (Marca Terroni®).

Duas serpentinas de cobre com diâmetro interno de 7,9 mm foram inseridas dentro do tanque de armazenamento. Nestes dispositivos, circulava-se água para resfriamento, oriunda de

Figura 3.10 – (a) Representação esquemática da unidade experimental para os testes de cavitação hidrodinâmica mediante o uso de uma placa de orifício e (b) imagem real da unidade experimental constituída por: (1) tanque de armazenamento; (2) bomba peristáltica; (3), (4), (5) válvulas; (6) placa de orifício acomodada por flanges; (7) Venturi para injeção de gás oxigênio; (P1) sensor de pressão à montante da placa de orifício e (P2) sensor de pressão à jusante da placa de orifício.



um banho de gelo, com o objetivo de manter a temperatura da solução em aproximadamente $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. Para a circulação da água, utilizou-se uma eletrobomba (Marca Emicol®, potência 34 W).

3.4.3 Determinação do número de cavitação

Para determinar o número de cavitação (C_V) foi utilizada a Equação 3.2, derivada da equação de Bernoulli, conforme apresentado na seção 2.2.6.

$$C_V = \frac{P_2 - P_V}{\frac{1}{2}\rho v_0^2} \quad (3.2)$$

Os números de cavitação foram determinados para as diferentes pressões utilizadas nos experimentos.

A pressão à jusante da placa de orifício (P_2) foi obtida através do sensor de pressão posicionado logo após a placa de orifício. Para os cálculos, considerou-se a pressão de vapor (P_V) e a densidade (ρ) da água na temperatura média dos experimentos.

Para a determinação da velocidade (v_0) foi necessário obter o valor da vazão do sistema nas diferentes pressões. Para isso, a tubulação de saída do sistema foi desconectada do tanque de armazenamento e acoplada a uma proveta graduada. Com o intervalo de tempo cronometrado (Δt) e o volume de líquido da proveta (V_L), utilizou-se a Equação 3.3 para determinar a vazão volumétrica (Q_V). As medidas foram realizadas em triplicata.

$$Q_V = \frac{V_L}{\Delta t} \quad (3.3)$$

A velocidade de escoamento do fluido na constrição foi obtida dividindo-se a vazão volumétrica do líquido pela área do orifício da placa ($3,14 \cdot 10^{-6}\text{m}^2$), conforme Equação 3.4:

$$v_0 = \frac{Q_V}{3,14 \cdot 10^{-6}\text{m}^2} \quad (3.4)$$

Com a determinação do número de cavitação, procedeu-se à realização do planejamento composto central.

3.4.4 Planejamento Composto Central para determinação dos efeitos relevantes no processo de cavitação

O rendimento ideal da cavitação hidrodinâmica é o resultado de vários parâmetros otimizados (SAHARAN *et al.*, 2013). Em seus estudos, Gogate e Patil (2015) consideraram a pressão de entrada, o pH da solução a ser tratada e concentração do contaminante, como parâmetros operacionais determinantes. Diante disso, para determinar os efeitos das principais

variáveis anteriormente mencionadas, bem como obter as condições ótimas de cavitação hidrodinâmica para utilizá-los nos experimentos com injeção de oxigênio, foi realizado um planejamento composto central (PCC).

Foram realizadas três réplicas no ponto central, obtendo-se um alfa de ortogonalidade (α) no valor de 1,35, totalizando, dessa forma, 17 experimentos. Para a elaboração da matriz de planejamento, a pressão de entrada (P), o pH e concentração de contaminante (C) foram codificadas respectivamente como X_1 , X_2 e X_3 , de acordo com as Equações 3.5, 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$X_1 = \frac{P(\text{bar}) - 3,5}{1,5} \quad (3.5)$$

$$X_2 = \frac{pH - 4,5}{2,5} \quad (3.6)$$

$$X_3 = \frac{C(\text{mg/L}) - 10}{5} \quad (3.7)$$

A Tabela 3.2 apresenta a matriz planejamento com os níveis das variáveis codificados e também com os valores originais.

A pressão de entrada, ou seja, a pressão à montante da placa de orifício, foi obtida através do sensor P1 posicionado antes da placa, conforme apresentado na Figura 3.10a. A pressão de entrada foi modificada através da manipulação de válvulas gaveta posicionadas na linha *bypass* e na linha principal. O maior valor de pressão utilizado nos experimentos (5,5 bar) foi também o maior valor de pressão alcançado pelo sistema.

De acordo com Gogate e Patil (2015), a degradação de contaminantes por cavitação hidrodinâmica em condições alcalinas é muito menor do que a observada em condições ácidas. Por essa razão, o planejamento foi realizado com valores de pH variando de 1,12 a 7,88. Para a correção do pH , foi utilizada uma solução 2 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4). As medidas foram realizadas em um medidor de pH de bancada (marca LAB1000®). A precisão do medidor utilizado é de duas casas decimais.

O nível de contaminação de efluentes domésticos por DSS é em torno de 10 mg/L (MUKHER-JEE *et al.*, 2020). Dessa forma, para aproximar a concentração da solução a ser tratada das concentrações reais de efluentes de águas residuais, foram utilizados valores de concentração variando de 3,23 a 16,77 mg/L. As soluções foram preparadas utilizando DSS adquirido da empresa Sigma-Aldrich (Pureza: 98,5%, peso molecular: 288,38 g/mol).

A temperatura também é um parâmetro operacional importante (GOGATE; PATIL, 2015). Entretanto, devido a seus efeitos redundantes citados anteriormente, optou-se por mantê-la constante, através da utilização de trocadores de calor. A temperatura foi monitorada constantemente através da utilização de um termômetro imerso no tanque de armazenamento.

Tabela 3.2 – Matriz do planejamento composto central (PCC) com três réplicas no ponto central.

nº experimento	Variáveis codificadas			Variáveis com valores originais		
	X_1	X_2	X_3	P (bar)	pH	C (mg/l)
1	-1,00	-1,00	-1,00	2,00	2,00	5,00
2	-1,00	-1,00	1,00	2,00	2,00	15,00
3	-1,00	1,00	-1,00	2,00	7,00	5,00
4	-1,00	1,00	1,00	2,00	7,00	15,00
5	1,00	-1,00	-1,00	5,00	2,00	5,00
6	1,00	-1,00	1,00	5,00	2,00	15,00
7	1,00	1,00	-1,00	5,00	7,00	5,00
8	1,00	1,00	1,00	5,00	7,00	15,00
9	-1,35	0,00	0,00	1,47	4,50	10,00
10	1,35	0,00	0,00	5,53	4,50	10,00
11	0,00	-1,35	0,00	3,50	1,12	10,00
12	0,00	1,35	0,00	3,50	7,88	10,00
13	0,00	0,00	-1,35	3,50	4,50	3,23
14	0,00	0,00	1,35	3,50	4,50	16,77
15	0,00	0,00	0,00	3,50	4,50	10,00
16	0,00	0,00	0,00	3,50	4,50	10,00
17	0,00	0,00	0,00	3,50	4,50	10,00

Todos os experimentos foram realizados com o tempo de tratamento de 120 minutos.

A variável resposta avaliada foi a porcentagem de degradação do Dodecil Sulfato de Sódio (D). Essa porcentagem foi obtida pela razão entre a diferença da concentração final (C_f) do surfactante e sua concentração inicial (C_0), conforme Equação 3.8

$$D = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \quad (3.8)$$

As amostras de DSS eram coletadas no início e após o final de cada tratamento. A coleta da amostra de concentração inicial (C_0) era realizada após a passagem prévia da solução pelo sistema de cavitação por cerca de 1 *min*. Esse procedimento era realizado para evitar que possíveis diluições, ocasionadas por soluções residuais presentes no reator, pudessem interferir nos resultados de degradação. A correção do pH era realizada após este procedimento, e então, era realizada a coleta da amostra.

As amostras de concentração inicial e final eram, então, analisadas pelo método de reação com azul de metileno e extração com clorofórmio, conforme descrito anteriormente.

Com o planejamento experimental concluído procedeu-se a realização dos experimentos

com a cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de oxigênio.

3.5 CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA COM A INJEÇÃO DE OXIGÊNIO PARA A DEGRADAÇÃO DE DODECIL SULFATO DE SÓDIO (DSS)

Para a realização dos experimentos com injeção de oxigênio, os dois sistemas construídos neste projeto foram acoplados. As células eletrolíticas foram conectadas em série e conectadas ao conjunto painel solar e bateria solar estacionária, através do controlador de carga. O oxigênio produzido por eletrólise solar foi injetado no sistema de cavitação hidrodinâmica através de um tubo Venturi. Este dispositivo possuía um diâmetro na garganta de $5,5\text{ mm}$ e permitiu a sucção do gás oxigênio, através da sua injeção diretamente na linha principal. Nas condições de escoamento proporcionada pelo tubo Venturi, o gás se expande rapidamente para o líquido em escoamento turbulento, proporcionando a solubilidade do gás em água. Maiores detalhes da configuração deste dispositivo são apresentados no Apêndice [II](#).

A tubulação de saída do reator de cavitação hidrodinâmica foi posicionada no fundo de tanque de armazenamento para permitir a circulação de gás oxigênio no processo.

O rotâmetro foi disposto no final da linha de oxigênio e foi utilizado para medir a vazão de gás succionado pelo tubo Venturi. Todos os parâmetros (vazão de oxigênio, temperatura da solução, pressão de entrada na placa de orifício, corrente e tensão aplicadas a células eletrolíticas) foram constantemente monitorados e observados durante os experimentos.

Para obter as constantes cinéticas da reação de degradação do DSS, amostras foram coletadas em intervalos de 15 min durante o tratamento e submetidas a análises para determinação de concentração.

Com o objetivo de verificar o comportamento do escoamento do fluido na região da constrição da placa de orifício, bem como o efeito da adição de gás oxigênio ao sistema de cavitação hidrodinâmica, através de sua injeção no tubo Venturi, foi realizada a análise fluidodinâmica computacional do processo, conforme descrito a seguir.

3.6 ANÁLISE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

3.6.1 Placa de Orifício

3.6.1.1 Geometria e Malha Computacional

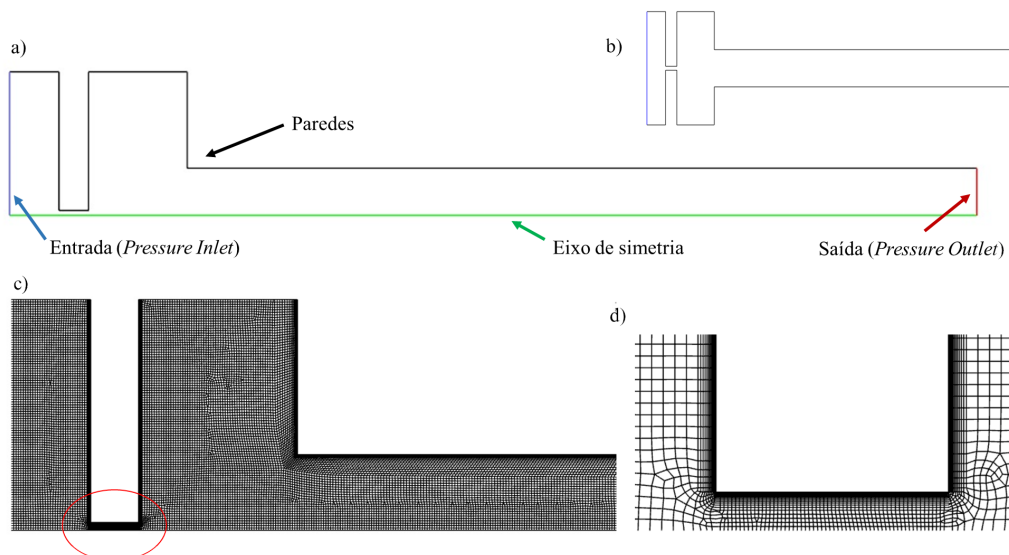
Para se visualizar a ocorrência de cavitação na placa de orifício perante as diferentes quedas de pressão impostas foi criada uma geometria bidimensional ($2D$) com um eixo de simetria, visando permitir uma malha com menos elementos e reduzir o esforço computacional. Isso foi possível devido a geometria da placa de orifício, simétrica em relação a um eixo de rotação, conforme apresentado na Figura [3.11a](#). Na Figura [3.11b](#) é apresentado o plano bidimensional que representa um corte do modelo real da placa de orifício utilizada na unidade

experimental. Com base na geometria desenhada, uma análise de independência de malha determinou uma malha computacional constituída de 31.969 elementos (Figura 3.11c), sendo que um refino apropriado foi aplicado nas proximidades das paredes da tubulação, especialmente no orifício da placa, conforme apresentado na Figura 3.11d (EBRAHIMI *et al.*, 2017). Todo o procedimento de criação da geometria e da malha foi realizado nos softwares do pacote Ansys 2020 R2 Academic (SpaceClaim e Meshing).

3.6.1.2 Condições de Contorno e Simulação

As simulações foram conduzidas no solver Ansys Fluent 2020 R2 Academic, e as condições de contorno nas fronteiras foram impostas conforme as definidas previamente na Figura 3.11a. Três quedas de pressão foram estudadas para avaliar a ocorrência de cavitação: 150kPa , 350kPa e 550kPa (1,5, 3,5 e 5,5 bar). A pressão de entrada (*inlet pressure*) na alimentação foi inserida de acordo com estes valores, enquanto que uma pressão relativa igual a zero foi atribuída na fronteira da saída (*pressure outlet*). Nas paredes, uma condição de *no-slip* foi aplicada e uma solução considerando o eixo de simetria foi utilizada para reduzir o esforço computacional, uma vez que a geometria permitia esta abordagem. As condições de alimentação da água líquida foram definidas de forma similar às propriedades experimentais e as simulações em estado estacionário (*steady pressure-based solver*) foram conduzidas empregando-se o modelo de turbulência $k - \epsilon$ standard. Após a convergência do modelo monofásico (água líquida apenas), habilitou-se o modelo de mistura (*mixture model*) e foi inserido o mecanismo de transferência de massa via cavitação, utilizando-se o modelo de Zwart-Gerber-Belamri (LI *et al.*, 2020). Informações complementares sobre esse modelo são fornecidas no Apêndice III.

Figura 3.11 – a) geometria 2D criada para representação da placa de orifício e tubulação, com destaque para o eixo de simetria, b) plano da seção longitudinal da placa e tubulação, c) malha computacional gerada e d) detalhe do refino imposto próximo às paredes e no orifício da placa.



Com relação aos métodos de solução, o acoplamento pressão-velocidade foi realizado utilizando-se o método SIMPLE, ao passo que a discretização da pressão foi realizada através do método PRESTO, e a discretização espacial do momento, fração volumétrica, energia cinética turbulenta e taxa de dissipação turbulenta foi realizada com o método de primeira ordem upwind. No Apêndice IV são apresentados mais detalhes sobre os métodos utilizados.

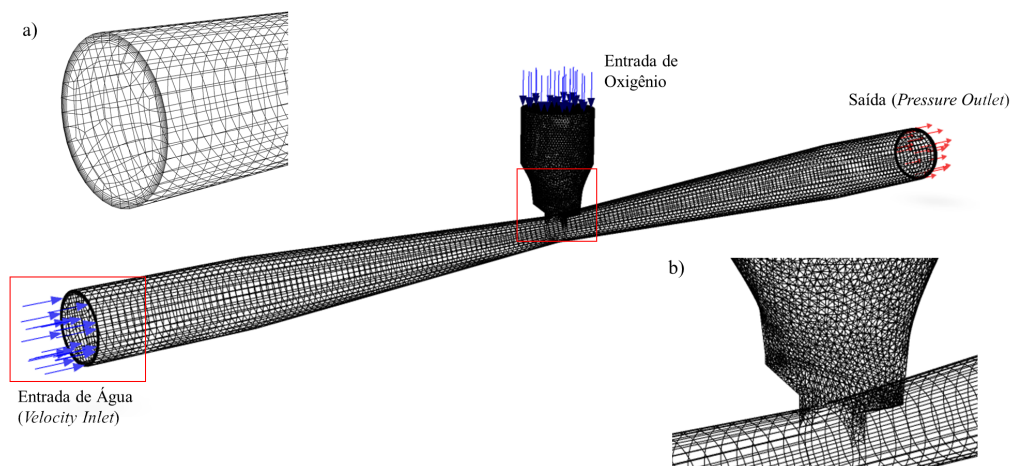
O critério de convergência adotado foi de resíduos menores ou iguais a $1 \cdot 10^{-5}$ e nenhum ajuste nos fatores de relaxação foi realizado devido à boa convergência da solução. Após o processamento da solução, os dados foram tratados e apresentados em contornos no plano correspondente à seção longitudinal do sistema projetado (Figura 3.11b).

3.6.2 Injetor Venturi

3.6.2.1 Geometria e Malha Computacional

Após as simulações do escoamento da placa de orifício, outra simulação foi realizada, desta vez com a geometria do injetor Venturi utilizado na linha para a sucção de gás oxigênio. Devido à assimetria do injetor Venturi, causada pelo encontro entre a linha principal e a linha que contém o gás, foi necessário criar uma malha tridimensional (3D) ao invés de uma bidimensional como a da placa de orifício. Na Figura 3.12 é apresentada a malha tridimensional desenvolvida para as simulações, com destaque para o refino aplicado nas paredes e para o encontro do duto injetor com o Venturi. Devido à complexidade da geometria (conexão entre duas linhas), foi necessário utilizar uma malha otimizada híbrida, constituída de 198.447 elementos hexaédricos e tetraédricos (Figura 3.12b) (HUANG *et al.*, 2009)

Figura 3.12 – Malha tridimensional desenvolvida para a simulação do injetor Venturi com a) detalhe do refino aplicado nas paredes, b) detalhe do encontro entre os elementos tetraédricos (duto de entrada de O_2) e os elementos hexaédricos (tubo Venturi).



