



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Tecnologia

GUSTAVO AURÉLIO BRUGNERA

**SIMULAÇÃO HIDRODINÂMICA USANDO CFD VISANDO
OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA DE REATOR
FOTOELECTROCATALÍTICO PARA TRATAMENTO AVANÇADO
DE EFLUENTES**

**HYDRODYNAMIC SIMULATION USING CFD AIMING
GEOMETRIC OPTIMIZATION OF
PHOTOELECTROCATALYTIC REACTOR FOR ADVANCED
WASTEWATER TREATMENT**

Limeira

2022

GUSTAVO AURÉLIO BRUGNERA

**SIMULAÇÃO HIDRODINÂMICA USANDO CFD VISANDO
OTIMIZAÇÃO GEOMÉTRICA DE REATOR
FOTOELETROCATALÍTICO PARA TRATAMENTO AVANÇADO
DE EFLUENTES**

*Dissertação apresentada à Faculdade de
Tecnologia da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Mestre em
TECNOLOGIA, na Área de Ambiente.*

Orientador: prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO
GUSTAVO AURÉLIO BRUGNERA, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. PETERSON
BUENO DE MORAES.

Limeira

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Tecnologia
Felipe de Souza Bueno - CRB 8/8577

B833s Brugnera, Gustavo Aurélio, 1996-
Simulação hidrodinâmica usando CFD visando otimização geométrica de reator fotoeletrocatalítico para tratamento avançado de efluentes / Gustavo Aurélio Brugnera. – Limeira, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Peterson Bueno de Moraes.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Tecnologia.

1. Tratamento de efluente galvânico. 2. Reatores fotoeletroquímicos. I. Moraes, Peterson Bueno de, 1972-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Tecnologia. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Hydrodynamic simulation using CFD aiming geometric optimization of photoelectrocatalytic reactor for advanced wastewater treatment

Palavras-chave em inglês:

Galvanic wastewater treatment

Photoelectrochemical reactors

Área de concentração: Ambiente

Titulação: Mestre em Tecnologia

Banca examinadora:

Peterson Bueno de Moraes

Lubienska Cristina Lucas Jaquiê Ribeiro

Erich Kellner

Data de defesa: 16-12-2022

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9538-5334>

- Currículo Lattes do autor: <https://lattes.cnpq.br/4057628715929124>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Abaixo se apresentam os membros da comissão julgadora da sessão pública de defesa de dissertação para o Título de Mestre em Tecnologia na área de concentração Ambiente, a que submeteu o aluno Gustavo Aurélio Brugnera, em 16 de dezembro de 2022 na Faculdade de Tecnologia- FT/ UNICAMP, em Limeira/SP.

Prof. Dr. Peterson Bueno de Moraes

Presidente da Comissão Julgadora

Profa. Dra. Lubienska Cristina Lucas Jaquie

Faculdade de Tecnologia - FT/UNICAMP

Prof. Dr. Erich Kellner

Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Ata da defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós-Graduação da FT.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço também a minha família, em especial meu pai PAULO BRUGNERA, minha mãe LOURDES MATIOLI SALADINE BRUGNERA, meu irmão ASSIS HENRIQUE BRUGNERA pelo apoio e crença em minha capacidade. Ao meu orientador PETERSON BUENO DE MORAES e a FACULDADE DE TECNOLOGIA da UNICAMP por ceder espaço e recursos, e ao corpo docente por me formar para este momento, a BANCA EXAMINADORA por aceitar participar de forma mais profunda nesta etapa importante de meu curso. Aos meus amigos da Faculdade de Tecnologia MARCIO TEIXEIRA, DANILO AUGUSTO CAPOVILLA, LUIZ ARIIVALDO FABRI JUNIOR, GABRIEL HENRIQUE MARTINS e PATRICIA KUSHIMA ASSANO e minha amiga pelos bons momentos juntos.

RESUMO

A cidade de Limeira (estado de São Paulo) possui intensa atividade na área de galvanoplastia ornamental (produção de joias e semi-joias) e galvanoplastia. Os efluentes gerados pela galvanoplastia ornamental apresenta altas concentrações de metais, os quais possuem valor de mercado agregado. Entretanto, tratamentos de efluentes baseados em processos eletroquímicos que utilizam cátodos de aço inoxidável e ânodos de titânio são capazes de destruir complexos metálicos e recuperar os metais agregados, de modo a contribuir para a melhoria da relação custo-benefício no tratamento deste efluente. Neste trabalho, foi realizado o estudo de *Computational Fluid Dynamics* (CFD), utilizando o software *COMSOL MULTIPHYSICS* 5.6 para o desenvolvimento de um reator Fotoeletrocatalítico para tratamento de efluente da indústria de galvanoplastia ornamental. Visando otimizar a geometria, foram projetados e simulados três modelos: Modelo 1: Reator tubular de dois anodos e um catodo; Modelo 2: Reator tubular de dois anodos e um catodo, com correções geométricas e sem alterar capacidade volumétrica; Modelo 3: Possui o mesmo *design* do modelo 2, porém com redução no tamanho do catodo e anodo de 3,34%. Os testes foram realizados nas condições de contorno: Tipo de Simulação Estacionário, Fluido Água, Temperatura 20 °C, Pressão de referência 1 atm, Modelo de turbulência K-ε/Turbulento, Escoamento Monofásico, submetidos a pressão de entrada de 150 PSI e velocidade de entrada de 1,0 m/s. As simulações em CFD indicaram que o modelo 2 apresentou ganhos de velocidade em aproximadamente 30%, menor número de locais com baixa velocidade dentro do reator e redução da perda de carga à valores próximo a zero. Assim, o modelo 2 é o modelo recomendado para possível construção em escala real utilizando-se o diâmetro simulado para este modelo e com possíveis comprimentos de reatores comerciais. Este reator foi projetado para operar com densidade de corrente de 9,4 mA/cm², posicionado verticalmente.