3.6.2.2 Condições de Contorno e Simulação

As condições de alimentação do injetor Venturi foram estabelecidas de acordo com a melhor condição operacional observada na placa de orifício. A condição da entrada de água no injetor Venturi foi estabelecida como *velocity inlet*, com uma velocidade igual a $0,8466 \text{ m/s}$ calculada de acordo com a vazão observada na queda de pressão escolhida (5,5 bar) e com o diâmetro medido na entrada do tubo Venturi. A fronteira de entrada de gás no domínio foi estabelecida como *pressure inlet*, com uma pressão relativa igual a 0 Pa , uma vez que o oxigênio deve ser sugado pela baixa pressão gerada na garganta do tubo Venturi. Por fim, a fronteira de saída do sistema foi estabelecida como *pressure outlet*, com uma pressão relativa igual a 0 Pa . Nas paredes também foi adotada uma condição de *non-slip*, e a simulação foi conduzida inicialmente apenas com água no domínio. Após a convergência da solução o oxigênio foi inserido no sistema, atribuindo-se uma fração volumétrica igual a 1 na fronteira definida como *pressure inlet*, permitindo assim a entrada de gás no sistema.

A turbulência também foi abordada utilizando-se o modelo $k - \epsilon$ standard e o modelo de mistura também foi utilizado para a descrição das interações entre as fases líquida e gasosa (HUANG *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2020). Além disso, de forma análoga à simulação da placa de orifício, o modelo Zwart-Gerber-Belamri foi habilitado para considerar a possível cavitação da água na garganta do injetor Venturi (LI *et al.*, 2020). Os métodos de solução utilizados foram similares aos utilizados nas simulações da placa de orifício, e o fator de relaxação da equação de momento foi reduzido para 0,3. O critério de convergência das equações foi estabelecido para resíduos menores ou iguais a $1 \cdot 10^{-4}$. O pós-processamento da solução obtida foi realizado gerando-se os contornos das propriedades do escoamento em um plano xy , que corta longitudinalmente o domínio em análise.

Portanto, este capítulo apresentou a descrição da célula eletrolítica construída, a configuração da unidade planejada para produção de oxigênio por energia solar e a descrição dos procedimentos para os experimentos de eficiência das células conectadas em série. Também foram apresentados detalhes da montagem do sistema de cavitação hidrodinâmica, como também os procedimentos adotados para a otimização da operação deste sistema e para a injeção de gás oxigênio. A análise fluidodinâmica realizada também foi descrita. No próximo capítulo são apresentados os principais resultados obtidos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPARAÇÃO DO MATERIAL DO DIAFRAGMA

Foram realizados testes de comparação entre dois tipos de diafragma, com o objetivo de quantificar a influência deles durante o processo de eletrólise. Para isso, fixou-se a fonte de tensão e observou-se o efeito na corrente aplicada à célula eletrolítica e consequentemente na resistência do processo.

Tabela 4.1 – Comparação de correntes elétricas, potência elétrica e resistência elétrica para os diafragmas constituídos de acrílico e Zirfon durante o processo de eletrólise alcalina da água.

Diafragma	Concentração (mol/l)	Tensão (V)	Corrente (A)	P_E (W)	R (Ω)
Placa de Acrílico	7	12	16	192	0,75
Zirfon	7	12	60	720	0,20

Como pode-se observar na Tabela 4.1, a corrente elétrica obtida no sistema que utilizou o Zirfon como diafragma foi 3,75 vezes maior que a corrente elétrica obtida na célula eletrolítica que utilizava uma estrutura rígida inserida entre os eletrodos. Dessa forma, a resistência elétrica da célula com a membrana diminuiu na mesma proporção de aumento da corrente elétrica, já que ao utilizar uma membrana permeável, a passagem dos íons ocorre em toda seção transversal da célula e não apenas na parte inferior, como ocorre ao utilizar uma placa de separação rígida.

Dessa forma, o Zirfon, apesar de apresentar um custo mais elevado de aquisição quando comparado a uma placa impermeável de acrílico, foi escolhido como material de diafragma, devido às melhores condições operacionais apresentadas para a corrente elétrica.

4.2 EFICIÊNCIA DA CONFIGURAÇÃO DE CÉLULAS ELETROLÍTICAS CONECTADAS EM SÉRIE

Com o objetivo de investigar a operação de eletrólise alcalina em série, arranjos de 5, 4, 3 e 2 células conectadas foram analisados. A concentração de eletrólito também foi analisada no conjunto. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2, como também nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

A configuração com 2 células somente foi possível para a concentração de 1 mol/L. Acima deste valor, a corrente foi superior a 30 A. A tensão da bateria com esta corrente diminuiu para valores abaixo de 11,1 V. Nesse caso, o controlador de carga atua, desligando o sistema, evitando a descarga da bateria.

Tabela 4.2 – Medidas de tensão, corrente elétrica, vazão volumétrica de O_2 , potência e volume de oxigênio produzido por unidade de energia para configurações de 5, 4, 3 e 2 células conectadas em série.

Nº de células em série	Concentração (mol/l)	Tensão (V)	Corrente (A)	Q_{O_2} (mL/min)	P_E (W)	$q \times 10^2$ (mL/J)
5	1	12,3	1,5	< 100	18,4	-
	2	12,2	2,5	< 100	30,5	-
	3	12,1	3,0	< 100	36,3	-
	4	12,0	3,5	< 100	42,0	-
	5	12,1	4,0	125	48,4	4,3
	6	12,0	4,5	125	54,0	3,9
	7	12,0	5,5	175	66,0	4,4
4	1	12,1	4,5	100	54,5	3,1
	2	12,0	5,8	150	69,6	3,6
	3	12,1	6,3	150	76,2	3,3
	4	12,0	7,0	200	84,0	4,0
	5	12,0	8,4	225	100,8	3,7
	6	11,9	10,5	275	125,0	3,7
	7	11,9	13,5	350	160,7	3,6
3	1	11,9	9,1	175	108,3	2,7
	2	11,9	13,9	250	165,4	2,5
	3	11,6	15,9	300	184,4	2,7
	4	11,5	17,8	325	204,7	2,6
	5	11,4	20,8	325	237,1	2,3
	6	11,3	25,6	400	289,3	2,3
	7	11,3	27,2	400	307,4	2,2
2	1	11,3	21,3	275	240,7	1,7

Em concentrações mais baixas com 5 células, a vazão foi inferior a 100 mL/min. Como o rotâmetro utilizado para medida da vazão de oxigênio possui escala de 100 a 1000 mL/min, não foi possível determinar a vazão destas configurações.

Pode-se observar através das Figuras 4.1 e 4.2 que a corrente e a produção de gás O_2 aumentaram com a concentração de eletrólito. O aumento da molaridade aumenta a condutividade elétrica. A maior condutividade, por sua vez, diminui a resistência do eletrólito e beneficia o processo de eletrólise (ZOUHRI; LEE, 2016).

As maiores vazões de oxigênio foram obtidas nas condições em que havia as maiores correntes elétricas, altas concentrações e menos células conectadas em série. Para a concentração de 7 mol/L, por exemplo, obteve-se produções de 400, 350 e 175 mL/min, com 3, 4 e 5 células respectivamente.

Entretanto, pode-se observar na Figura 4.3, que ao se operar com mais células conectadas, o sistema mostrou-se mais eficiente. Isso ocorreu porque o aumento proporcionado

Figura 4.1 – Corrente em função da concentração de eletrólito para as diferentes configurações de células.

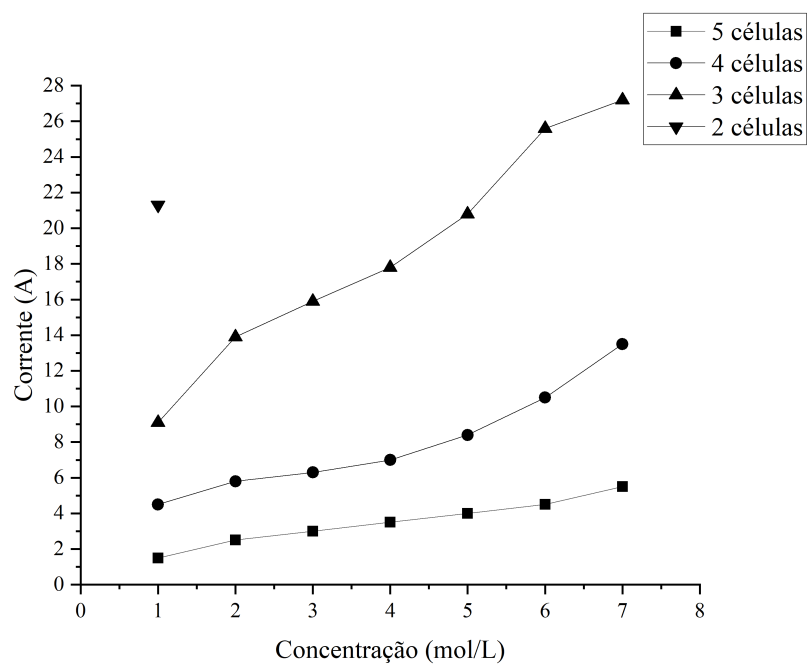


Figura 4.2 – Vazão de O_2 em função da concentração de eletrólito para as diferentes configurações de células.

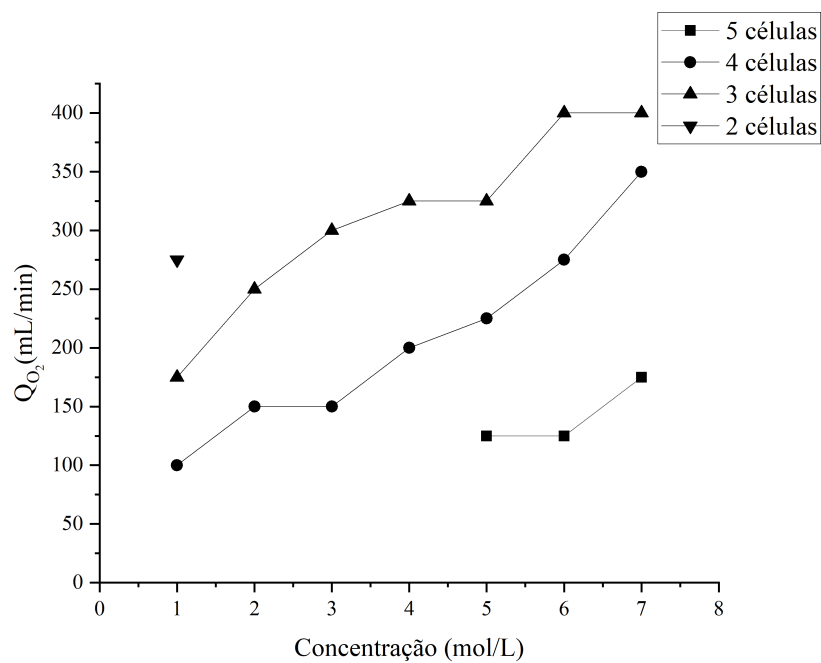
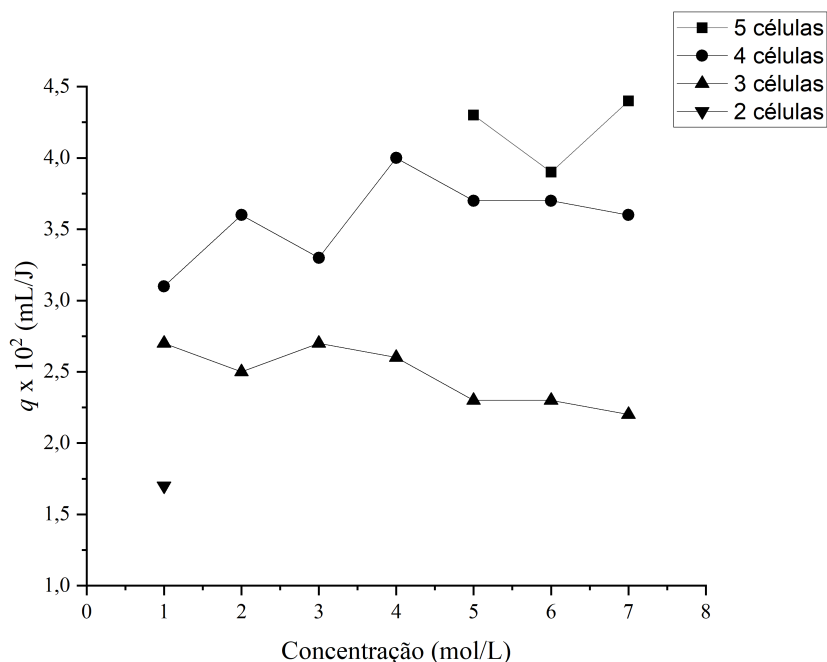


Figura 4.3 – Volume de O_2 produzido por unidade de energia (mL/J) em função da concentração de eletrólito para as diferentes configurações de células.



pelas maiores densidades de correntes em arranjos com menos células não foi efetivamente transformado proporcionalmente em aumento na produção de gás oxigênio. Um exemplo disso é a operação com a concentração de 7 mol/L em que a corrente aumentou de $13,5 \text{ A}$ com 4 células para $27,2 \text{ A}$ com 3 células. O aumento do dobro na corrente elétrica, resultou na produção de 50 mL/min adicionais de oxigênio (350 para 400 mL/min). Ao comparar o volume de oxigênio produzido, aplicando-se a mesma quantidade de energia (mL/J), percebeu-se que a configuração com mais células foi mais eficiente.

Assim, embora se tenha aplicada ao processo uma potência mais elevada, a mesma não foi convertida em produções de oxigênio em quantidade suficiente para promover aumento na eficiência. Maiores densidade de correntes resultam em maiores sobrepotencias e perdas ôhmicas, que podem ser considerados como causas da ineficiência na eletrólise, em que a energia elétrica é convertida em calor, o que ficou evidenciado com o aquecimento da solução (ZENG; ZHANG, 2010). Além disso, correntes mais elevadas aumentam a resistência das conexões elétricas, o que também resulta em perdas no processo. Dessa forma, embora a densidade de corrente determine a taxa de produção de oxigênio, correntes elevadas podem causar menor eficiência do processo (MAZLOOMI; SULAIMAN, 2012).

Nesse contexto, a vazão de gás oxigênio adicional provocada pelo aumento do número de células contribuiu para o aumento da eficiência destas configurações em comparação a arranjos com menos células.

O arranjo mais eficiente referiu-se a 5 células conectadas em série, com concentração

de eletrólito de 7 mol/L e vazão de gás de 175 mL/min .

Dessa forma, pode-se afirmar que a configuração mais eficiente não foi a que produziu maiores volumes de gás oxigênio, mas a que produziu maior volume de oxigênio por unidade de energia consumida.

Com o objetivo de investigar o efeito do oxigênio ao processo de cavitação hidrodinâmica, optou-se por utilizar, também, a carga máxima de oxigênio produzida, ou seja, optou-se por observar o efeito da adição da maior vazão de gás obtida no estudo.

As configurações em que se obtiveram maiores vazões (400 mL/min) resultaram em correntes elevadas ($25,0$ e $27,2 \text{ A}$). Como já mencionado, densidades de correntes elevadas resultam em maior aquecimento das conexões e da solução. Devido a esse fato e, por questões de segurança, optou-se por utilizar a configuração que produziu 350 mL/min com uma corrente menor ($13,5 \text{ A}$). Este arranjo refere-se a 4 células conectadas em série com concentração de KOH de 7 mol/L cada uma.

Dessa forma, duas vazões de gás oxigênio foram adicionadas aos experimentos com cavitação hidrodinâmica: 175 e 350 mL/min .

4.3 DEGRADAÇÃO DO DODECIL SULFATO DE SÓDIO UTILIZANDO CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

Como etapa inicial no estudo da degradação do DSS por cavitação hidrodinâmica, foi realizada a análise em branco do sistema. Esta análise consistiu na circulação da solução de DSS pelo sistema, sem que houvesse a passagem da mesma por dispositivos de cavitação. O objetivo era investigar se as degradações obtidas seriam realmente atribuídas ao fenômeno de cavitação.

Para isso, uma amostra de concentração de 10 mg/L de DSS foi circulada pelo sistema através do *bypass* por 120 minutos. As amostras coletadas no início e no final do experimento foram submetidas a análises de concentração. Os resultados não apresentarem diferenças significativas nas concentrações das amostras. Dessa forma, pode-se concluir, que a cavitação hidrodinâmica seria a única responsável pelas degradações obtidas.

4.3.1 Determinação do número de cavitação

Os números de cavitação foram obtidos para cada pressão (P) utilizada no planejamento experimental, conforme Equação 3.2. Para os cálculos, utilizou-se a pressão de vapor (P_v) e a densidade (ρ) da água na temperatura média dos experimentos (23°C).

Para avaliar e garantir a reprodutibilidade dos experimentos, as medidas de vazões volumétricas foram realizadas em triplicata. No Apêndice V são apresentados os valores obtidos em cada experimento, com seus respectivos desvios padrões. As médias dos resultados de vazão volumétrica (Q_V), as velocidades de escoamento do fluido na constrição (v_0) e os números de

cavitação (C_V) obtidos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Média das vazões volumétricas (Q_V), velocidades do fluido na constrição (v_0) e número de cavitação (C_V) para as diferentes pressões (P).

P (bar)	Q_V (L/h)	v_0 (m/s)	C_V
1,5	189,33	16,76	0,12
2,0	205,78	18,19	0,11
3,5	254,72	22,52	0,07
5,0	303,58	26,84	0,05
5,5	316,75	28,01	0,04

O principal parâmetro para determinar a presença e a intensidade da cavitação é o número de cavitação (GOMES, 2015). Em condições ideais, os núcleos cavitacionais são gerados em valores de C_V menores que 1 (SAHARAN *et al.*, 2013). De acordo com o trabalho de Gogate e Pandit (2001), em sistemas com números de cavitação maiores que 1, as magnitudes dos pulsos de pressão gerados são muito baixas, sendo incapazes de provocar efeitos químicos desejáveis. Ao observar a Tabela 4.3, todos números de cavitação obtidos para as diferentes pressões utilizadas nos experimentos são inferiores a 1. Dessa forma, pôde-se esperar efeitos cavitacionais no sistema construído neste projeto.

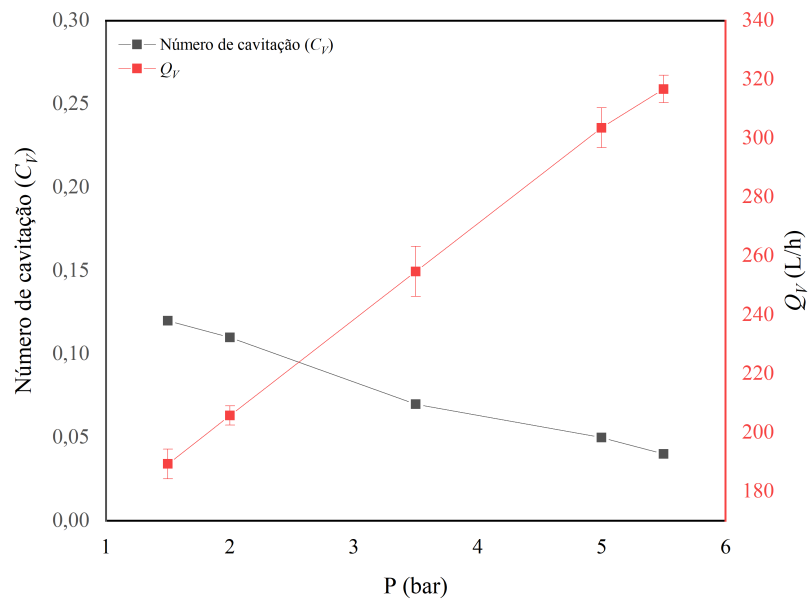
Mukherjee *et al.* (2020) obtiveram valores de C_V de 0,25, 0,07 e 0,05 para pressões de 1, 3 e 5 bar, respectivamente, no estudo da degradação do DSS por cavitação hidrodinâmica, utilizando uma placa de orifício com abertura circunferencial de 1,6 mm.

Através da Figura 4.4, é possível verificar que o número de cavitação diminuiu com o aumento na pressão de entrada. Isso porque, o aumento na pressão aumentou a vazão volumétrica através da linha principal e, conseqüentemente, a velocidade do fluido na constrição, reduzindo o número de cavitação.

De acordo com os resultados obtidos, era de se esperar que as maiores degradações ocorressem nas maiores pressões, devido aos menores números de cavitação nessas condições. Diminuindo este parâmetro, a probabilidade de aumento da intensidade da cavitação é maior (GOMES, 2015). O planejamento experimental proposto neste projeto foi utilizado para confirmar essa suposição. Os resultados obtidos neste planejamento são apresentados a seguir.

4.3.2 Planejamento Composto Central para determinação dos parâmetros ótimos de cavitação hidrodinâmica

Com o objetivo de determinar os parâmetros ótimos de cavitação hidrodinâmica e utilizá-los nos experimentos com a introdução de oxigênio, foi realizado um planejamento composto central (PCC) com três réplicas no ponto central. Foram avaliadas três variáveis:

Figura 4.4 – Efeito da pressão na vazão volumétrica e no número de cavitação (C_V).

pressão de entrada, pH e concentração do Dodecil Sulfato de Sódio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Matriz do Planejamento Composto Central (PCC) com os resultados obtidos.

nº experimento	Variáveis codificadas			Variáveis com valores originais			
	X_1	X_2	X_3	P (bar)	pH (-)	C (mg/l)	D (%)
1	-1,00	-1,00	-1,00	2,00	2,00	5,00	99,39
2	-1,00	-1,00	1,00	2,00	2,00	15,00	99,01
3	-1,00	1,00	-1,00	2,00	7,00	5,00	14,54
4	-1,00	1,00	1,00	2,00	7,00	15,00	12,21
5	1,00	-1,00	-1,00	5,00	2,00	5,00	100,00
6	1,00	-1,00	1,00	5,00	2,00	15,00	99,51
7	1,00	1,00	-1,00	5,00	7,00	5,00	26,35
8	1,00	1,00	1,00	5,00	7,00	15,00	23,59
9	-1,35	0,00	0,00	1,50	4,50	10,00	21,67
10	1,35	0,00	0,00	5,50	4,50	10,00	53,28
11	0,00	-1,35	0,00	3,50	1,12	10,00	98,56
12	0,00	1,35	0,00	3,50	7,88	10,00	27,21
13	0,00	0,00	-1,35	3,50	4,50	3,23	47,48
14	0,00	0,00	1,35	3,50	4,50	16,77	45,47
15	0,00	0,00	0,00	3,50	4,50	10,00	47,98
16	0,00	0,00	0,00	3,50	4,50	10,00	48,64
17	0,00	0,00	0,00	3,50	4,50	10,00	44,76

Foi realizado o tratamento estatístico dos dados consistente na estimativa de efeitos por técnicas de regressão múltiplas. Apenas os efeitos significativos foram considerados ($p \leq 5\%$). A Equação 4.1 apresenta a Equação de Regressão estimada.

$$Y = 45,24 + \begin{pmatrix} 5,75 \\ -35,82 \\ 0,00 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 12,06 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 0,00 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

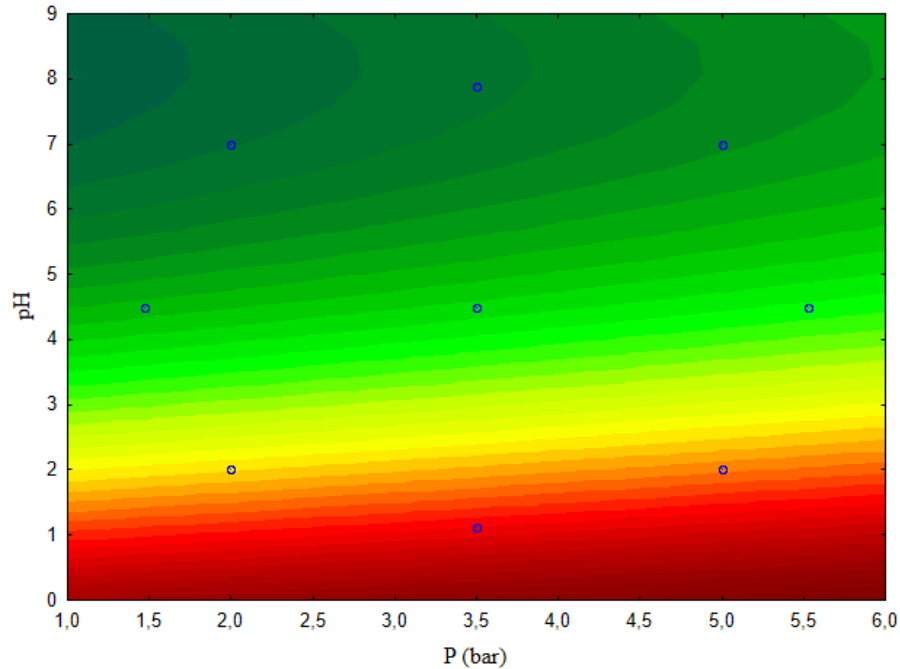
$$R^2 = 0,94$$

O coeficiente de determinação (R^2) obtido para o ajuste das informações experimentas foi 0,94 e os resíduos foram pequenos, aleatórios e com distribuição normal ao redor da média.

Pode-se perceber através da Equação 4.1 que apenas as variáveis pressão e pH mostraram-se significativas para a degradação do DSS por cavitação hidrodinâmica. Para o presente estudo, não foi observada nenhuma interação cruzada significativa entre as variáveis manipuladas.

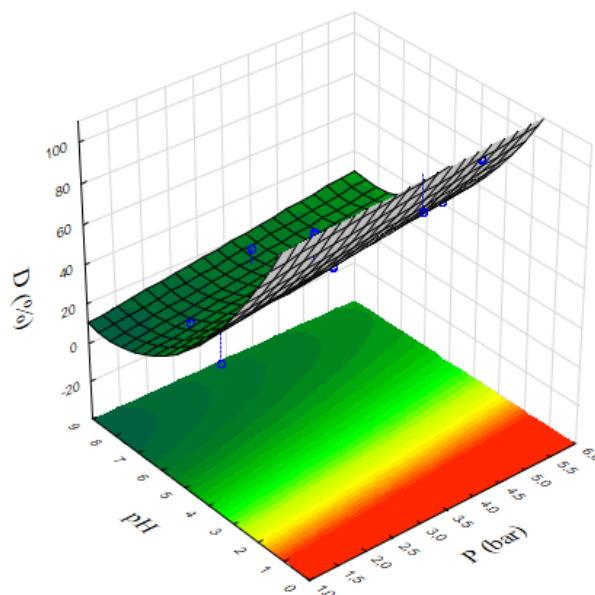
As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam, respectivamente, a superfície de contorno e de resposta para a análise estatística realizada.

Figura 4.5 – Superfície de contorno obtida pela análise estatística realizada.



Pode-se observar, através da análise das figuras, que o pH foi a variável mais significativa na degradação do Dodecil Sulfato de Sódio. Em condições operacionais médias ($X = 0$), o efeito do pH [$\partial Y / \partial X_2|_{X=0} = 35,82$] foi cerca de 6 vezes maior que o efeito da pressão [$\partial Y / \partial X_1|_{X=0} = 5,75$]. Maiores degradações foram obtidas em menores valores de pH . Variando o pH de meio neutro (7) para ácido (2), a porcentagem de degradação do surfactante

Figura 4.6 – Superfície de resposta para a degradação do surfactante DSS.



aumentou significativamente (aumento de 86,80% foi obtido na condição com pressão de 2 bar e concentração de surfactante de 15 mg/L). A razão pode ser atribuída ao fato de que, em meio ácido, a geração de radicais $\bullet OH$ é favorecida com alto potencial de oxidação. Além disso, a probabilidade de recombinação dos radicais hidroxila é menor em meio ácido, tornando o mecanismo de degradação mais eficaz. Com o aumento do pH , ocorre a recombinação de radical $\bullet OH$, limitando sua disponibilidade para a degradação do surfactante (MUKHERJEE *et al.*, 2020).

Similarmente ao observado nesta tese, vários estudos comprovaram a maior eficiência da cavitação hidrodinâmica em valores de pH mais baixos. Patil *et al.* (2014) obtiveram um aumento de 19% na degradação do pesticida imidacloprida ao diminuir o valor de pH de 8,3 pra 3,0. De forma similar, Gogate e Patil (2015), obtiveram um aumento de 16,4% na degradação do inseticida Triazófos, com a diminuição do pH de 8,0 para 3,0. Dhanke e Wagh (2020) também observaram resultados favoráveis na degradação do corante vermelho ácido 88 em baixos valores de pH , assim como Rajoriya *et al.* (2017), ao estudar a descoloração do corante azul reativo 13 (RB13). Mukherjee *et al.* (2020) estudaram o efeito da variação do pH na degradação do DSS e observaram que, ao variar o pH da condição básica (10,0) para ácida (2,0), a degradação do surfactante aumentou 58,7%.

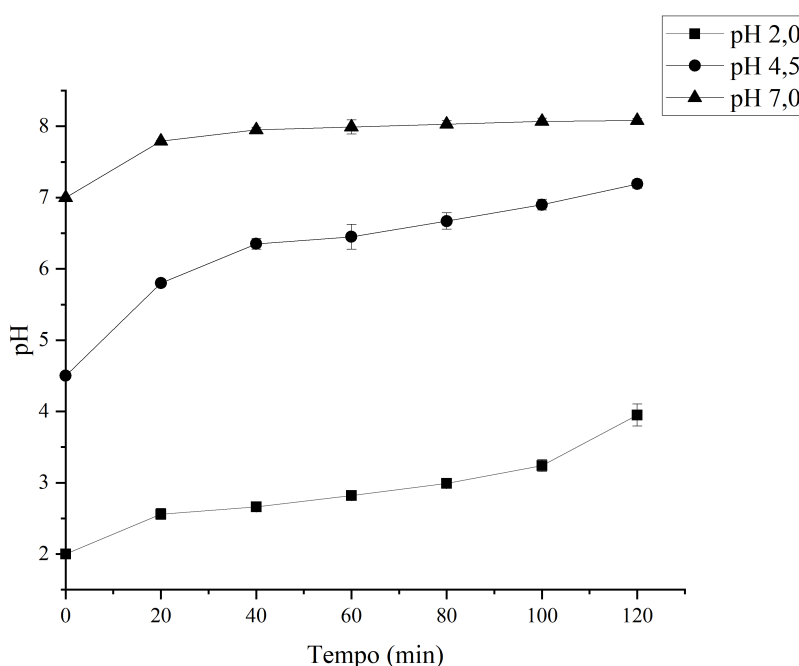
Entretanto, ao observar a equação do modelo e a superfície de resposta obtida, observa-se o efeito não linear e positivo obtido para a variável pH . O aumento na extensão de degradação observada ao diminuir o valor do pH de condições neutras para o valor de 4,5 não foi expressivo, quando comparado ao aumento na remoção observado ao diminuir o valor de pH de 4,5 para valores muito baixos, como pH 2,0. Dessa forma, é obtida a curvatura verificada na superfície

de resposta apresentada pela Figura 4.6.

Pode-se observar que a degradação aumenta consideravelmente em pH fortemente ácidos, o que não é verificado nas condições com valores de pH levemente ácidos. A justificativa para esses resultados é que, como afirmado anteriormente, com o aumento do pH , ocorre a recombinação do radical hidroxila e, conseqüentemente, menores degradações são obtidas. Resultados similares foram obtidos nos estudos de Mancuso *et al.* (2016). Ao estudarem a degradação do corante Rodamina B, maiores remoções do contaminante foram observadas em condições fortemente ácidas (pH 2 a 4). A máxima degradação foi obtida em pH 2, enquanto a remoção diminuiu significativamente para condições com pH acima de 4.

Além disso, foi observado o aumento do pH durante o processo de cavitação hidrodinâmica. Para verificar esse efeito, medições de pH foram realizadas em intervalos de tempos regulares durante o processo de cavitação. Como é possível verificar na Figura 4.7, há aumento do valor de pH , com o decorrer da cavitação, em todas as soluções analisadas. Entretanto, é possível perceber que nos tratamentos com pH inicial de 4,5, há um aumento considerável logo no início do processo. Dessa forma, a cavitação ocorre em um pH bem mais elevado (acima de 6) em grande parte do tempo do processo, enquanto que nas soluções com pH inicial igual a 2, a cavitação ocorre em condições muito ácidas durante todo o tempo de tratamento. Como a recombinação de radicais hidroxila é favorecida em valores de pH mais elevados, o aumento deste parâmetro no início do processo de cavitação, contribui ainda mais para diminuir a degradação do contaminante em condições levemente ácidas, quando se compara com soluções com pH iniciais muito baixos.

Figura 4.7 – Comportamento do pH em função do tempo nos processos de cavitação hidrodinâmica.



Pode-se verificar que o efeito da pressão de entrada foi linear e positivo. Ou seja, o aumento da pressão resultou em maiores taxas de remoção. Este efeito é compatível com os resultados obtidos para os números de cavitação nas diferentes pressões dos experimentos. Com o aumento da pressão de entrada, houve diminuição no número de cavitação. A redução deste parâmetro indica probabilidade de aumento da intensidade da cavitação. Dessa forma, pode-se afirmar que, o aumento da pressão contribui para que número de núcleos gasosos que intervêm no fenômeno seja maior, resultando na geração de mais bolhas, na maior liberação de radicais hidroxila e consequentemente em maiores porcentagens de degradação (GOMES, 2015).

Além disso, a taxa de dissipação de energia local e a intensidade da turbulência aumentam com o aumento da pressão de entrada, aumentando também a intensidade do colapso das bolhas e, por consequência, a remoção do contaminante (SAHARAN *et al.*, 2011).

Comportamento semelhante para a variação de pressão foi obtido por Mukherjee *et al.* (2020) na degradação do DSS por cavitação hidrodinâmica. Com um aumento na pressão de 1 para 5 bar, a porcentagem de degradação do surfactante aumentou 36,7%.

Com relação à pressão, uma análise mais cuidadosa precisou ser realizada a partir dos resultados obtidos para experimentos realizados com pH igual a 2. Nos tratamentos com esta condição, obteve-se degradações elevadas (acima de 99%), independentemente da pressão utilizada. Dessa forma, o efeito da pressão neste valor de pH precisou ser analisado. Para isso, foi realizada a análise das taxas cinéticas da reação de degradação com este valor de pH , em diferentes pressões.

Para concentrações de DSS muito baixas, espera-se que a cinética degradação seja de primeira ordem (RAJORIYA *et al.*, 2017; MUKHERJEE *et al.*, 2020). Dessa forma, para correlacionar as informações obtidas, a constante da taxa de degradação foi calculada utilizando a Equação 4.2:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt \quad (4.2)$$

em que C_0 é a concentração inicial de surfactante, C_t é a concentração de DSS no tempo t e k é constante da reação (min^{-1}).