ABSTRACT

The city of Limeira (state of São Paulo, Brazil) is reference in decorative electroplating (production of semi-fine-jewelry and fashion jewelry) and electroplating. The effluents generated by decorative electroplating have high concentrations of metals, which have high value-added. However, treatment techniques of effluent based on electrochemical processes that use stainless-steel cathodes and titanium anodes are capable of destroying metallic complexes and recovering metals, in order to contribute to the improvement of the cost-benefit ratio in the treatment of this type of effluent. In this work, the study of Computational Fluid Dynamics was carried out using the COMSOL MULTIPHYSICS 5.6 software for the development of a Photoelectrocatalytic reactor for the treatment of effluent from the decorative electroplating industry. In order to optimize the geometry, three models were designed and simulated: Model 1: Tubular reactor with two anodes and one cathode; Model 2: Tubular reactor with two anodes and one cathode, with adjustments on geometric design without changing volumetric capacity; Model 3: the same design as Model 2, but with reduction in cathode and anode lengths of 3.34%. The tests were performed under the boundaries conditions: Type of Simulation Stationary, Fluid Water, Temperature 20 °C, Reference Pressure 1 atm, Turbulence Model K- ϵ /Turbulent, Single-Phase Flow, submitted to an inlet pressure of 150 PSI and input speed of 1.0 m/s. The simulations using CFD indicated that model 2 presented speed improvement of approximately 30%, smaller number of low-speed sites inside the reactor and reduction of the pressure-drop next to zero. Thus, model 2 is the recommended for possible full-scale construction, using the simulated diameter for this model and with possible lengths dimensions of the lengths of commercial reactors. This reactor designed to operate with current density of 9.4 mA/cm², positioned vertically.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1. Etapas normalmente presentes no processo de produção de joias e semi-joias.. | 18 |
| Figura 2. Diagrama esquemático do reator desenvolvido por Moraes e Bertazzoli (2004)..... | 25 |
| Figura 3. Sistema de membranas empregadas em um sistema eletroquímico (STRATHMANN, 2004)..... | 28 |
| Figura 4. Reator eletroquímico, onde os catodos e os anodos são intercalados com membranas catiônicas e aniônicas, construído por Marder, Bernardes e Ferreira (2004)..... | 30 |
| Figura 5: Reator de Rajput <i>et al.</i> (2021)..... | 32 |
| Figura 6. Reator anular fotocatalítico construído por Chiou; Wu; Juang (2008)..... | 33 |
| Figura 7. Reator proposto por Zhao, Guo e Qu (2014)..... | 34 |
| Figura 8. Reator fotocatalítico anular de múltiplas lâmpadas construído por Benott <i>et al.</i> (2009)..... | 35 |
| Figura 9. Reator anular rotativo construído por Subramaniam e Kannan (2010)..... | 36 |
| Figura 10. Reator fotoeletrocatalítico com o catodo rotativo construído por Chen <i>et al.</i> (2017)..... | 37 |
| Figura 11. Reator fotocatalítico de disco rotativo construído por Yatmaz; Wallis e Howarth (2001)..... | 38 |
| Figura 12. Reator de disco rotativo com eletrodos do tipo malha construído por Wang <i>et al.</i> (2015)..... | 39 |
| Figura 13. Reator construído por Zhao <i>et al.</i> (2014)..... | 40 |
| Figura 14: Diagrama esquemático do reator..... | 47 |
| Figura 15: Representação do fluxo de escoamento do reator..... | 53 |
| Figura 16: Representação da malha <i>COARSE</i> utilizada no reator..... | 53 |
| Figura 17: Representação da malha <i>NORMAL</i> utilizada no reator..... | 54 |
| Figura 18: Representação da malha <i>FINE</i> utilizada no reator..... | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 19: Resultado da distribuição de velocidade do fluido (água)..... | 57 |
| Figura 20: Resultado da distribuição de pressão do fluido (água)..... | 58 |
| Figura 21: Resultado dos gráficos de convergência para malha <i>FINE</i> | 57 |
| Figura 22: Resultado dos gráficos de convergência para malha <i>NORMAL</i> | 57 |
| Figura 23: Resultado dos gráficos de convergência para malha <i>COARSE</i> | 60 |
| Figura 24: Modelo 2..... | 62 |
| Figura 25: Modelo 3..... | 62 |
| Figura 26: Representação da Velocidade modelo 2..... | 63 |
| Figura 27: Representação da distribuição de pressão modelo 2..... | 64 |
| Figura 28: Resultado convergência modelo 2..... | 64 |
| Figura 29: Representação da distribuição da velocidade modelo 3..... | 65 |
| Figura 30: Representação da distribuição de pressão modelo 3..... | 65 |
| Figura 31: Resultado convergência modelo 3..... | 66 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3DGF - *Tridimensional Graphite Foam* (Espuma de grafite tridimensional)

ARP - *Advanced Reductive Process*.

AR - *Annular Reactor* (Reator Anular).

APTES - Aminopropiltriétoxissilano.

CFD - *Computacional Fluid Dynamics*

EDTA - *Etilene Diamine Tetracetic Acid*

GAC - *Granular Activated Carbon* (Carvão Ativado Granular).

GO - Eletrodo de Grafite

LED - *Light Emitting Diode* (Diodo emissor de luz)

NR - *Nano-rods* (Nano Bastões)

RAR - Reator Anular Rotativo.

RDR - Reator de Disco rotativo.

RLM - Reator com Múltiplas Lâmpadas

PCA - Policloreto de Alumínio

PRA - Processos Redutivos Avançados.

UV - Ultravioleta.

SUMÁRIO

| | | |
|-----|--|----|
| 1 | Introdução..... | 13 |
| 2 | Objetivo..... | 16 |
| | 2.1 Objetivos específicos | 16 |
| 3 | Revisão bibliográfica | 17 |
| 3.1 | Galvanoplastia Ornamental..... | 17 |
| | 3.1.1 Pré-Tratamento..... | 18 |
| | 3.1.2 Banho de cobre alcalino e banho de cobre ácido..... | 19 |
| | 3.1.3 banho de níquel | 19 |
| | 3.1.4 recobrimento com metais preciosos..... | 19 |
| 3.2 | Características do efluente em cada processo de galvanoplastia ornamental..... | 19 |
| 3.3 | Tecnologias de tratamento aplicáveis a efluentes galvânicos..... | 20 |
| | 3.3.1 Tratamento convencional do efluente galvânico..... | 20 |
| | 3.3.2 Precipitação Química..... | 20 |
| | 3.3.3 Coagulação..... | 21 |
| | 3.3.4 Recuperação a partir de resinas de troca iônica..... | 22 |
| | 3.3.5 Recuperação via deposição catódica..... | 23 |
| 3.4 | Tratamentos não convencionais para efluentes galvânicos..... | 24 |
| | 3.4.1 Oxidação via eletroquímica..... | 24 |
| | 3.4.2 Fotocatálise | 26 |
| | 3.4.3 Fotoeletrocatalise..... | 27 |
| | 3.4.4 Membranas semipermeáveis (Anódicas e Catódicas) | 28 |
| 3.5 | Lâmpadas..... | 30 |
| 3.6 | Reatores Eletroquímicos. | 31 |
| | 3.6.1 Reatores Anulares..... | 31 |
| | 3.6.2 Reatores Anulares de múltiplas lâmpadas..... | 34 |
| | 3.6.3 Reatores Anulares rotativos..... | 35 |
| | 3.6.4 Reatores de disco rotativos..... | 38 |
| 3.7 | Eletrodos..... | 39 |
| | 3.7.1 Eletrodos tri- dimensionais..... | 39 |

| | |
|--|----|
| 3.7.2 Eletrodos Nano Estruturados..... | 41 |
| 3.8 Parâmetros Hidráulicos..... | 43 |
| 3.8.1 Perda de carga do sistema..... | 43 |
| 3.8.2 Regime de escoamento..... | 44 |
| 4 Materiais e métodos..... | 45 |
| 4.1 Projeto do reator..... | 45 |
| 4.2 Simulação computacional..... | 47 |
| 4.2.1 Parâmetros hidráulicos e valores adotados na simulação computacional..... | 47 |
| 4.2.2 Construção das malhas..... | 49 |
| 4.2.3 Teste de independência..... | 49 |
| 4.3 Parâmetros e métodos adotados para o dimensionamento e desenvolvimento..... | 49 |
| 4.3.1 Geometria hidráulica do reator..... | 50 |
| 4.3.2 Densidade de corrente..... | 51 |
| 5 Resultados e discussão..... | 53 |
| 6 Considerações..... | 70 |
| 7 Sugestões para trabalhos futuros..... | 70 |
| 8 Conclusões..... | 71 |
| 9 Referências Bibliográficas..... | 72 |

1 Introdução

A cidade de Limeira, situada no interior de São Paulo (Brasil) é uma referência na produção de joias e bijuterias em todo estado.

A produção de joias é uma técnica industrial conhecida como galvanoplastia ornamental e baseia-se no recobrimento de um material metálico, tal como o latão (liga igura 12de cobre e zinco) a partir da eletrólise em meio aquoso contendo metal específico. Entre as diversas técnicas de galvanoplastia, as aplicadas comercialmente na indústria de joias são denominadas Douração e Prateação (LOWENHEIM; DAVIS, 1974).

Além do produto, a consequência do processo de galvanoplastia é um efluente aquoso que pode conter elevada concentração de metais. Tanto a concentração como as espécies metálicas variam de acordo com as técnicas empregadas, sendo elas: Zincagem, Douração, Prateação, Cobreação e Cromação (HACKBARTH *et al.*, 2016; NOAH; OTHMAN; JUSOH, 2016; SINGH; RAM, 2016; ZHANG *et al.*, 2018).

Estudos chamam a atenção para os problemas ambientais originados pelos metais do Grupo Platina (Ósmio (Os), Paládio (Pd), Ródio (Rd), Platina (Pt)) (DUBIELLA-JACKOWSKA; POLKOWSKA; NAMIENNIK, 2009; GRAEDEL; GUNN; ESPINOZA, 2014). Embora sejam considerados atóxicos, pode ocorrer bioacumulação, a qual pode levar à formação de algumas espécies de sais clorados, sendo que a exposição humana a estes sais pode causar alergia e danos ao DNA (RAVINDRA; BENCS; VAN GRIEKEN, 2004; WANG; LI, 2012).

A prática de cromação é reconhecida globalmente por utilizar um metal tóxico como particularidade. Os metais podem se apresentar na forma complexada ou livre, dependendo da concentração de orgânicos ou quelatos na solução. Metais complexados possuem ligações com moléculas orgânicas, o que não os deixa na forma livre aquoso, dificultando assim suas recuperações (JUANG; WANG, 2000).

Embora os tratamentos convencionais para estes tipos de efluente mostre resultados satisfatórios, para alcançá-los, são necessários ajustes tecnológicos, os quais prejudicam a relação custo-benefício em escala real (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Nos casos mais promissores, existem tecnologias avançadas capazes de tratar o efluente da indústria galvânica, mas melhorar a relação custo-benefício destas tecnologias ainda é um desafio, pois muitas delas ainda são em escala laboratorial e consideradas inviáveis pelo custo de operação (LIU; ZHU; GAO, 2014; SCARAZZATO *et al.*, 2015).