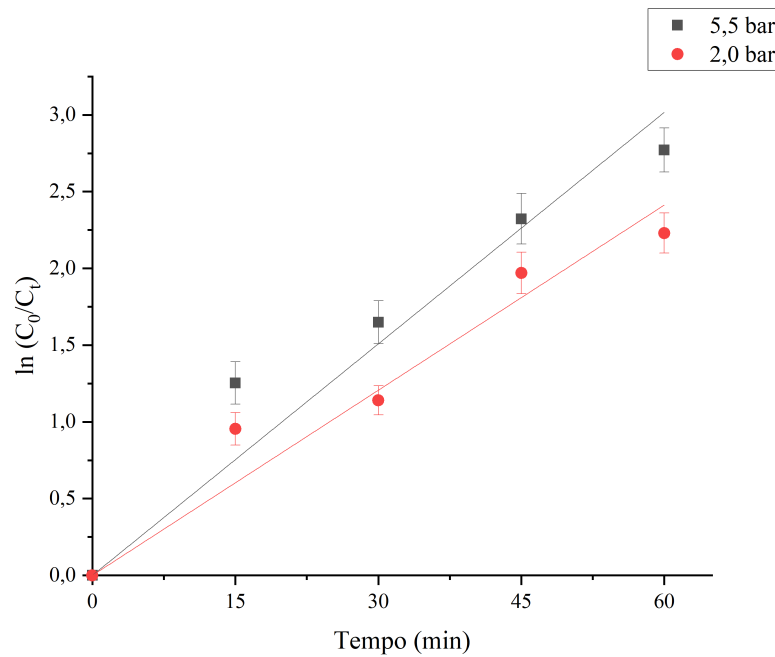
Os gráficos de $\ln(C_0/C_t)$ pelo tempo para as diferentes pressões são mostrados na Figura 4.8. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores da constante de reação (k) para cada condição, como também os coeficientes de determinação obtidos (R^2).

Pode-se observar que as maiores taxas de degradação foram obtidas para a maior pressão. Dessa forma, os resultados estão de acordo com a análise estatística. O tempo de tratamento de 120 minutos para a condição de pH igual a 2 foi muito elevado, o que não permitiu observar o efeito da variável pressão neste caso. Entretanto, a análise cinética realizada confirmou o efeito da pressão obtido no planejamento experimental.

Tabela 4.5 – Efeito da pressão na constante da reação de degradação ($pH = 2,03$, Concentração DSS = 10 mg/L).

P (bar)	k (min^{-1})	R^2
2,0	$40,21 \cdot 10^{-3}$	97,11
5,5	$50,43 \cdot 10^{-3}$	97,28

Figura 4.8 – Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS em diferentes pressões ($pH = 2,03$, Concentração DSS = 10 mg/L).



Para a determinação dos valores ótimos de pressão e pH , foi utilizado a técnica de otimização GRG não-linear com base na Equação de Regressão (Equação 4.1), cujos resultados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores otimizados para a pressão e pH na degradação por cavitação hidrodinâmica do DSS.

pH	P (bar)
2,03	5,5

Dessa forma, as condições operacionais contidas na Tabela 4.6 foram as utilizadas nos experimentos com cavitação hidrodinâmica acoplada à injeção de gás oxigênio. Como a concentração de DSS não foi significativa na análise estatística realizada, optou-se por utilizar a concentração intermediária de 10 mg/L na análise de degradação na presença do gás oxigênio.

No tópico seguinte são apresentados os resultados obtidos com a adição oxigênio ao sistema de cavitação.

4.3.3 Cavitação hidrodinâmica com a injeção de oxigênio para a degradação de Dodecil Sulfato de Sódio (DSS)

Com os valores de pressão e *pH* otimizados para o processo de cavitação hidrodinâmica, procedeu-se aos experimentos com a injeção de gás oxigênio produzido por eletrólise alcalina movida a energia solar.

Duas vazões distintas de oxigênio foram adicionadas nessa etapa. Para isso, utilizou-se duas configurações de células eletrolíticas conectadas em série: o arranjo mais eficiente com 5 células conectadas em série, concentração de 7 mol/L de KOH, com produção de 175 mL/min de oxigênio e a configuração com a vazão máxima de oxigênio obtida, que se refere ao arranjo com 4 células em série e produção de 350 mL/min de gás.

O oxigênio produzido por cada uma dessas configurações era succionado pelo tubo Venturi localizado na linha principal do sistema de cavitação. O sistema operou, dessa forma, com uma pressão de 5,5 bar a montante da placa de orifício. Soluções de 10 mg/L de DSS em *pH* 2,03 foram utilizadas. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Experimentos sem oxigênio, nas mesmas condições de operação, também foram realizados em triplicata. Dessa forma, foi possível comparar o efeito proporcionado pela adição do gás ao processo de cavitação.

A temperatura, que foi medida constantemente através de um termômetro imerso no tanque de alimentação, foi mantida em $(23 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

As medidas de tensão e corrente do painel fotovoltaico, bateria solar e célula eletrolítica foram registradas em intervalos de tempo regulares de 10 min. A vazão de oxigênio através do sistema de cavitação foi monitorada constantemente através do rotâmetro.

A utilização da bateria solar estacionária permitiu que o sistema operasse em uma faixa de corrente praticamente constante. É importante ressaltar que pequenas variações de correntes são inerentes do próprio aquecimento das conexões elétricas durante o processo, como também do próprio sistema de geração de energia.

Entretanto, em alguns momentos dos experimentos, pequenas variações na vazão de oxigênio foram detectadas em função destas pequenas variações de correntes ($0,45 \pm 0,20 \text{ A}$). Para corrigir, estas variações utilizou-se a válvula presente no tubo Venturi. Com um pequeno ajuste, abertura ou fechamento dessa válvula, foi possível manter a vazão de oxigênio nos valores de 175 e 350 mL/min. Vale ressaltar que estes ajustes deslocavam a solução de eletrólito dentro da célula. Ou seja, grandes variações de correntes e, conseqüentemente de produção de oxigênio, não poderiam ser corrigidas pelo ajuste da válvula do Venturi, uma vez que a solução de eletrólito poderia ser deslocada para fora da célula.

A Figura 4.9 apresenta a potência gerada por cada componente do sistema de produção de oxigênio por energia solar em cada experimento realizado. No Apêndice VI, são apresentadas

as medidas coletadas para o cálculo das potências obtidas.

Nos dias de realização dos experimentos, o céu estava claro com pouca nebulosidade. Diante disso, é possível verificar que a potência fornecida pelo módulo fotovoltaico foi mais constante e responsável por fornecer a maior parte da energia consumida pela célula eletrolítica.

Como a degradação com soluções de DSS com pH 2 foi elevada nos experimentos realizados para otimização do sistema de cavitação hidrodinâmica, optou-se por realizar análise cinética da reação de degradação deste surfactante. Dessa forma, o efeito da adição de oxigênio ao processo poderia ser melhor avaliado. Para isso, amostras de solução foram retiradas durante o tratamento em intervalos de tempo de 15 *min* para a avaliação da concentração do surfactante. Esse procedimento foi realizado, tanto para os testes com oxigênio, quanto para os experimentos sem adição de gás. O tempo de duração dos processos foi de 60 *min*.

No Apêndice VII podem ser visualizadas as informações obtidas em cada experimento, com suas respectivas médias e desvios padrões

Os gráficos de $\ln(C_0/C_t)$ pelo tempo para as diferentes vazões de oxigênio adicionadas são mostrados na Figura 4.10. Na Tabela 4.7 são apresentados os valores da constante de reação (k) para cada condição, como também os coeficientes de determinação obtidos (R^2).

Tabela 4.7 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – pH 2,03.

Experimento	k (min^{-1})	R^2
0	$50,43 \cdot 10^{-3}$	97,11
175	$51,30 \cdot 10^{-3}$	97,07
350	$71,45 \cdot 10^{-3}$	99,16

A constante da reação de degradação aumentou de $50,43 \cdot 10^{-3}$ para $71,45 \cdot 10^{-3} min^{-1}$ com a injeção de 350 *mL/min* de oxigênio ao processo de cavitação hidrodinâmica, o que representa um aumento de 41,68%. Por outro lado, não foi obtido aumento significativo na constante da reação com a injeção de 175 *mL/min* de oxigênio ao processo, o que pode indicar que esta vazão de gás adicionada não é suficiente para aumentar a geração de radicais hidroxila em quantidade suficiente para promover o aumento na degradação do surfactante.

Na Figura 4.11 e na Tabela 4.8, pode-se observar o efeito da adição de gás oxigênio na extensão da degradação do surfactante ao longo tempo. Pode-se observar que o aumento na constante da reação, atribuído a injeção de gás oxigênio ao processo, contribuiu para o aumento na porcentagem de degradação. No final de 60 *min* de tratamento com a adição de 350 *mL/min* de gás, a remoção de DSS com adição de oxigênio foi cerca de 5% maior, quando se compara a remoção obtida apenas com cavitação hidrodinâmica.

O aumento na constante cinética e, consequentemente, na degradação de surfactante era esperado. O oxigênio dissolvido ao reagir com a molécula de água sob condições de cavi-

Figura 4.9 – Potência para cada componente do sistema solar - Experimentos (1), (2) e (3).

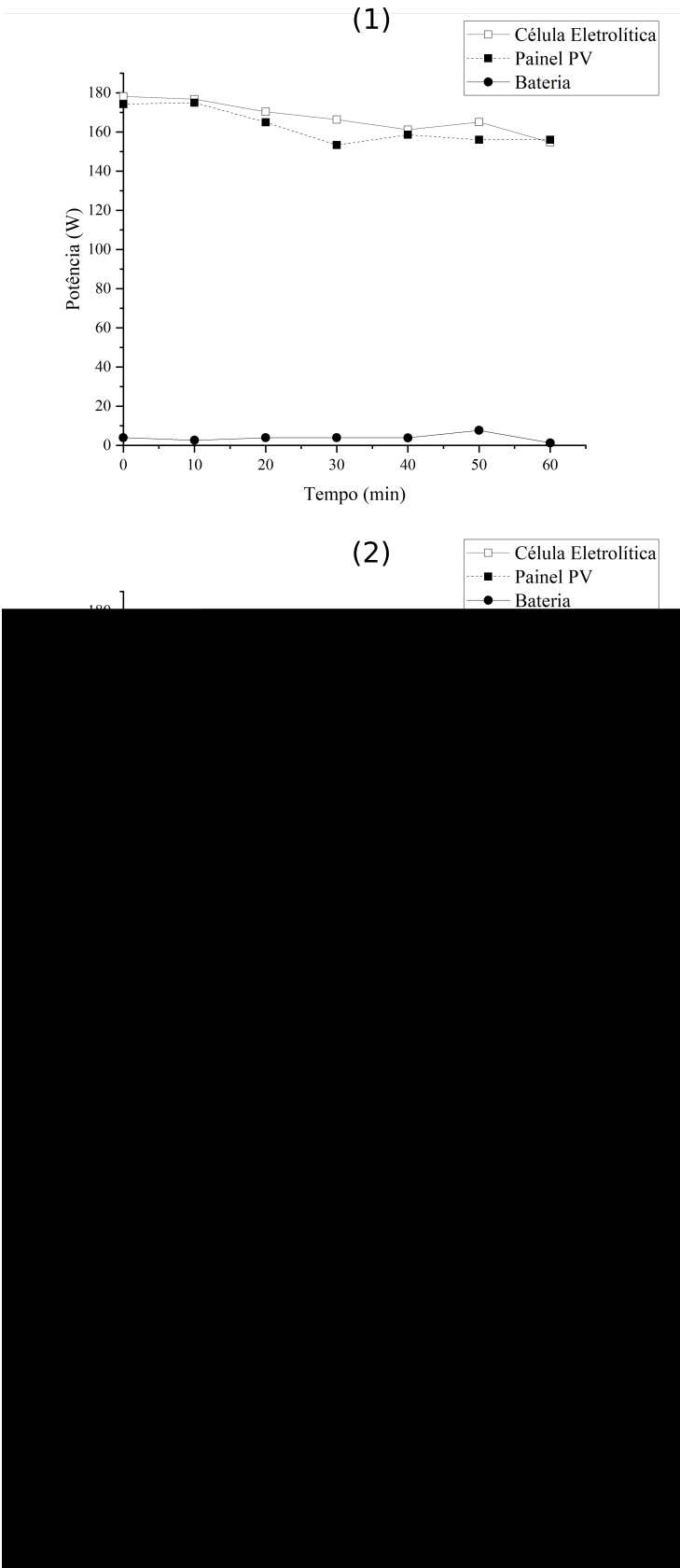
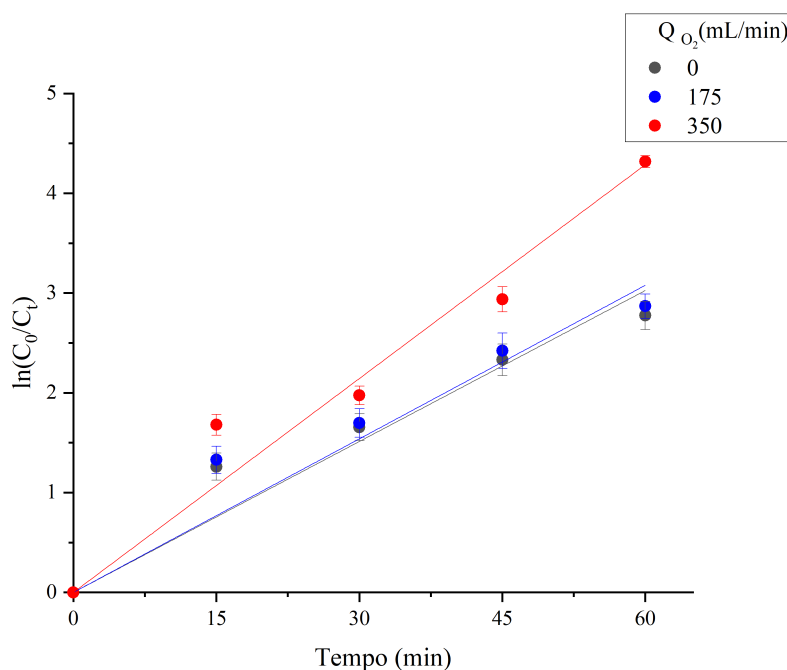


Figura 4.10 – Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS para as diferentes vazões de oxigênio adicionadas ao sistema de cavitação hidrodinâmica – pH 2,03.

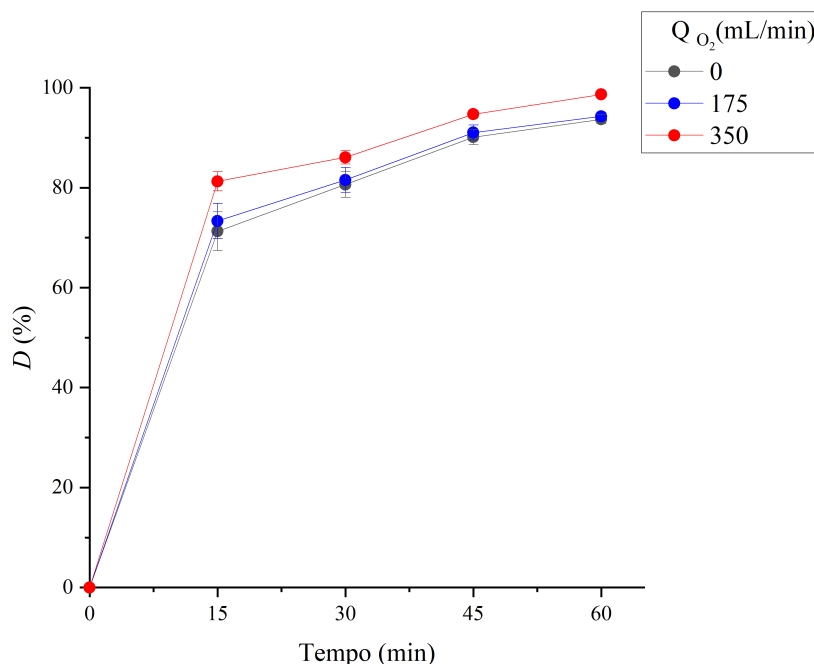


tação, é responsável pela geração de radicais hidroxila adicionais, conforme apresentado nas Equações [2.11](#), [2.12](#), [2.14](#) e [2.15](#). Quanto maior a presença de radicais hidroxila no meio, maior a eficiência de degradação. É importante observar que esse efeito foi observado, de forma significativa, apenas na maior vazão de gás oxigênio injetada. Esse resultado pressupõe a existência de uma quantidade mínima de oxigênio a ser adicionada para se obter o aumento na geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, na degradação do DSS.

Tabela 4.8 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – pH 2,03.

Tempo (min)	% D		
	Q_{O_2} (mL/min)		
	0	175	350
0	0,00	0,00	0,00
15	71,27 ± 3,88	73,35 ± 3,51	81,27 ± 1,91
30	80,65 ± 2,59	81,56 ± 2,51	86,07 ± 1,34
45	90,12 ± 1,55	91,04 ± 1,50	94,70 ± 0,72
60	93,70 ± 0,88	94,29 ± 0,67	98,68 ± 0,08

Com o objetivo de investigar o efeito de oxigênio em uma condição não otimizada, realizou-se o mesmo procedimento para soluções com pH inicial 7. Os resultados são apresentados a seguir.

Figura 4.11 – Efeito da adição de O_2 na extensão da degradação – pH 2,03.

4.3.4 Cavitação hidrodinâmica com a injeção de oxigênio para a degradação de DSS – Experimentos com pH 7

Nesta etapa, experimentos com concentrações de DSS de 10 mg/L , pH 7 e pressão a montante da placa de orifício de 5,5 bar, foram realizados em triplicata com e sem adição de oxigênio. As vazões de oxigênio adicionadas ao sistema também foram mantidas em 175 e 350 mL/min .