O investimento em tecnologias capazes de tratar ou recuperar os metais com valor econômico, além de promover ganhos ambientais devido às altas taxas de remoções, possibilita a recuperação dos recursos de valor agregado ou recursos com baixo valor agregado que em grandes quantidades geram retorno financeiro (JADHAV *et al.*, 2017)

Existem uma gama de estudos que propõe alternativas aos tratamentos convencionais, que envolvem eletrodialise (BENVENUTI *et al.*, 2014, SCARAZZATO *et al.*, 2017), membranas (KUMAR *et al.*, 2011), processo fotocatalítico e Processos de Redução Avançada (SCARAZZATO *et al.*, 2017), que incluem diretamente a recuperação de recursos. Já é bastante difundido nas engenharias que a utilização de reatores é o melhor caminho para otimização do processo de tratamento com ou sem a recuperação de recursos.

Dentre os processos citados no parágrafo anterior, os Processos Redutivos Avançados (PRA ou ARP) mostram-se promissores para situações de tratamento que envolvam reduções químicas. Com diferentes formas de ativação (UV, Micro-ondas, Feixe de elétrons, substâncias químicas como Ditionita (2SO_4^{2-}), ácido Sulforoso (H_2SO_3), Sulfito (SO_3^{2-})) podem servir como fonte de formação de radicais de redução elétron hidratado (e_{aq}) e radical sulfito ($\text{SO}_3^{\cdot -}$) (VELLANKI; BATCHELOR; ABDEL-WAHAB, 2013).

Quando há uma comparação entre tratamento de efluentes com alta eficiência e baixo custo, a eletroquímica é uma opção potencialmente viável. Entre suas maiores vantagens, estão a utilização de uma quantidade menor de reagentes químicos, a remoção de metais, a facilidade de operação e a possibilidade de remoção de orgânicos (CHEN; HUANG; WANG, 2013; GAO *et al.*, 2013).

O processo fotocatalítico ocorre a partir do fornecimento de energia em forma de luz, onde a irradiação estabelece a reação de deslocamento dos elétrons entre as bandas de valência e condução. Consequentemente ocorre a promoção de um elétron (e^-) e formação de portadores de cargas positivas denominadas lacunas (h^+). As lacunas

positivas do processo fotocatalítico geram radicais de hidroxila utilizados para oxidação dos compostos (YANG *et al.*, 2016).

A combinação do processo fotocatalítico com a aplicação de um potencial é conhecida como processo fotocatalítico eletro-assistido. O principal intuito da aplicação do potencial é retardar o retorno do elétron, para que o elétron fique mais tempo na banda de condução, assim permitindo que as lacunas positivas permaneçam mais tempo ativas (YANG *et al.*, 2016).

Processos avançados de tratamento podem ser mais bem aproveitados a partir da inclusão dos processos em reatores específicos sob demanda. Tais reatores dependem da otimização dos parâmetros físico-químicos e operacionais (MORAES; BERTAZZOLI, 2004). Dentre as principais ferramentas para construir e otimizar um reator, a simulação computacional de fluido dinâmica (*CFD*) tem se mostrado compatível para atender aos interesses.

A simulação computacional permite a criação e a previsão de modelos de reatores. Usar a simulação computacional é um recurso que permite concentrar esforços em pontos necessários, que muitas vezes não são perceptíveis em reatores de bancada. Aprimorar estas questões através do *CFD*, possibilita direcionar estudos de desenvolvimentos de reatores para o tratamento de efluentes, visando aumentar a relação custo-benefício/eficiência de tratamento (BOYJOO; ANG; PAREEK, 2014; JENNY *et al.*, 2014; KHAN; TAHIR, 2019).

Considerando a escassez de reatores comerciais aplicáveis à recuperação de metais dos processos de galvanização Douração e Prateação, neste trabalho, visou-se a proposição de projeto de um reator Fotoeletrocatalítico operando em modo contínuo capaz de recuperar os metais via deposição catódica e tratar a carga orgânica presente no efluente.

2 Objetivos

Propor um *design* de reator fotoeletroquímico com membranas seletivas voltado à recuperação de metais, a partir do estudo de comportamento hidrodinâmico empregando ferramenta *CFD*.

2.1 Objetivos específicos

Estudar como a velocidade, perda de carga e o regime escoamento influenciam nas dimensões, capacidade volumétrica, disposição interna dos elementos e *layout* do reator.

3 Revisão bibliográfica

O desenvolvimento de reatores fotoeletroquímico envolve a comparação entre as diferentes abordagens e possibilidades de combinações entre técnicas.

Esta revisão bibliográfica visa mostrar diferentes técnicas que envolvem os eventos de oxidação/redução do reator fotoeletroquímico, as fontes de ativação, possíveis empregos de tecnologias alternativas que foram testadas em diferentes efluentes e que podem ser uma solução também para o problema do efluente da indústria de galvanoplastia ornamental de joias e semi-joias.