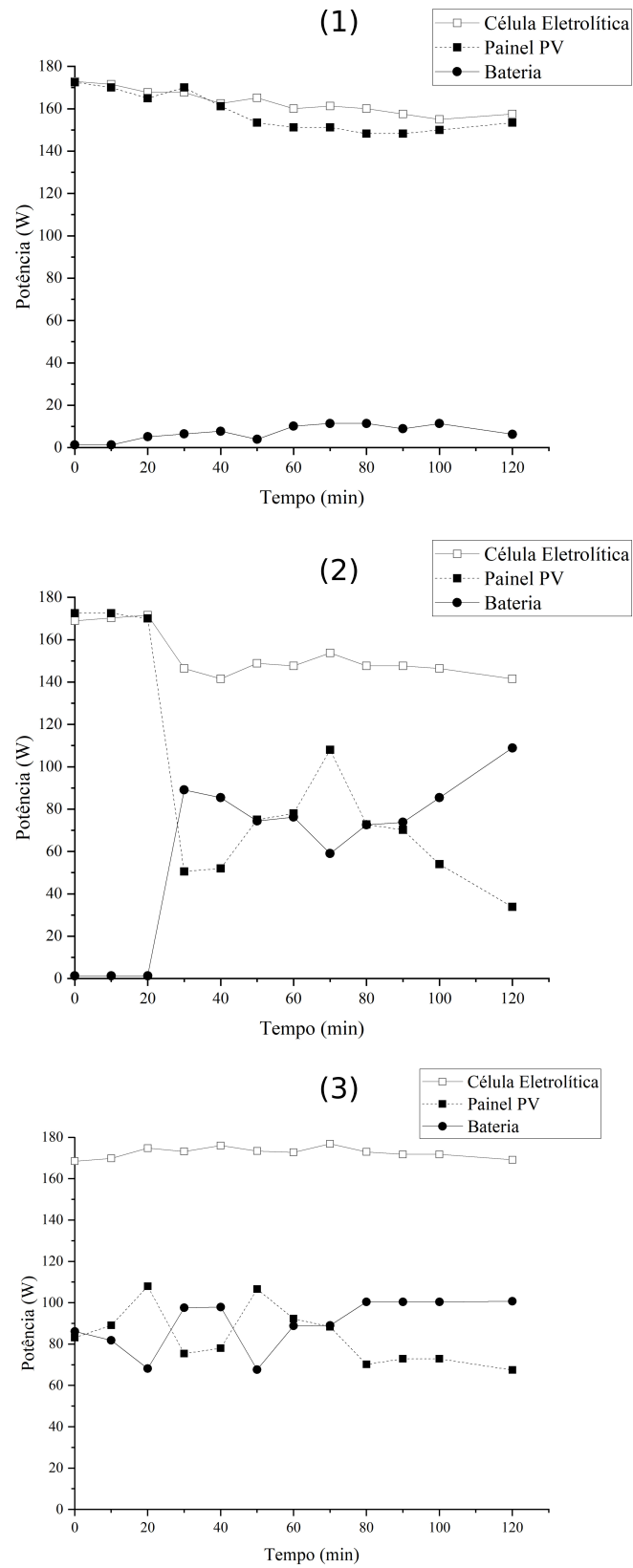
Na Figura 4.12 são apresentadas as potências geradas por cada componente do sistema de produção de oxigênio por energia solar em cada experimento realizado No Apêndice VI, são apresentadas as medidas coletadas para o cálculo das potências obtidas.

Os testes 2 e 3 foram realizados em períodos com maior nebulosidade o que resultou em uma maior variação da potência fornecida pelo módulo fotovoltaico. Grandes variações de potência no painel solar geram grandes variações na potência fornecida pela bateria, uma vez que esta atua compensando as perdas de energia no sistema solar. Entretanto, como pode ser observado nas figuras, a potência consumida pela célula eletrolítica se manteve em uma faixa constante, conforme desejado.

De forma similar aos experimentos com pH 2,03, a análise cinética também foi realizada. Como a extensão da degradação com esse pH é bem inferior, o tempo para o tratamento foi de 120 min e as amostras foram coletadas em intervalos de 20 min .

Os gráficos de $\ln(C_0/C_t)$ pelo tempo para as diferentes vazões de oxigênio adicionadas são mostrados na Figura 4.13. Na Tabela 4.9 são apresentados os valores da constante de reação

Figura 4.12 – Potência para cada componente do sistema solar - Experimentos (1), (2) e (3).



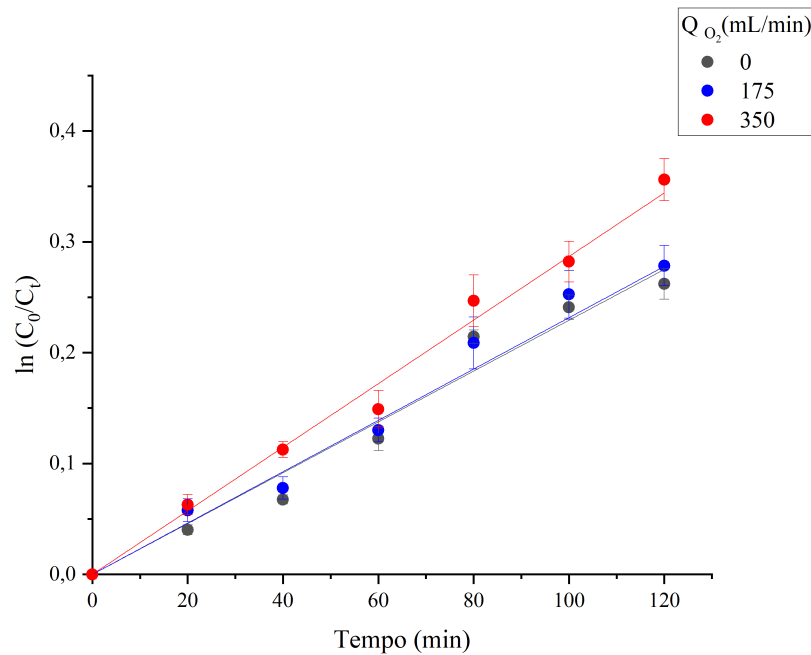
(k) para cada condição, como também os coeficientes de determinação obtidos (R^2).

A constante da reação de degradação aumentou de $2,29 \cdot 10^{-3}$ para $2,87 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ com a injeção de 350 mL/min de oxigênio ao processo de cavitação hidrodinâmica.

Tabela 4.9 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – pH 7.

Experimento	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
0	$2,29 \cdot 10^{-3}$	96,90
175 mL/min	$2,32 \cdot 10^{-3}$	98,96
350 mL/min	$2,87 \cdot 10^{-3}$	99,63

Figura 4.13 – Ajuste cinético de primeira ordem para a degradação de DSS, com e sem adição de oxigênio – pH 7.



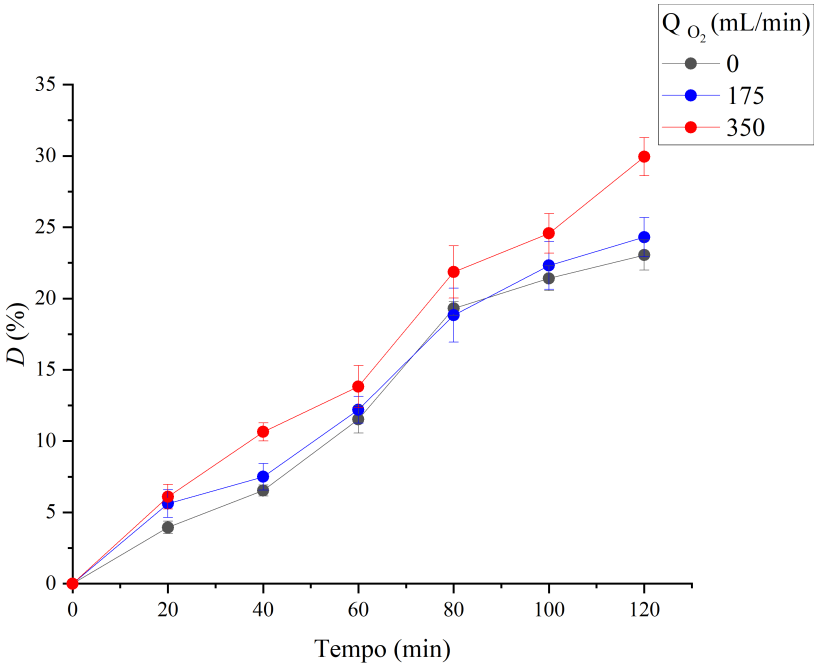
Na Tabela 4.10 e na Figura 4.14, pode-se observar o efeito da adição de gás oxigênio na extensão da degradação do surfactante ao longo tempo. Ao final de 120 min de tratamento, a remoção de DSS com adição de 350 mL/min de oxigênio foi cerca de 7% maior, quando se compara a remoção obtida apenas com cavitação hidrodinâmica.

Pode-se perceber, pelos valores obtidos, que os efeitos proporcionados pela adição de gás oxigênio ao processo de cavitação hidrodinâmica nos dois valores de pH analisados foram semelhantes. De maneira análoga aos experimentos realizados com o pH 2,03, a injeção de uma menor vazão de gás oxigênio (175 mL/min) não resultou em aumento significativo na constante cinética da reação e, conseqüentemente, na degradação do surfactante. Os estudos indicam a existência de quantidade mínima de gás a ser adicionado para se obter maiores degradações.

Tabela 4.10 – Efeito da adição de O_2 na constante da reação de degradação – pH 7.

Tempo (min)	% D		
	Q_{O_2} (mL/min)		
	0	175	350
0	0,00	0,00	0,00
20	$3,94 \pm 0,43$	$5,61 \pm 0,97$	$6,09 \pm 0,86$
40	$6,53 \pm 0,39$	$7,49 \pm 0,93$	$10,65 \pm 0,64$
60	$11,53 \pm 0,97$	$12,20 \pm 0,94$	$13,83 \pm 1,47$
80	$19,30 \pm 0,49$	$18,82 \pm 1,89$	$21,85 \pm 1,83$
100	$21,41 \pm 0,87$	$22,31 \pm 1,67$	$24,57 \pm 1,30$
120	$23,04 \pm 1,06$	$24,30 \pm 1,38$	$29,94 \pm 1,34$

Figura 4.14 – Efeito da adição de O_2 na extensão da degradação – pH 7.



Os resultados referentes a análise fluidodinâmica computacional do sistema são descritos na seção seguinte.

4.4 ANÁLISE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

4.4.1 Placa de orifício

Os modelos e métodos de solução adotados para a simulação da placa de orifício foram capazes de prever satisfatoriamente o comportamento do escoamento da água e o fenômeno de cavitação que ocorre de acordo com as diferenças de pressão no seu interior. Na Tabela 4.11 são apresentados os valores preditos e observados para a queda de pressão e velocidade na constrição da placa. Os erros calculados entre os valores preditos pela simulação e os experimentais foram

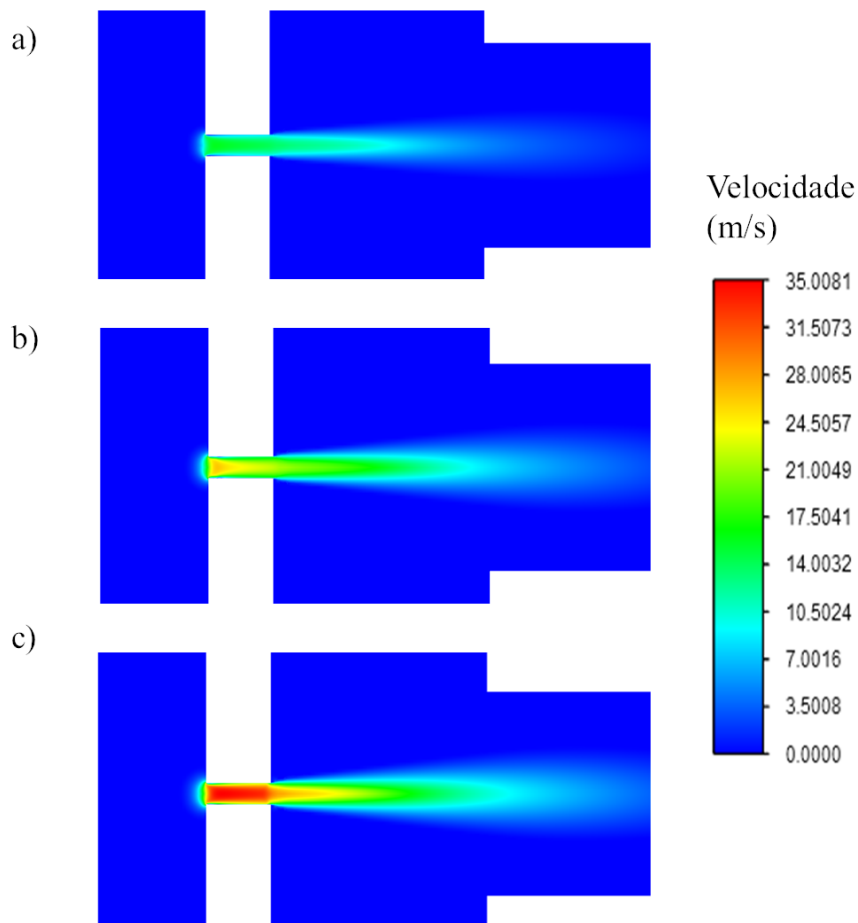
pequenos (menores que 10%), indicando a viabilidade do modelo numérico proposto e utilizado.

Tabela 4.11 – Resultados experimentais e simulados para queda de pressão ($-\Delta P$) e velocidade na constricção (v_0).

$-\Delta P$ (Pa) experimental	$-\Delta P$ (Pa) simulado	v_0 (m/s) teórico	v_0 (m/s) simulado
150.000	149.786	16,76	15,60
350.000	349.078	22,52	24,00
550.000	554.220	28,01	27,90

A análise dos resultados simulados da Tabela 4.11 pode ser expandida observando-se os contornos de velocidade e pressão total no plano longitudinal que representa as placas. Para auxiliar na análise, foi aplicado um zoom na região de constricção. Na Figura 4.15 são apresentados os contornos de velocidade para os três casos estudados numericamente. É possível observar que, conforme esperado, em escoamentos através de placas de orifício, à medida que a queda de pressão aumenta há uma maior incidência de altas velocidades no escoamento na região da constricção.

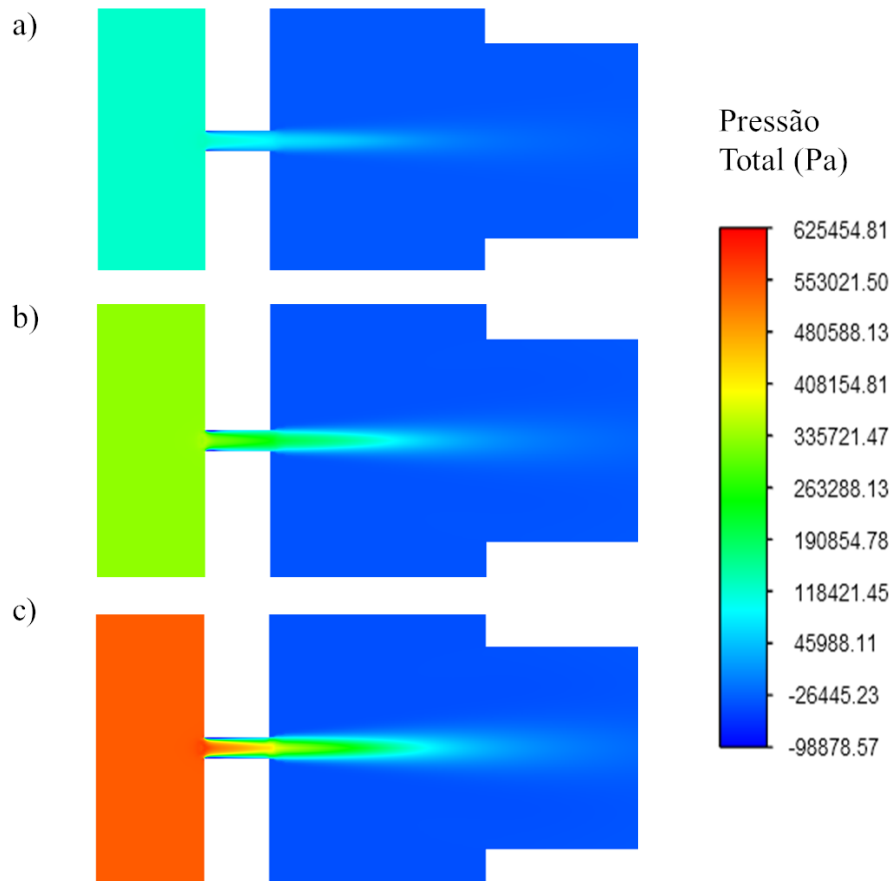
Figura 4.15 – Contornos de velocidade nas condições a) 150 kPa, b) 350 kPa e c) 550 kPa.



Estas altas velocidades observadas nesta região ocorrem concomitantemente a baixas

pressões, como observado na Figura 4.16. À medida que se aumenta a queda de pressão e consequentemente a vazão, um maior gradiente de pressão é gerado no interior do escoamento na direção radial dos dutos. É possível notar que os menores valores de pressão se encontram próximos às paredes da constrição, chegando a serem atingidos, inclusive, valores negativos de pressão.

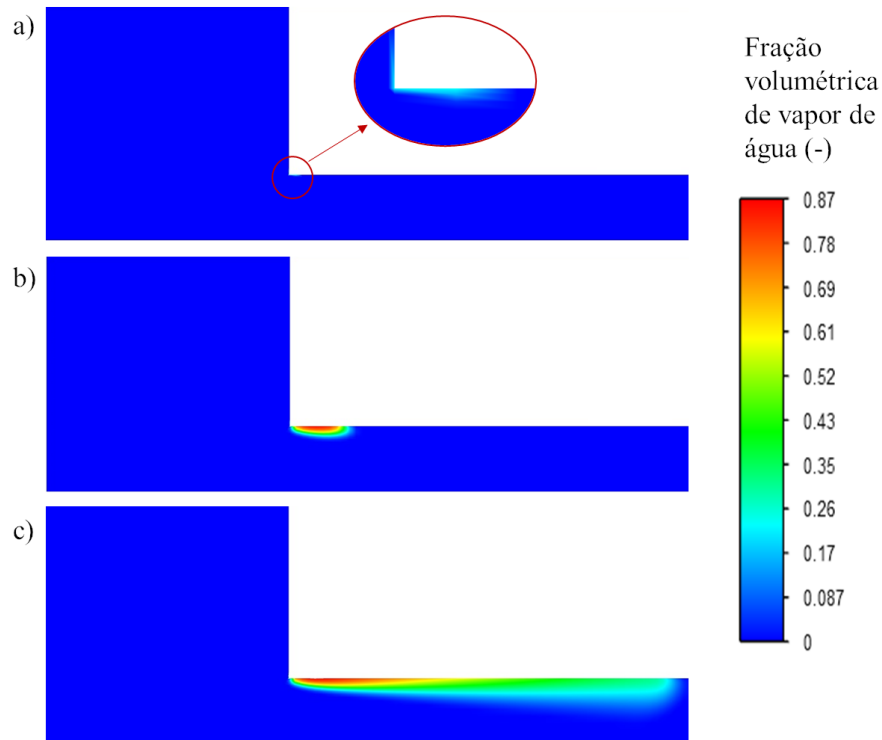
Figura 4.16 – Contornos de pressão total nas condições a) 150 kPa , b) 350 kPa e c) 550 kPa .