3.1 Galvanoplastia ornamental

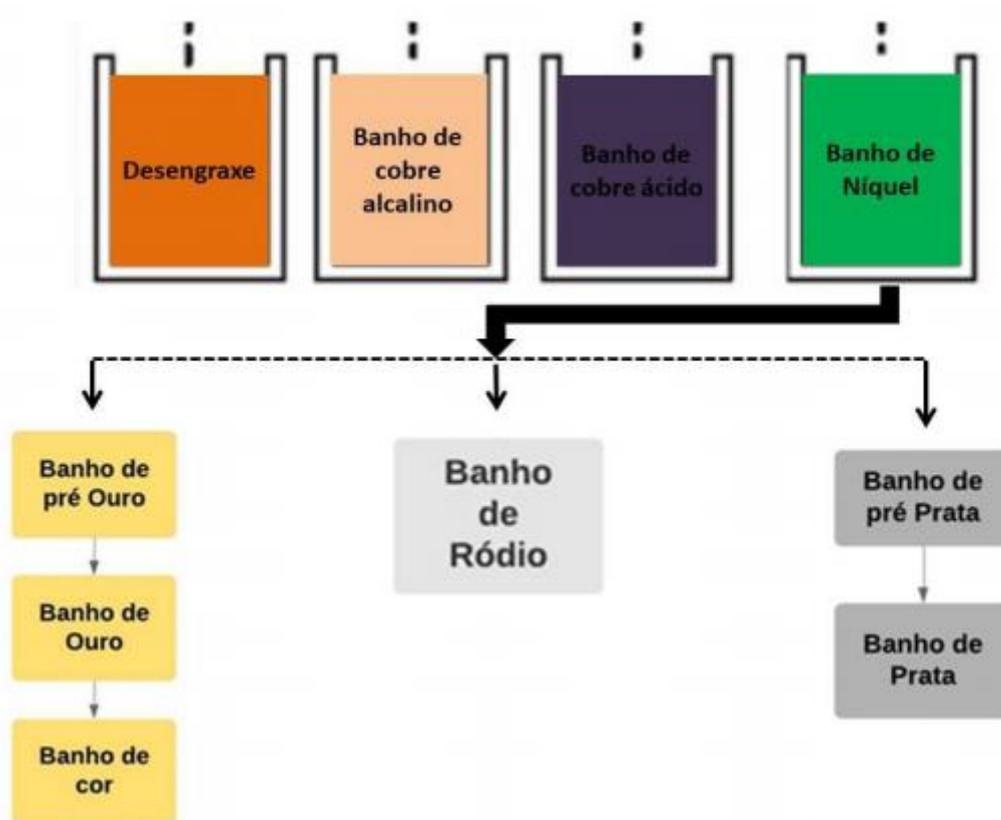
Em 1800 Luige Valentino Brugnatelli realizou o primeiro recobrimento de peças utilizando complexos metálicos amoniacaais, sendo as primeiras deposições com prata, cobre e zinco (PORTO, 2020).

O banho galvânico é o processo de eletrodeposição, que ocorre a partir do uso de células eletrolíticas (Cátodo e Anodo) e um eletrólito do metal a ser depositado (SILVA; AFONSO; SOBRAL, 2008).

A deposição de metais traz grandes mudanças nas características ornamentais das peças. A indústria de bijuterias em específico utiliza eletrólitos a base de metais nobres (Ouro, Prata, Ródio e Paládio) para a produção de suas peças, com o intuito de aumentar a durabilidade e beleza da peça (PORTO, 2020).

Os processos que envolvem a produção de joias e semi-joias ocorrem sequencialmente, sendo eles: Pré-tratamento ou desengraxe, banho de cobre alcalino e banho de cobre ácido, banho de níquel e deposição com os metais nobres, conforme mostra a Figura 1. Cada processo é responsável por gerar um efluente com as características físico-químicas diferentes (PORTO, 2020).

Figura 1: Etapas normalmente presentes no processo de produção de joias e semi-joias.



Fonte: Adaptado de PORTO (2020).

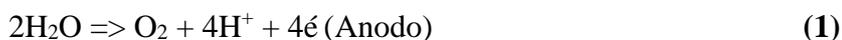
3.1.1 Pré-tratamento.

As peças metálicas que servirão como suporte para o recobrimento possuem diversas partículas superficiais não desejadas, sendo elas: pigmentos, traços abrasivos, traços metálicos e traços oleosos (PORTO, 2020).

O material suporte antes de passar pelo desengáque é lixado e polido. As etapas desengáque são duas: desengáque químico e desengáque eletrolítico.

- Desengáque químico: imersão da peça em uma solução aquecida (50°C a 85°C) de fosfato, solventes, hidróxidos e carbonatos, este processo tem como objetivo remover óleos e graxas da peça.
- Desengáque eletrolítico: a peça é exposta a uma célula eletrolítica em solução ácida (podendo ser utilizado ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico ou nítrico), onde o desprendimento do oxigênio ocorre mecanicamente ocasionando a limpeza da

peça. A ação catódica possui o dobro de eficiência da anódica, devido ao dobro de matéria em hidrogênio segundo as equações 1,2 (PORTO, 2020).



3.1.2 Banho de cobre alcalino e cobre ácido.

O banho de cobre alcalino tem como objetivo a formação da camada denominada *Strike* (Cobre depositado superficialmente) para gerar proteção da peça para a etapa seguinte do banho ácido com sulfato de cobre. O banho de cobre ácido tem como objetivo o excelente nivelamento das superfícies irregulares das peças, preenchimento dos poros. O resultado do processo é a deposição de uma camada mais espessa de cobre (PORTO, 2020).

3.1.3 Banho de níquel

O banho de níquel tem como objetivo dar a peça características apropriadas para o recebimento dos metais nobres que serão depositados. Para o processo são utilizadas condições térmicas de 40°C a 70°C, pH ácido de 3 a 4 e sulfato de níquel. A etapa do banho de níquel não é amplamente empregada, devido a toxicidade aos trabalhadores e poder provocar reações dermatológicas aos usuários das peças (PORTO, 2020).

3.1.4 Recobrimento com metais preciosos

O recobrimento com metais preciosos tem como o principal objetivo alterar a estética, agregar valor e proteger as peças de efeitos atmosféricos, processos oxidativos e agentes agressivos (PORTO, 2020).

3.2 Características dos efluentes em cada processo da galvanoplastia ornamental

As características dos efluentes geradas nos processos (Pré-tratamento ou desengraxe, banho de cobre alcalino e banho de cobre ácido, banho de níquel e deposição com os metais nobres) que envolvem a fabricação de joias e semi-joias, podem variar de acordo com cada etapa do processo, e quantidade de reagentes que envolvem os processos.

Mesmo com a variação de cada indústria e tipo de técnica empregada (Prateação e Douração), é comum esperar a presença de metais e compostos orgânicos/inorgânicos em cada etapa do efluente. Taís compostos, de acordo com suas respectivas etapas de processos, encontram-se apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Características efluentes gerados no processo de fabricação de joias e semi-joias (PORTO, 2020).

| Etapas do processo | Compostos esperados no efluente |
|--------------------------------|---|
| Desenxágue químico | Fosfato, solventes, hidróxidos, carbonatos e baixas concentrações óleos e graxas. |
| Desenxágue eletrolítico | Solução ácida (ácido sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico) |
| Banho de cobre alcalino | Sais de cobre, cianeto cúprico complexado com cianeto de potássio ou de sódio |
| Banho de cobre ácido | Sulfato de cobre e ácido sulfúrico. |
| Banho de níquel | Solução ácida (pH 3-4) e sulfato de níquel |
| Recobrimento | Sais de metais nobres |

3.3 Tecnologias de tratamento aplicáveis à efluentes galvanicos

3.3.1 Tratamento convencional do efluente galvanico.

Os tratamentos convencionais utilizados pela indústria de galvanização são: troca iônica, precipitação química, eletrodeposição e coagulação (PORTO, 2020). Os processos de troca iônica, precipitação química, eletrodeposição e coagulação serão abordados em detalhes nos itens 3.3.2 a 3.3.5.

3.3.2 Precipitação química

O processo de precipitação química, ocorre pela mudança de pH com adição de alcalinos (Cal hidratada e Hidróxido de sódio) sendo descrito pela equação 3 (PORTO, 2020).



A técnica de precipitação envolve a geração de lodo galvanico, onde prevalece a presença de cianetos e metais. O lodo galvanico pode ser um problema, uma vez que após o processo de secagem, necessita de destinação adequada.

O hidróxido de sódio apresenta como vantagem a elevada solubilidade, o que facilita a operação de dosagem. A principal vantagem da Cal hidratada é o baixo preço, porém a cal apresenta um elevado nível de impurezas.

3.3.3 Coagulação

O processo de coagulação é definido pela mudança das cargas superficiais contida nas impurezas das águas (que possuem cargas negativas). Tais mudanças são realizadas pela adição de sais de alumínio, ferro e polímeros (PCA) chamados de agentes coagulantes. A adição dos sais metálicos provoca dois fenômenos na água, físico e químico.

- Fenômeno químico: O coagulante ao reagir com a água gera espécies hidrolisadas com cargas positivas.
- Fenômeno físico: As espécies hidrolisadas são arrastadas até o contato com as espécies catiônicas (impurezas), onde se agregam e formam uma nova espécie conhecida como flocos.

A coagulação é dependente da dosagem do pH, gradiente de mistura, alcalinidade, tamanho da partícula e a natureza das partículas (poluentes).

Os coagulantes empregados apresentam diferentes características, o que interfere diretamente no processo de escolha do coagulante para o tratamento, o que também altera a característica do lodo final. As características, vantagens e desvantagens dos principais coagulantes (Cloreto de alumínio, sulfato férrico, cloreto férrico e PCA's) encontram-se listados abaixo (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

- Cloreto de alumínio

Características: Formação de íons trivalentes, faixa de pH indicada para o uso 5-6,5.

Vantagens: Fácil de manusear, solúvel e estável, possui melhor remoção da turbidez do que com sais férricos. Em doses baixas pode ser mais eficaz do que o cloreto férrico e possui alta eficiência na remoção de cor.

Desvantagens: A concentração de metais no lodo final do processo é considerada alta. Sais férricos são considerados mais eficientes para remoção de matéria orgânica do que os sais de alumínio. Alto consumo de alcalinidade e os sulfatos e cloretos são capazes de provocar aumento da corrosividade.

- Cloreto férrico e sulfato férrico.

Características: Durante a hidrólise são formados diferentes produtos e o pH indicado para o uso é de 4,5-6.

Vantagens: Comparado aos sais de alumínio, os sais férricos são mais eficientes na remoção de matéria orgânica, não apresenta sensibilidade a mudança de temperatura.

Desvantagens: O sulfato e cloreto aumentam a corrosividade da água e reduz a capacidade de tamponamento na água.

- Coagulantes Poliméricos (PCA)

Características: Produzido a partir de cloreto de alumínio já hidrolisado.

Vantagens: O lodo proveniente de processos que utilizam o PCA possui concentração inferior de metais, melhor capacidade de remoção de matéria orgânica em alguns casos e menor necessidade de dosagens do agente coagulante.

Desvantagens: Não é tão eficiente em compostos com alta massa molecular, as espécies de alumínio são estáveis e não podem sofrer hidrólise durante a coagulação e não possui eficiência em compostos hidrofóbicos.

O processo de coagulação apresenta como desvantagem a formação de lodo, que possui a necessidade de secagem e deposição final adequada. A aplicação do processo de coagulação em efluentes galvânicos gera o lodo galvânico, classificado como tóxico (PORTO, 2020).

3.3.4 Recuperação a partir de resinas de troca iônica

A troca iônica é baseada no emprego de resinas para tratar o efluente galvânico. As resinas podem ser regeneráveis ou não, resinas regeneráveis possuem como desvantagem a redução da capacidade de troca e a geração de um segundo efluente (NIKOLOSKI; ANG, 2014)

A troca iônica é um mecanismo que garante a retenção de um grupo de interesse, onde a resina possui estrutura específica (ácidas ou bases) contendo a carga positiva (aniônicas) ou negativa (catiônicas). O princípio de funcionamento é forçar o contato do efluente com a resina para que haja a troca (NIKOLOSKI; ANG, 2014).