Dependendo da pressão de vapor do fluido que escoar no duto, esse comportamento do escoamento leva diretamente à ocorrência de cavitação. Portanto, é possível concluir que os locais mais prováveis para que a cavitação ocorra são nas paredes do orifício da placa. Esse comportamento é consistente com o observado na literatura (CASOLI *et al.*, 2021; EBRAHIMI *et al.*, 2017) e pode ser observado na Figura 4.17. Para prover uma melhor visualização da cavitação que ocorre no duto, outro zoom foi aplicado na constrição e apenas um dos lados do plano simétrico foi apresentado. Os resultados fluidodinâmicos obtidos para a cavitação indicam o mesmo comportamento dos valores de coeficiente de cavitação calculados (C_V) apresentados na Tabela 4.3. Como observado anteriormente, a relação entre a pressão e o número de cavitação é indiretamente proporcional, sendo que valores pequenos de C_V indicam uma iminente ocorrência de cavitação no escoamento. Na pressão de 150 kPa , ocorre a transferência de massa do estado líquido para o vapor no início da constrição da placa (no detalhe da Figura 4.17a). Essa área de formação do vapor de água vai aumentando progressivamente nas condições de 350 kPa e

550 kPa , acompanhando as distribuições de valores de pressão apresentadas na Figura 4.16.

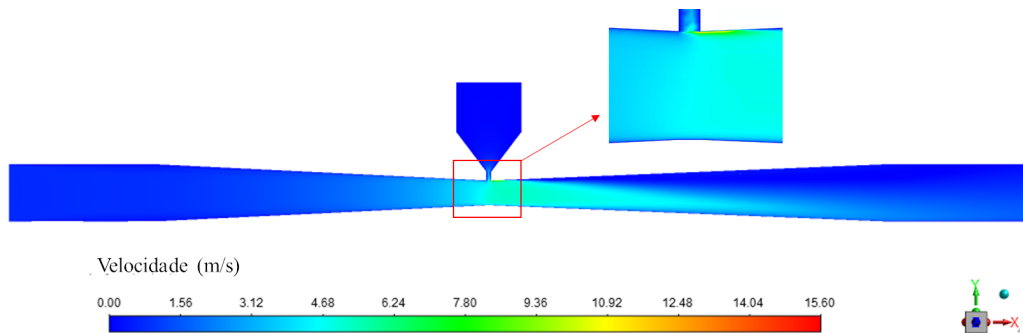
Figura 4.17 – Contornos de fração volumétrica de vapor de água nas condições a) 150 kPa , b) 350 kPa e c) 550 kPa .



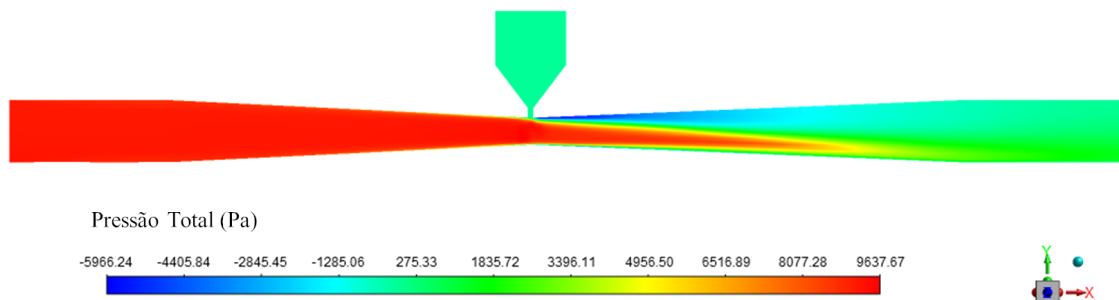
4.4.2 Injetor Venturi

Inicialmente foram comparados os valores de velocidade teórica na garganta do injetor Venturi com os valores numéricos preditos na simulação. Para a vazão experimental de 316,75 L/h observada na pressão de 5,5 bar o valor esperado de velocidade na garganta do tubo Venturi é de 4,48 m/s , enquanto que o valor obtido na simulação numérica foi de 4,76 m/s gerando um desvio aproximado de 6,37%. A distribuição dos valores de velocidade no plano xy são apresentados na Figura 4.18. É possível observar que o perfil de velocidade do escoamento após a garganta não é simétrico, com os maiores valores de velocidade na parte inferior do plano à medida que a área transversal do tubo vai aumentando. Essa alteração no perfil da velocidade ocorre devido à entrada de gás oxigênio na garganta. Como será apresentado posteriormente nesta seção, o gás adentra o escoamento de água e se concentra mais na parte superior da tubulação, provocando uma alteração no perfil de velocidade do escoamento. Apesar da diferença entre sentidos de escoamento entre as fases líquida e gasosa, esse comportamento do escoamento é similar ao encontrado na literatura nos estudos envolvendo lavadores de gás Venturi, em que o gás escoar no duto principal do Venturi e o líquido é injetado na garganta devido à diferença de pressão (BAL; MEIKAP, 2017).

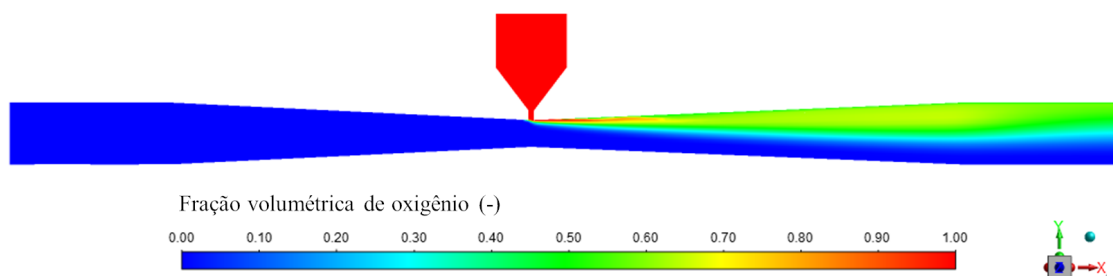
Ao se reduzir a área disponível para o fluido passar, a velocidade do escoamento é substancialmente aumentada e assim a pressão nesta região é reduzida, fazendo com que o

Figura 4.18 – Contorno de velocidade no plano xy do injetor Venturi.

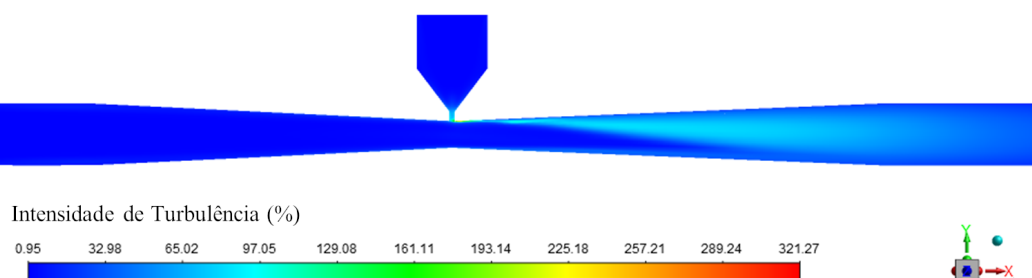
oxigênio seja sugado para o escoamento principal. Na Figura 4.19 é apresentado o contorno de pressão total no plano xy . Nela, é possível observar a zona de baixa pressão gerada no bocal de injeção do gás no escoamento principal do injetor Venturi, e também uma região de pressões totais menores ainda nas proximidades da parede imediatamente após o bocal de entrada do gás na garganta do injetor.

Figura 4.19 – Contorno de pressão total no plano xy do injetor Venturi.

Devido à zona de baixa pressão gerada nas paredes da garganta do injetor Venturi, foi realizada uma investigação da possibilidade de ocorrência de cavitação nesta região, de forma similar ao que foi observado na placa de orifício. Após a convergência das equações considerando duas fases, água líquida e gás oxigênio, uma terceira fase foi inserida nas simulações (vapor de água) e o modelo de cavitação Zwart-Gerber-Belamri foi habilitado para possibilitar o cálculo da mudança de fase que pode ocorrer em zonas de baixa pressão de acordo com a pressão de vapor do líquido. Entretanto, ao final da simulação nenhuma fração de vapor de água no domínio foi detectada, indicando que não houve ocorrência de cavitação apesar das baixas pressões observadas. O principal motivo para isso reside no fato de que nesta região de baixa pressão, a fração de gás oxigênio é de praticamente 100% devido à entrada de gás através do bocal (Figura 4.20). Como a pressão é maior no centro radial da garganta, o gás tende a escoar próximo à superfície que faz interseção com a tubulação do bocal, sendo dispersado para uma maior porção do escoamento à medida que a área transversal vai sendo aumentada novamente após a garganta, como pode ser observado na Figura 4.20. Dessa forma, é possível afirmar que a cavitação hidrodinâmica ocorre apenas na placa de orifício do sistema, conforme esperado.

Figura 4.20 – Contorno de fração volumétrica de oxigênio no plano xy do injetor Venturi.

Essa dispersão também é potencializada pela alta turbulência causada no escoamento após a garganta do injetor Venturi, como pode ser observado no contorno de intensidade de turbulência na Figura 4.21. A intensidade de turbulência é definida como a razão entre a raiz média quadrada das flutuações de velocidade pela velocidade média do escoamento, e valores maiores que 10% são considerados indicativos de alta turbulência. Os maiores valores de intensidade de turbulência se concentram na região do bocal, no encontro entre o escoamento principal e o escoamento secundário por onde o oxigênio entra.

Figura 4.21 – Contorno de intensidade de turbulência no plano xy do injetor Venturi.

Neste capítulo foram relatados os resultados obtidos com a célula eletrolítica, os quais foram fundamentais para a determinação das melhores condições de produção de oxigênio. Em seguida, foram descritos os resultados relativos ao efeito da adição de oxigênio no processo de cavitação hidrodinâmica e consequentemente na degradação do surfactante DSS. No próximo capítulo são apresentadas as conclusões relativas ao estudo desenvolvido e as sugestões para trabalhos futuros.

5 CONCLUSÃO

Este capítulo apresenta as conclusões referentes à produção eletrolítica de oxigênio e posterior aplicação no sistema de cavitação hidrodinâmica para degradação do DSS.

Com relação à capacidade e eficiência na produção de oxigênio pelas células eletrolíticas e energia solar, nas condições operacionais utilizadas, foram obtidas as seguintes conclusões:

- A produção de oxigênio com células eletrolíticas conectadas em série é mais eficiente do que a operação com células isoladas. Entretanto, maiores produções de gás são obtidas com menos células conectadas. O arranjo mais eficiente referiu-se a 5 células conectadas em série, com concentração de eletrólito de 7 mol/L e vazão de oxigênio de 175 mL/min ;
- A maior vazão de oxigênio obtida pelo sistema foi de 400 mL/min , com correntes elevadas (25,0 e 27,2 A). Produções de 350 mL/min de gás foram obtidas com menores correntes (13,5 A);
- A montagem do sistema solar para eletrólise alcalina da água mostrou-se adequado e a utilização do material Zirfon como diafragma da célula ofereceu menor resistência ao processo.

Após os experimentos relacionados à avaliação de produção de oxigênio pela célula eletrolítica, testes de degradação do surfactante DSS por cavitação hidrodinâmica foram realizados. As principais conclusões são descritas a seguir:

- A variável concentração de surfactante, na faixa de valores estudados, não foi significativa.
- O valor do pH foi a variável mais significativa no processo. Altas taxas de degradação (maiores que 98%) foram obtidas em condições fortemente ácidas;
- Os números de cavitação (C_V) obtidos em todas as pressões avaliadas foram menores do que 1, o que indicou a existência de efeitos cavitacionais no processo;
- O aumento da pressão a montante da placa de orifício resultou na diminuição do número de cavitação, indicando que maiores degradações ocorrem em maiores valores de pressão de entrada, o que foi comprovado pela análise estatística do planejamento experimental e pela análise fluidodinâmica computacional.
- Os valores ótimos obtidos para pressão e pH foram 5,5 bar e 2,03, respectivamente.

Com relação à adição de oxigênio ao processo de cavitação, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A adição de 350 mL/min de oxigênio resultou em maiores valores da constante da reação (k) tanto em condições de pH ácido como para soluções com pH neutro;
- Maiores porcentagens de degradação foram obtidas ao introduzir oxigênio ao processo de cavitação hidrodinâmica, comprovando o mecanismo de formação de radicais hidroxila a partir da reação do oxigênio dissolvido com as moléculas de água, em condições de cavitação. Entretanto, foi possível verificar que este efeito foi significativo apenas na maior vazão de oxigênio adicionada ao processo de cavitação.

De uma forma geral, os resultados obtidos com adição de oxigênio foram considerados promissores. Obteve-se aumento na degradação do poluente, utilizando-se um oxidante produzido a partir de energia limpa, sustentável e com a utilização de materiais de baixo custo.

Vale ressaltar também que foram obtidas altas taxas de degradação para um contaminante que, em geral, apresenta dificuldades para ser tratado por processos convencionais.

Os modelos e métodos de solução adotados para a simulação numérica na análise fluidodinâmica realizada foram capazes de descrever, de forma satisfatória, o comportamento do escoamento do fluido e do gás oxigênio injetado através do tubo Venturi. Além disso, o fenômeno de cavitação foi bem caracterizado nesta análise.

Diante disso, com objetivo de aperfeiçoar o estudo desenvolvido, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Analisar a possibilidade de injeção de gás em outros pontos do sistema de cavitação hidrodinâmica, verificando o efeito desta alteração.
- Dar aplicabilidade ao hidrogênio produzido durante o processo de eletrólise da água, como sua utilização em células combustíveis, tornando a unidade experimental projetada totalmente eficiente e otimizada.
- Verificar de maneira preliminar o efeito do ozônio como um possível agente oxidante, haja vista a possibilidade de, no futuro, gerá-lo in loco a partir do oxigênio eletrolítico já produzido por eletrólise e do excedente de cargas elétricas advindas do painel fotovoltaico.

REFERÊNCIAS

- ABOULHASSAN, M. A. *et al.* Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process. **International Journal of Environmental Science & Technology**, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 4, p. 327–332, sep 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/bf03325941>. Citado na página 21.
- ARSLAN, A. *et al.* Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by o 3 /UV/h 2 o 2 advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. **Sustainable Environment Research**, Springer Science and Business Media LLC, v. 28, n. 2, p. 65–71, mar 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.serj.2017.11.002>. Citado na página 50.
- BAL, M.; MEIKAP, B. C. Prediction of hydrodynamic characteristics of a venturi scrubber by using CFD simulation. **South African Journal of Chemical Engineering**, Elsevier BV, v. 24, p. 222–231, dec 2017. Citado na página 93.
- BARCO-BURGOS, J. *et al.* Thermal characterization of an alkaline electrolysis cell for hydrogen production at atmospheric pressure. **Fuel**, Elsevier BV, v. 276, p. 117910, sep 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117910>. Citado na página 52.
- BATISTA, M. D. *et al.* Use of hydrodynamic cavitation for algae removal: Effect on the inactivation of microalgae belonging to genus *scenedesmus*. **Water, Air, & Soil Pollution**, Springer Science and Business Media LLC, v. 228, n. 11, nov 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-017-3624-x>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- BHANDARI, R. *et al.* Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier BV, v. 85, p. 151–163, dec 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.048>. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 26 e 28.
- BRAEUTIGAM, P. *et al.* Degradation of carbamazepine in environmentally relevant concentrations in water by hydrodynamic-acoustic-cavitation (HAC). **Water Research**, Elsevier BV, v. 46, n. 7, p. 2469–2477, may 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.013>. Citado na página 21.
- ÇALIŞKAN, Y. *et al.* Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, Elsevier BV, v. 111, p. 428–438, oct 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.003>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.
- CARMO, M. *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 38, n. 12, p. 4901–4934, apr 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- CASOLI, P. *et al.* Modelling and validation of cavitating orifice flow in hydraulic systems. **Sustainability**, MDPI AG, v. 13, n. 13, p. 7239, jun 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/su13137239>. Citado na página 92.

CHAKRABORTY, I. *et al.* Removal of sodium dodecyl sulphate from wastewater and its effect on anodic biofilm and performance of microbial fuel cell. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Elsevier BV, v. 156, p. 105108, jan 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105108>. Citado na página 49.

CHUKWU, L.; ODUNZEH, C. Relative toxicity of spent lubricant oil and detergent against benthic macro-invertebrates of a west african estuarine lagoon. **Journal of Environmental Biology**, v. 27, n. 3, p. 479–484, 2006. Citado na página 21.

CROSS, J. **Anionic surfactants : chemical analysis**. New York: M. Dekker, 1977. v. 8. 251 p. (Surfactant science series, v. 8). ISBN 0824766245. Citado na página 61.

CUNHA, P. C. R. da. **Efeito da adição de hidrogênio produzido a partir de eletrólise alcalina no desempenho de um motor de combustão interna**. Dissertação (mathesis) — UFU, Uberlândia, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.137>. Citado na página 59.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2011. ISBN 9788521205852. Citado 3 vezes nas páginas 48, 49 e 50.