Cavaco *et al.* (2007) aplicou resinas quelantes (Diaion CR11 Na⁺) no tratamento do efluente industrial de Cromação e mostrou sua maior eficiência de recuperação a 50

°C além da recuperação com êxito, do cromo (Cr^{3+}). Não foram reportados problemas relacionados a interferência de outros íons, nem necessidade de pré-tratamento do efluente. O processo de regeneração das resinas, mostrou-se simples, uma vez que envolve a exposição a soluções de H_2O_2 e NaOH . Entretanto, a necessidade da recuperação das resinas eleva o custo do tratamento com os reagentes químicos necessários, além do fato de que a regeneração da resina influenciar diretamente na eficiência do tratamento.

Efluentes com altas concentrações, são um fator limitante para o uso de resinas, devido a rápida saturação dos sítios ativos das resinas. Elevar a quantidade do material, afeta diretamente no custo de implantação do tratamento e na regeneração da resina (CAVACO *et al.*, 2007).

O tipo de resinas para tratamento pode variar de acordo com o efluente, e a disponibilidade mercadológica do produto pode ser um fator limitante.

Ye *et al.* (2019), mostraram que a resina D201 possui menos da metade da capacidade de tratamento de cromo (IV) da resina piridina com suporte de sílica de base forte (SiPyR-N4). A resina SiPyR-N4 mostrou-se extremamente eficiente na recuperação do cromo (IV) no tratamento combinado do efluente de cromação. Os resultados obtidos foram de 98,6% de cromo recuperado, o equilíbrio da resina foi atingido em 5 minutos, sendo que os experimentos foram realizados em pH 4.

A regeneração das resinas de troca iônica gera um segundo efluente, além do custo dos reagentes químicos que envolvem este processo. A característica físico-química de cada efluente gerado no processo de regeneração pode variar de acordo com a resina (NIKOLOSKI; ANG, 2014).

3.3.5 Recuperação via deposição catódica

A deposição catódica é parte do processo de eletrólise e pode-se utilizada como ferramenta para segregação de metais do efluente. Ao final do processo os metais ficam presos na superfície do eletrodo, o que provoca um aumento dimensional do eletrodo (SCARAZZATO *et al.*, 2014).

A eficiência do processo de deposição catódica é dependente do consumo de energia. A redução no consumo de energia referente a efluentes de galvânicos com metais de baixos valores agregados podem gerar equilíbrio econômico no tratamento, porém

reduzir a eficiência do tratamento do efluente, significa menor índice de remoção de cianetos, por exemplo (DUTRA; ROCHA; POMBO, 2008).

Os processos de deposição catódica apresentam a vantagem de poderem ser combinados com outras técnicas de tratamento. Li *et al.* (2011) combinaram os processos de lixiviação ácida, precipitação de jarosita de amônio e eletrodeposição utilizando eletrodos de Ti revestidos com rutênio (Ru) como anodo e aço inoxidável como catodo para recuperação de metais. Os autores reportaram eficiência de 95% de recuperação do cobre, 99% de cromo e 57% de níquel sob as condições ótimas de 3,5 cm de espaçamento entre os eletrodos, 2,7 V de tensão (modo potenciostático), pH ácido (3,0) e tempo de eletrolise de 8 horas.

Embora a técnica de Li *et al.* (2011) mostre ótimos resultados para a remoção e recuperação de cobre e cromo, os autores mencionaram necessidade de remoção do remanescente de níquel e não realizaram menção sob as características do efluente pós-tratamento.

Dutra, Rocha e Pombo (2008) desenvolveram uma célula em escala laboratorial para oxidação de cianeto e recuperação de cobre. Os experimentos foram realizados a 50 °C com um efluente sintético, a capacidade da célula de 1 L. Os resultados foram de 99% de recuperação de cobre e destruição de 99% do cianeto com o consumo energético de 11 kWh/Kg após 5 horas de eletrólise utilizando anodos de titânio dopados com óxidos de tântalo e irídio com 88 cm² de área e catodos de aço inoxidável AISI 304 com 74 cm² de área e densidade de corrente de 9.4 mA/cm⁻².

3.4 Tratamentos não convencionais para efluentes galvânicos.

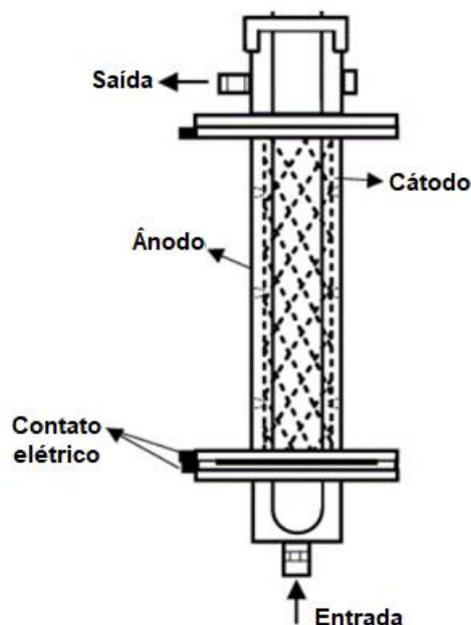
3.4.1 Oxidação eletroquímica

Processos de eletroxidação são baseados da ativação de semicondutores por energia elétrica. Os processos podem ser definidos como direto ou indireto. A oxi/redução direta é baseada na troca de elétrons realizada no contato do poluente com o eletrodo; o processo indireto consiste na formação de radicais secundários (MIKLOS *et al.*, 2018).

A remoção de orgânicos pela tecnologia eletroquímica de tratamento foi estudada por Moraes e Bertazzoli (2004), que desenvolveram um reator eletroquímico tubular para tratar o lixiviado de aterro sanitário (Figura 2), no qual houve a redução catódica de metais

em porcentagem de peso médio de cada metal nos valores de Mg (8,6), Ca (84,9), Fe (1,0), Cu (0,8), Si (1,6) e Ti (1,8). Os autores também destacaram a eficiência na remoção de amônia comparando com reatores biológicos, onde tais reatores levariam cerca de 2 dias para remover a amônia, o reator eletroquímico removeu 49% em 180 minutos. A densidade de corrente utilizada é de 116 mA/cm^2 .