DHANKE, P. B.; WAGH, S. M. Intensification of the degradation of acid RED-18 using hydrodynamic cavitation. **Emerging Contaminants**, Elsevier BV, v. 6, p. 20–32, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2019.12.001>. Citado 3 vezes nas páginas 39, 40 e 79.

DULAR, M. *et al.* Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 29, p. 577–588, mar 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010>. Citado na página 38.

EBRAHIMI, B. *et al.* Characterization of high-pressure cavitating flow through a thick orifice plate in a pipe of constant cross section. **International Journal of Thermal Sciences**, Elsevier BV, v. 114, p. 229–240, apr 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.01.001>. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 92.

FILHO, G. L. *et al.* Algoritmo de seguimento do ponto de máxima potência para sistemas fotovoltaicos considerando minimização de erro e derivada da potência. **TEMA (São Carlos)**, Brazilian Society for Computational and Applied Mathematics (SBMAC), v. 21, n. 1, p. 157, mar 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5540/tema.2020.021.01.157>. Citado na página 57.

GOGATE, P. R. Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. **Advances in Environmental Research**, Elsevier BV, v. 6, n. 3, p. 335–358, sep 2002. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1093-0191\(01\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/s1093-0191(01)00067-3). Citado 3 vezes nas páginas 33, 35 e 46.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. Hydrodynamic cavitation reactors: A state of the art review. **Reviews in Chemical Engineering**, Walter de Gruyter GmbH, v. 17, n. 1, p. 1–85, jan 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1515/revce.2001.17.1.1>. Citado 9 vezes nas páginas 33, 34, 35, 37, 43, 44, 47, 48 e 76.

GOGATE, P. R.; PATIL, P. N. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 25, p. 60–69, jul 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.016>. Citado 10 vezes nas páginas 21, 34, 38, 39, 40, 45, 46, 64, 65 e 79.

GOGATE, P. R. *et al.* Cavitation reactors: Efficiency assessment using a model reaction. **AIChE Journal**, Wiley, v. 47, n. 11, p. 2526–2538, nov 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690471115>. Citado na página 44.

GOGATE, P. R. *et al.* Cavitation: A technology on the horizon. **Current Science**, v. 91, n. 1, p. 35–46, 2006. ISSN 00113891. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/24094173>. Citado 5 vezes nas páginas 34, 36, 42, 43 e 45.

GOMES, M. d. S. **Cavitação hidrodinâmica para tratamentos de águas**. Dissertação (mathe-sis) — Universidade de Coimbra, Coimbra, 2015. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10316-/39013>. Citado 5 vezes nas páginas 36, 42, 44, 76 e 81.

GONÇALVES, E. *et al.* Divulgação técnica tensoativos biodegradáveis. **Gestão em Foco**, v. 7, p. 252–262, 2015. Disponível em: https://portal.unisepe.com.br/unifia/wp-content/uploads/sites-1/10001/2018/06/23tensoativos_biodegradaveis.pdf. Citado na página 48.

GROOT, M. T. de; VREMAN, A. W. Ohmic resistance in zero gap alkaline electrolysis with a zirfon diaphragm. **Electrochimica Acta**, Elsevier BV, v. 369, p. 137684, feb 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137684>. Citado na página 54.

GU, J. *et al.* Bubble dynamic evolution, material strengthening and chemical effect induced by laser cavitation peening. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 72, p. 105441, apr 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105441>. Citado na página 38.

HAMANN, C. H. *et al.* **Electrochemistry**. Wiley-VCH GmbH, 2007. ISBN 352731069X. Disponível em: https://www.ebook.de/de/product/5453322-/carl_h_hamann_andrew_hamnett_wolf_vielstich_electrochemistry.html. Citado na página 26.

HUANG, X. *et al.* CFD SIMULATION TO THE FLOW FIELD OF VENTURI INJECTOR. In: **IFIP Advances in Information and Communication Technology**. [S.l.]: Springer US, 2009. p. 805–815. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 70.

JANSSON, M. Implementing a zwart-gerber-belamricavitation model. In: NILSSON, H. (Ed.). **CFD with OpenSource software**. [s.n.], 2018. Disponível em: http://www.tfd.chalmers.se/~hani/kurser/OS_CFD_2018/MarcusJansson/Report_Jansson.pdf. Citado 2 vezes nas páginas 109 e 110.

JOSHI, S. M.; GOGATE, P. R. Intensification of industrial wastewater treatment using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation at operating capacity of 70 l. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 52, p. 375–381, apr 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.016>. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 42.

KARAGÖZ, Y. *et al.* Effect of hydrogen and oxygen addition as a mixture on emissions and performance characteristics of a gasoline engine. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 40, n. 28, p. 8750–8760, jul 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.039>. Citado na página 25.

KIM, S.; PARK, C. Potential of ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of anionic surfactants in laundry wastewater for greywater reuse. **Journal of Water Process Engineering**, Elsevier BV, v. 44, p. 102373, dec 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102373>. Citado na página 21.

KOZUBKOVÁ, M. *et al.* Mathematical model of cavitation and modelling of fluid flow in cone. **Procedia Engineering**, Elsevier BV, v. 39, p. 9–18, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.002>. Citado na página 109.

LAVORANTE, M. J.; FRANCO, J. I. Performance of stainless steel 316l electrodes with modified surface to be use in alkaline water electrolyzers. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 41, n. 23, p. 9731–9737, jun 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.096>. Citado na página 52.

LI, H. *et al.* Numerical and experimental study on the internal flow of the venturi injector. **Processes**, MDPI AG, v. 8, n. 1, p. 64, jan 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/pr8010064>. Citado na página 70.

MACHADO, P. R. *et al.* Synergistic bromothymol blue dye degradation with hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (H₂O₂). **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi), v. 15, n. 3, p. 1, jun 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2518>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

MANCUSO, G. *et al.* Decolourization of rhodamine b: A swirling jet-induced cavitation combined with NaOCl. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 32, p. 18–30, sep 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.040>. Citado 4 vezes nas páginas 34, 37, 38 e 80.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, FapUNIFESP (SciELO), v. 24, n. 1, p. 87–93, feb 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422001000100015>. Citado na página 48.

MAZLOOMI, S.; SULAIMAN, N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier BV, v. 16, n. 6, p. 4257–4263, aug 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.052>. Citado 4 vezes nas páginas 32, 33, 53 e 74.

MÉNDEZ-DÍAZ, J. *et al.* Advanced oxidation of the surfactant SDBS by means of hydroxyl and sulphate radicals. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 163, n. 3, p. 300–306, oct 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.002>. Citado na página 21.

MIRBAHOUSH, S. M. *et al.* Highly efficient removal of surfactant from industrial effluents using flaxseed mucilage in coagulation/photo-fenton oxidation process. **Chemosphere**, Elsevier BV, v. 231, p. 51–59, sep 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.118>. Citado na página 21.

MONDAL, B. *et al.* Degradation of anionic surfactant in municipal wastewater by UV-H₂O₂: Process optimization using response surface methodology. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier BV, v. 375, p. 237–243, apr 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.030>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 48 e 50.

MUKHERJEE, A. *et al.* Surfactant degradation using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation technology: A techno economic feasibility study. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 398, p. 125599, oct 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125599>. Citado 11 vezes nas páginas 21, 38, 39, 46, 49, 50, 51, 65, 76, 79 e 81.

MUSMARRA, D. *et al.* Degradation of ibuprofen by hydrodynamic cavitation: Reaction pathways and effect of operational parameters. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 29, p. 76–83, mar 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.09.002>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

MYERS, D. **Surfactant science and technology**. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006. 400 p. ISBN 9780471680246. Citado na página 48.

NGUYEN, H. M. *et al.* Degradation of sodium dodecyl sulfate by photoelectrochemical and electrochemical processes. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 287, p. 633–639, mar 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.074>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 49 e 50.

OLIVARES-RAMÍREZ, J. *et al.* Studies on the hydrogen evolution reaction on different stainless steels. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 32, n. 15, p. 3170–3173, oct 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.03.017>. Citado na página 52.

OLIVEIRA, S. S. D. *et al.* Modelagem computacional de um conversor de energia das ondas em energia elétrica do tipo coluna de água oscilante (CAO) considerando dados de estado do mar. **Scientia Plena**, Associacao Sergipana de Ciencia, v. 13, n. 4, jul 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2017.049915>. Citado na página 108.

OZONEK, J. **Application of Hydrodynamic Cavitation in Environmental Engineering**. CRC Press, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1201/b11825>. Citado 4 vezes nas páginas 33, 34, 37 e 47.

PATIL, P. N. *et al.* Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 21, n. 5, p. 1770–1777, sep 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.024>. Citado 6 vezes nas páginas 21, 34, 39, 40, 46 e 79.

PATIL, V. V. *et al.* Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation. **Separation and Purification Technology**, Elsevier BV, v. 239, p. 116594, may 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116594>. Citado na página 21.

PINHO J. T.; GALDINO, M. A. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. Rio de Janeiro: CEPEL–CRESESB, 2014. 500 p. Disponível em: http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Manual_de_Engenharia_FV_2014.pdf. Citado na página 57.

RAJESHWAR, K. *et al.* (Ed.). **Solar Hydrogen Generation**. [S.l.]: Springer New York, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 24, 28, 29 e 30.

RAJORIYA, S. *et al.* Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, Elsevier BV, v. 344, p. 1109–1115, feb 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.005>. Citado 5 vezes nas páginas 22, 39, 40, 41 e 42.

RAJORIYA, S. *et al.* Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: Effect of geometrical parameters and different oxidizing additives. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 37, p. 192–202, jul 2017. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.005>. Citado 8 vezes nas páginas 21, 22, 39, 40, 41, 42, 79 e 81.

RAUT-JADHAV, S. *et al.* Effect of process intensifying parameters on the hydrodynamic cavitation based degradation of commercial pesticide (methomyl) in the aqueous solution. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 28, p. 283–293, jan 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.004>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 39 e 40.

ROCHA, R. **Estudo de métodos numéricos para solução de problemas de fenômenos de transporte em malhas não estruturadas**. 95 p. Dissertação (mathesis) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Citado na página 108.

RÜTHER, R. **Edifícios solares fotovoltaicos : o potencial da geração solar fotovoltaica integrada a edificações urbanas e interligada à rede elétrica pública no Brasil**. Florianópolis: Editora UFSC Laboratório de Energia Solar, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. ISBN 8587583042. Disponível em: <https://fotovoltaica.ufsc.br/sistemas/livros/livro-edificios-solares-fotovoltaicos.pdf>. Citado na página 57.

SAHA, J. *et al.* A novel tin-chloride-zirconium oxide-kaolin composite coated carbon felt anode for electro-oxidation of surfactant from municipal wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Elsevier BV, v. 8, n. 6, p. 104489, dec 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104489>. Citado na página 21.

SAHARAN, V. K. *et al.* Degradation of reactive red 120 dye using hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier BV, v. 178, p. 100–107, dec 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.018>. Citado na página 81.

SAHARAN, V. K. *et al.* Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-g. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 20, n. 1, p. 345–353, jan 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.011>. Citado 4 vezes nas páginas 37, 38, 64 e 76.

SAMADI, M. T. *et al.* Photo catalytic removal of sodium dodecyl sulfate from aquatic solutions with prepared ZnO nanocrystals and UV irradiation. **Avicenna Journal of Environmental Health Engineering**, Maad Rayan Publishing Company, v. 1, n. 1, dec 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.17795/ajehe-166>. Citado na página 50.

SANCHETI, S. V.; GOGATE, P. R. A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 36, p. 527–543, may 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.009>. Citado na página 36.

SHRIKANT, B. R.; KHAMBEDE, A. Hydrodynamic cavitation: A novel treatment approach. **Materials Today: Proceedings**, Elsevier BV, v. 4, n. 9, p. 9680–9684, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.246>. Citado 3 vezes nas páginas 35, 45 e 46.

SUN, X. *et al.* A review on hydrodynamic cavitation disinfection: The current state of knowledge. **Science of The Total Environment**, Elsevier BV, v. 737, p. 139606, oct 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139606>. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 46.

THANEKAR, P.; GOGATE, P. Application of hydrodynamic cavitation reactors for treatment of wastewater containing organic pollutants: Intensification using hybrid approaches. **Fluids**, MDPI

AG, v. 3, n. 4, p. 98, nov 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/fluids3040098>. Citado 6 vezes nas páginas 22, 33, 34, 40, 44 e 46.

THANEKAR, P. *et al.* Degradation of benzene present in wastewater using hydrodynamic cavitation in combination with air. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 70, p. 105296, jan 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105296>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 41 e 42.

THANEKAR, P. *et al.* Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, Elsevier BV, v. 40, p. 567–576, jan 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.001>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

TICIANELLI, E.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica : princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: EDUSP, 2005. 220 p. ISBN 9788531404245. Citado 4 vezes nas páginas 24, 27, 28 e 30.

URSUA, A. *et al.* Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends. **Proceedings of the IEEE**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 100, n. 2, p. 410–426, feb 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1109/jproc.2011.2156750>. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 28 e 29.

VILLALVA, M. G. **Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações**. [S.l.]: Editora érica, 2015. 224 p. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.

WANG, M. *et al.* The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier BV, v. 29, p. 573–588, jan 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>. Citado 3 vezes nas páginas 24, 30 e 31.

WENDT, H.; KREYSA, G. The scope and history of electrochemical engineering. In: **Electrochemical Engineering**. Springer Berlin Heidelberg, 1999. p. 1–7. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-03851-2_1. Citado na página 26.

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, Elsevier BV, v. 36, n. 3, p. 307–326, jun 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>. Citado 9 vezes nas páginas 22, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 53 e 74.

ZENG, K.; ZHANG, D. Evaluating the effect of surface modifications on ni based electrodes for alkaline water electrolysis. **Fuel**, Elsevier BV, v. 116, p. 692–698, jan 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.070>. Citado na página 52.

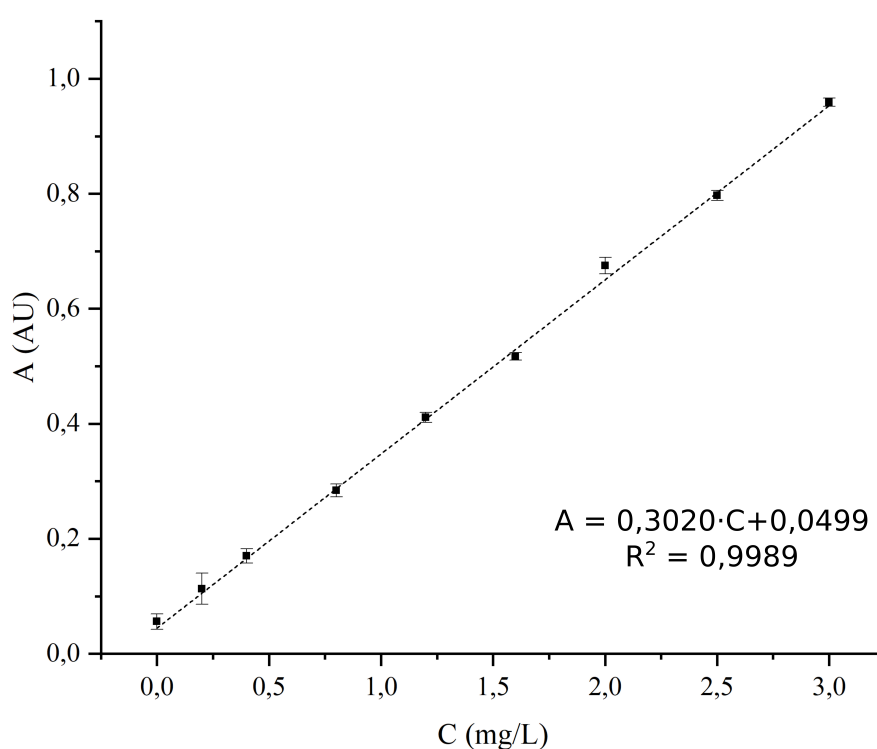
ZOUHRI, K.; LEE, S. young. Evaluation and optimization of the alkaline water electrolysis ohmic polarization: Exergy study. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier BV, v. 41, n. 18, p. 7253–7263, may 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.119>. Citado 4 vezes nas páginas 24, 26, 31 e 72.

ZWART, P. J. *et al.* A two-phase flow model for predicting cavitation dynamics. In: **Fifth international conference on multiphase flow, Yokohama, Japan**. Yokohama: [s.n.], 2004. v. 152. Citado na página 110.

APÊNDICE I – DETERMINAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO

A relação entre a absorbância (A) e a concentração de DSS (C) foi obtida através da metodologia de reação do surfactante com o azul de metileno e extração com clorofórmio. O procedimento foi realizado em triplicata e o resultado é apresentado na figura abaixo.

Curva de calibração para a determinação da concentração de DSS.

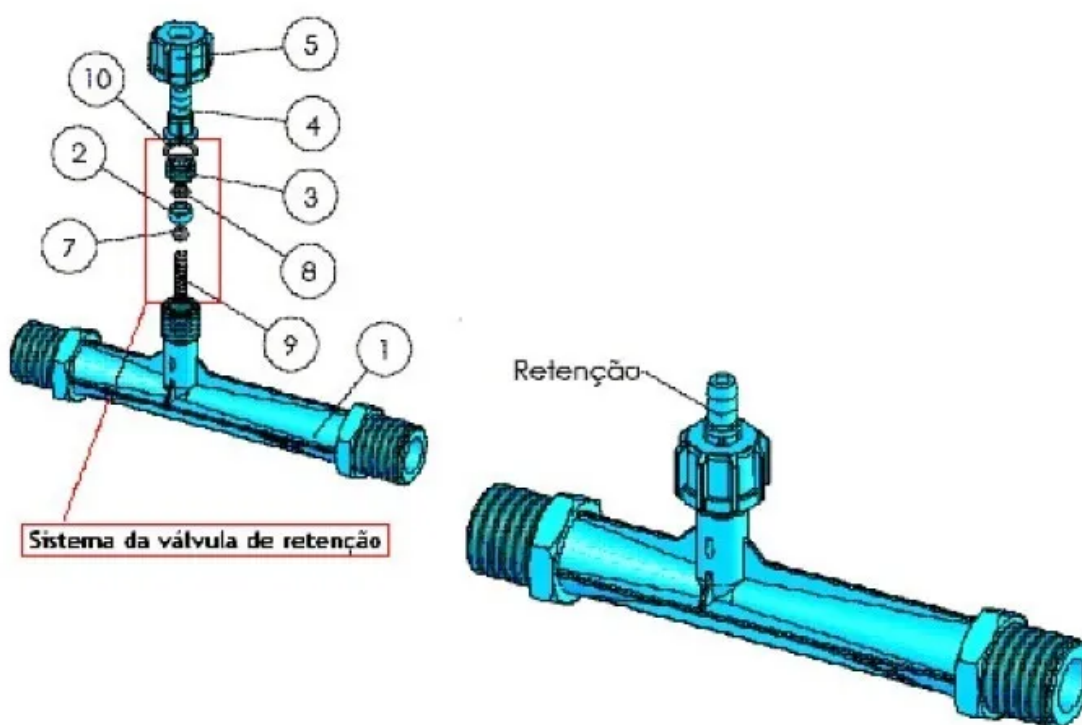


O quadrado do coeficiente de correlação (R^2) obtido para este modelo foi de 0,9989. O valor foi considerado satisfatório e o modelo foi considerado adequado para ser utilizado na determinação da concentração do surfactante.

Na tabela abaixo são apresentados os valores obtidos em cada triplicata, com seus respectivos desvios padrões.

Absorbância					
Concentração	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Média	Desvio Padrão
0	0,071	0,046	0,051	0,056	0,013
0,2	0,093	0,144	0,102	0,113	0,027
0,4	0,158	0,183	0,169	0,170	0,013
0,8	0,274	0,296	0,281	0,284	0,011
1,2	0,419	0,402	0,413	0,411	0,009
1,6	0,510	0,522	0,520	0,517	0,006
2,0	0,676	0,689	0,660	0,675	0,015
2,5	0,790	0,807	0,794	0,797	0,009
3,0	0,951	0,964	0,963	0,959	0,007

APÊNDICE II – TUBO VENTURI PARA INJEÇÃO DE OXIGÊNIO



Item nº	Descrição
1	Venturi para sucção
2	Centradorv- PP
3	Stop - PP
4	Bico para 1/2 in
5	Tampa do bico para 1/2 in
7	Esfera Inox
8	O 'Ring VR
9	Mola VR
10	O 'Ring 14 x 2 NBR

APÊNDICE III – MÉTODOS UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

MÉTODO SIMPLE

No caso de escoamentos incompressíveis, em que a massa específica não varia com a pressão, a equação de estado não pode mais ser empregada, pois, a pressão não é uma grandeza termodinâmica. Nesse caso, a pressão deve ser um parâmetro de ajuste das equações. Assim, a grande dificuldade consiste em encontrar um procedimento adequado que permita calcular um campo de pressão P , que quando inserido na equação da quantidade de movimento, dê origem a um campo de velocidades que satisfaça o princípio de conservação da massa. Para escoamentos incompressíveis é necessário utilizar um método de acoplamento entre pressão e velocidade (ROCHA, 2007). O método SIMPLE utiliza uma relação entre a velocidade e correções de pressão para reforçar a conservação de massa e obter o campo de pressão. Neste método não é necessário a solução de um sistema linear para determinar a pressão.

MÉTODO PRESTO

É um método de discretização que interpola os valores de pressão nas faces usando coeficientes da equação da quantidade de movimento. PREssure STaggering Option (PRESTO) usa o balanço discreto da continuidade para um volume de controle escalonado sobre a face para calcular a pressão escalonada, ou seja, a face (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

MÉTODO *UPWIND* DE PRIMEIRA ORDEM

É uma função de interpolação, que produz soluções fisicamente coerentes, e tem a propriedade de suavizar altos gradientes, por ser dissipativo (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

APÊNDICE IV – MODELO DE CAVITAÇÃO DE ZWART-GERBER-BELARMI

A dinâmica de uma única bolha sujeita a um campo de pressão pode ser descrita pela Equação [IV.1](#):

$$\frac{p_b - p_\infty}{\rho_l} = R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{4\nu_l}{R} \frac{dR}{dt} + \frac{2S}{\rho_l R} \quad (\text{IV.1})$$

Esta equação é conhecida como equação de Rayleigh-Plesset, $R(t)$ é o raio da bolha, S é o coeficiente de tensão superficial, p_b é a pressão da bolha, p_∞ é a pressão do campo distante, ρ_l e ν_l são a densidade do líquido e a viscosidade cinemática do líquido, respectivamente ([KOZUBKOVÁ et al., 2012](#); [JANSSON, 2018](#)). A equação de Rayleigh-Plesset assume que as bolhas são esféricas e simétricas e que os efeitos térmicos são desprezíveis ([JANSSON, 2018](#)). Ao negligenciar ainda mais os termos de ordem superior e os efeitos da tensão superficial e da viscosidade, a Equação [IV.1](#) pode ser simplificada para:

$$\frac{dR}{dt} = \sqrt{\frac{2(p_b - p)}{\rho_l}} \quad (\text{IV.2})$$

Devido à evaporação e condensação, a transferência de massa ocorre entre a fase líquida e a fase vapor. Esta transferência de massa é governada por uma equação de transporte para a fração líquida.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_l \rho_l) + \nabla \cdot (\alpha_l \rho_l \vec{v}) = \dot{m} \quad (\text{IV.3})$$

Em que ρ_l é a densidade da fase líquida e \dot{m} é a taxa de transferência de massa. A transferência de massa é decomposta em termos de vaporização e condensação

$$\dot{m} = \alpha_l \dot{m}_\alpha^- + (1 - \alpha_l) \dot{m}_\alpha^+ = \alpha_l (\dot{m}_\alpha^- - \dot{m}_\alpha^+) + \dot{m}_\alpha^+ \quad (\text{IV.4})$$

Em que \dot{m}_α^- e \dot{m}_α^+ são a remoção de líquido por evaporação e formação de líquido por condensação, respectivamente, α_l é a fração de volume líquido. No modelo de cavitação de Zwart-Gerber-Belamri, as taxas de transferência de massa são dadas como:

$$\dot{m}_\alpha^- = -C_v r_{nuc} \alpha_l \frac{3\rho_v}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3\rho_l} \frac{1}{|p - p_v|}} \min(p - p_v, 0) \quad (\text{IV.5})$$

$$\dot{m}_\alpha^+ = C_c (1 - \alpha_l) \frac{3\rho_v}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3\rho_l} \frac{1}{|p - p_v|}} \max(p - p_v, 0) \quad (\text{IV.6})$$

Em que p_v é a densidade do vapor, R_B é o raio da bolha, r_{nuc} é a fração de volume do local de nucleação.

Este modelo é baseado na equação de Rayleigh-Plesset simplificada, mas assume um volume de local de nucleação constante. Assim, tanto a fração de volume do local de nucleação, r_{nuc} , quanto o raio do local de nucleação, R_B , são constantes do modelo. De acordo com [Zwart et al. \(2004\)](#) e [Jansson \(2018\)](#), essas constantes são $r_{nuc} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ e $R_B = 1,0 \cdot 10^{-6} m$. Os termos de mudança de fase na equação de correção de pressão são dados pelas Equações [IV.7](#) e [IV.8](#).

$$\dot{m}_p^- = -C_v r_{nuc} \alpha_l \frac{3\rho_v}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{|p - p_v|}{\rho_l}} \text{neg}(p - p_v) \quad (\text{IV.7})$$

$$\dot{m}_p^+ = C_c (1 - \alpha_l) \frac{3\rho_v}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{|p - p_v|}{\rho_l}} \text{pos}(p - p_v) \quad (\text{IV.8})$$

APÊNDICE V – DADOS EXPERIMENTAIS PARA CÁLCULO DE
NÚMERO DE CAVITAÇÃO (C_V)

Pressão	Vazão	Vazão	Vazão	Média	Desvio
1	2	3			Padrão
(bar)	(L/h)	(L/h)	(L/h)	(L/h)	
1,5	194,37	184,29	189,93	189,33	5,05
2,0	204,35	203,46	209,52	205,78	3,27
3,5	245,36	256,82	261,99	254,72	8,51
5,0	297,07	310,57	303,11	303,58	6,76
5,5	311,90	317,07	321,27	316,75	4,69

APÊNDICE VI – DADOS EXPERIMENTAIS NOS ENSAIOS COM
ADIÇÃO DE OXIGÊNIO PARA CÁLCULO DE POTÊNCIAS DOS
COMPONENTES SOLARES

Teste 1 – pH 2

Tempo (<i>min</i>)	Célula Eletrolítica		Painel FV		Bateria	
	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)
0	13,5	13,2	6,7	26,0	0,3	13,2
10	13,5	13,1	7,0	25,0	0,2	13,1
20	13,1	13,0	6,6	25,0	0,3	13,0
30	12,8	13,0	5,9	26,0	0,3	13,0
40	12,5	12,9	6,1	26,0	0,3	12,9
50	12,9	12,8	6,0	26,0	0,6	12,8
60	12,0	12,9	6,0	26,0	0,1	12,9

Teste 2 – pH 2

Tempo (<i>min</i>)	Célula Eletrolítica		Painel FV		Bateria	
	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)
0	13,3	12,8	5,3	26,0	2,8	12,8
10	13,1	12,8	5,2	26,0	2,8	12,8
20	13,0	12,8	5,1	26,0	2,7	12,8
30	12,7	12,8	5,0	26,0	2,6	12,8
40	12,6	12,8	4,9	26,0	2,4	12,8
50	12,6	12,7	5,1	26,0	2,4	12,7
60	12,6	12,7	5,1	26,0	2,4	12,7

Teste 3 – pH 2

Célula Eletrolítica			Painel FV		Bateria	
Tempo (<i>min</i>)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)
0	13,4	13,2	6,5	25,0	1,3	13,2
10	13,1	13,0	6,4	25,0	0,9	13,0
20	12,8	13,0	6,2	26,0	0,6	13,0
30	12,8	13,0	6,2	25,0	0,7	13,0
40	13,0	12,9	6,1	26,0	0,7	12,9
50	12,8	12,9	6,0	25,0	1,1	12,9
60	12,9	12,8	5,7	26,0	1,3	12,8

Teste 1 – pH 7

Célula Eletrolítica			Painel FV		Bateria	
Tempo (<i>min</i>)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)
0	13,4	12,9	6,9	25,0	0,1	12,9
10	13,3	12,9	6,8	25,0	0,1	12,9
20	13,0	12,9	6,6	25,0	0,4	12,9
30	13,0	12,9	6,8	25,0	0,5	12,9
40	12,6	12,9	6,2	26,0	0,6	12,9
50	12,8	12,9	5,9	26,0	0,3	13,0
60	12,6	12,7	5,6	27,0	0,8	12,7
70	12,7	12,7	5,6	27,0	0,9	12,7
80	12,6	12,7	5,7	26,0	0,9	12,7
90	12,5	12,6	5,7	26,0	0,7	12,7
100	12,3	12,6	6,0	25,0	0,9	12,6
120	12,5	12,6	5,9	26,0	0,5	12,6

Teste 2 – pH 7

Célula Eletrolítica			Painel FV		Bateria	
Tempo (min)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)
0	13,2	12,8	6,9	25,0	0,1	12,8
10	13,3	12,8	6,9	25,0	0,1	12,8
20	13,4	12,8	6,8	25,0	0,1	12,8
30	12,0	12,2	2,2	23,0	7,3	12,2
40	11,6	12,2	2,0	26,0	7,0	12,2
50	12,1	12,3	3,0	25,0	6,1	12,3
60	12,0	12,3	3,0	26,0	6,2	12,3
70	12,5	12,3	4,0	27,0	4,8	12,3
80	12,0	12,3	2,8	26,0	5,9	12,3
90	12,0	12,3	2,6	27,0	6,0	12,3
100	12,0	12,2	2,0	27,0	7,0	12,2
120	11,7	12,1	1,3	26,0	9,0	12,1

Teste 3 – pH 7

Célula Eletrolítica			Painel FV		Bateria	
Tempo (min)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)	I (A)	V (V)
0	13,7	12,3	3,2	26,0	7,0	12,3
10	13,7	12,4	3,3	27,0	6,6	12,4
20	14,1	12,4	4,0	27,0	5,5	12,4
30	14,2	12,2	2,9	26,0	8,0	12,2
40	14,2	12,4	3,0	26,0	7,9	12,4
50	14,1	12,3	4,1	26,0	5,5	12,3
60	14,4	12,0	3,3	28,0	7,4	12,0
70	14,5	12,2	3,4	26,0	7,3	12,2
80	14,3	12,1	2,6	27,0	8,3	12,1
90	14,2	12,1	2,7	27,0	8,3	12,1
100	14,2	12,1	2,7	27,0	8,3	12,1
110	14,1	12,0	2,5	27,0	8,4	12,0
120	14,1	12,0	2,5	27,0	8,4	12,0

APÊNDICE VII – DADOS EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DA
CONSTANTE DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO - PH 2

pH 2 – Sem oxigênio ($Q_{O_2} = 0 \text{ mL/min}$)

$\ln(C_0/C_t)$					
Tempo (<i>min</i>)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000
15	1,402	1,130	1,228	1,2534	0,1378
30	1,810	1,559	1,577	1,6488	0,1400
45	2,511	2,206	2,253	2,3231	0,1642
60	2,931	2,652	2,732	2,7716	0,1440

% Degradação					
Tempo (<i>min</i>)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	75,39	67,70	70,71	71,27	3,88
30	83,64	78,96	79,35	80,65	2,59
45	91,88	88,99	89,49	90,12	1,55
60	94,67	92,95	93,49	93,70	0,88

pH 2 – Sem oxigênio ($Q_{O_2} = 175 \text{ mL/min}$)

$\ln(C_0/C_t)$					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000
15	1,290	1,480	1,216	1,329	0,136
30	1,621	1,862	1,609	1,697	0,142
45	2,327	2,627	2,315	2,423	0,177
60	2,812	3,008	2,785	2,868	0,122

% Degradação					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	72,47	77,23	70,37	73,35	3,51
30	80,23	84,46	80,00	81,56	2,51
45	90,24	92,77	90,12	91,04	1,50
60	93,99	95,06	93,83	94,29	0,67

pH 2 – Sem oxigênio ($Q_{O_2} = 350 \text{ mL/min}$)

$\ln(C_0/C_t)$					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000
15	1,801	1,620	1,615	1,6787	0,1056
30	2,011	1,867	2,045	1,9743	0,0944
45	2,970	2,799	3,064	2,9441	0,1344
60	4,381	4,265	4,330	4,3251	0,0580

% Degradação					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15	83,48	80,21	80,12	81,27	1,91
30	86,61	84,54	87,07	86,07	1,34
45	94,87	93,91	95,33	94,70	0,72
60	98,75	98,59	98,68	98,68	0,08

APÊNDICE VIII – DADOS EXPERIMENTAIS PARA A OBTENÇÃO DA CONSTANTE DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO - PH 7

pH 7 – Sem oxigênio ($Q_{O_2} = 0 \text{ mL/min}$)

$\ln(C_0/C_t)$					
Tempo (<i>min</i>)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
20	0,0430	0,0350	0,0426	0,0402	0,0045
40	0,0710	0,0630	0,0687	0,0676	0,0041
60	0,1351	0,1150	0,1174	0,1225	0,0109
80	0,2210	0,2091	0,2135	0,2145	0,0060
100	0,2509	0,2290	0,2431	0,2410	0,0111
120	0,2780	0,2540	0,2540	0,2620	0,0138

% Degradação					
Tempo (<i>min</i>)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	4,21	3,44	4,17	3,94	0,43
40	6,86	6,11	6,63	6,53	0,39
60	12,63	10,87	11,08	11,53	0,97
80	19,83	18,87	19,22	19,30	0,49
100	22,19	20,47	21,58	21,41	0,87
120	24,27	22,43	22,43	23,04	1,06

pH 7 – Sem oxigênio ($Q_{O_2} = 175 \text{ mL/min}$)

$\ln(C_0/C_t)$					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
20	0,0500	0,0541	0,0694	0,0578	0,0103
40	0,0759	0,0690	0,0889	0,0779	0,0101
60	0,1405	0,1191	0,1310	0,1302	0,0107
80	0,2355	0,1986	0,1920	0,2087	0,0235
100	0,2535	0,2306	0,2736	0,2526	0,0215
120	0,2824	0,2587	0,2943	0,2785	0,0181

% Degradação					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	4,87	5,26	6,71	5,61	0,97
40	7,31	6,67	8,50	7,49	0,93
60	13,11	11,23	12,28	12,20	0,94
80	20,99	18,01	17,47	18,82	1,89
100	22,39	20,60	23,94	22,31	1,67
120	24,61	22,80	25,50	24,30	1,38

pH 7 – Sem oxigênio ($Q_{O_2} = 350 \text{ mL/min}$)

$\ln(C_0/C_t)$					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
20	0,0530	0,0710	0,0647	0,0629	0,0091
40	0,1050	0,1190	0,1138	0,1126	0,0071
60	0,1310	0,1649	0,1508	0,1489	0,0170
80	0,2199	0,2609	0,2595	0,2468	0,0233
100	0,2610	0,2920	0,2934	0,2821	0,0183
120	0,3340	0,3670	0,3668	0,3560	0,0190

% Degradação					
Tempo (min)	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Média	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	5,16	6,85	6,26	6,09	0,86
40	9,96	11,22	10,75	10,65	0,64
60	12,28	15,21	14,00	13,83	1,47
80	19,74	22,97	22,85	21,85	1,83
100	22,97	25,32	25,43	24,57	1,39
120	28,40	30,72	30,71	29,94	1,34