Figura 2: Diagrama esquemático do reator desenvolvido por Moraes e Bertazzoli (2004).



De acordo com Chaplin (2014), os eletrodos mais utilizados para a oxidação de orgânicos são à base de SnO_2 , RuO_2 , Boro-dopado com diamante e TiO_2 . Os eletrodos de boro-dopados com diamante apresentam a alta estabilidade da camada de diamante sob polarização anódica o que aumenta a eficiência de geração de radicais (CHAPLIN, 2014; WOISETSCHLÄGER *et al.*, 2013).

A eficiência da geração de radicais é exclusivamente dependente da densidade da corrente, conseqüentemente, sistemas com baixos rendimentos prolongam a duração do tratamento, o que pode elevar o custo final do processo de tratamento (MIKLOS *et al.*, 2018).

A oxidação eletroquímica direta é dependente exclusivamente do transporte e contato da molécula com a superfície do eletrodo, o que é indicado a acontecer diversas vezes. A oxidação indireta através da formação de radicais também é dependente da

hidrodinâmica, uma vez que regimes de escoamento em transição ou turbulentos ampliam a trajetória dos radicais (MIKLOS *et al.*, 2018).

A hidrodinâmica é o principal parâmetro para o desenvolvimento de reatores eletroquímicos. Sistemas de bombeamento exclusivamente fortes para alcançar regimes de escoamento turbulento (>1500) elevam o consumo de energia (MIKLOS *et al.*, 2018). O uso de dispositivos para promoção de turbulência pode ser utilizado para alterar o regime de escoamento de laminar (<1500) para turbulento (>1500).

3.4.2 Fotocatálise

O emprego de semicondutores ativados por luz ultravioleta, tal como o TiO₂ por exemplo, ganhou destaque pela alta eficiência no tratamento de orgânicos persistentes e efluentes com alta complexidade (POBLETE *et al.*, 2011).

O TiO₂ é um catalisador ativado a partir da exposição a energia UV de 253,7 nm, onde é formado um par elétron-lacuna, que pode reagir diretamente com o contaminante ou indiretamente formando radicais. As reações são descritas em 4 e 5. A equação 4 mostra o mecanismo de formação do radical hidroxila (responsável pela oxidação de orgânicos) (HAMMAMI *et al.*, 2008).



onde: h_{bv} = elétron-lacuna ativa.

Devido a rápida reconstituição dos elétrons do TiO₂, sua eficiência para a remoção de orgânicos apenas com a foto ativação é baixa, o que leva a dependência de combinação de processos de tratamento (MIKLOS *et al.*, 2018).

As principais vantagens do TiO₂ são: fácil aquisição comercial em diferentes formas cristalinas, estabilidade química além de ser atóxico (MIKLOS *et al.*, 2018).

Mohagheghian *et al.* (2018) aplicaram o catalisador nano estruturado (Fe₃O₄ – WO₃-APTES) ativado por LED para a redução do Cr (VI) presente no efluente galvânico. As vantagens do processo são a redução do consumo de energia, melhor eficiência em pH 2 e remoção de 82,69% de Cr (VI) e maior desempenho na presença de ácido cítrico e EDTA. O processo apresentou como desvantagem a diminuição da eficiência de

redução do Fe_3O_4 – WO_3 -APTES na presença de compostos intermediários como ácido fólico, ácido oxálico, ácido húmico e fenol do efluente galvânico. Para o tratamento completo foram necessários 2880 minutos.

Luo *et al.* (2017) sintetizaram nano esferas ocas de Bismuto (Bi_2S_3) para a redução do Cr (VI) presente no efluente galvânico de cromação. As esferas ocas quando comparadas com esferas de Bismuto não ocas (Bi_2O_3) apresentaram superioridade na redução do cromo. A eficiência do processo foi próxima a 90% no período de 2 horas sob irradiação de luz visível < 420 nm.

3.4.3 Fotoeletrocatalise

Devido a amplitude de aplicação do TiO_2 como eletrodo nos processos eletroquímicos e possível foto-ativação no processo de fotocatalise, há possibilidade de combinação de ambos os processos formando a fotoeletrocatalise (SONG *et al.*, 2019).

Zeng *et al.* (2016) em seu sistema de fotoeletrocatalise, conseguiu destruir os quelatos e recuperar 82,8% do Cobre de um efluente real da indústria galvânica. O emprego de Persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) elevou a remoção de Carbono orgânico total de 30,29 mg /L para 64 mg/L. As condições experimentais foram, pH 3, densidade de corrente 0,5 mA/cm² e 5 mM de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Chen *et al.* (2017) estudou a recuperação dos metais Cobre (Cu), Cobalto (Co), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) utilizando o processo fotoeletrolítico. As taxas de recuperação em 120 minutos foram: 98,60% de cobre a 100 rpm e densidade de corrente 1,00 mA/cm², 60% de Co a 50 rpm, 30% de Ni a 100 rpm e 20% de Zn a 100 rpm, os três metais (Co, Ni e Zn) com uma densidade de corrente de 0,5 mA/cm².

Zhao, Guo e Qu (2014) estudaram a destruição do complexo Cu-EDTA e a recuperação do cobre por eletrodeposição no processo de fotoeletrocatalise. Os testes indicaram que o reator utilizado é capaz de destruir mais de 85 % dos complexos Cu-EDTA e recuperar 90% de Cobre e Chumbo utilizando uma densidade de corrente de 1,13 A m⁻² e pH 3,5. Comparativamente com a fotocatalise, os autores demonstraram que a deposição do cobre e a destruição de complexos foram maiores para o processo de fotoeletrocatalise.

Mao *et al.* (2020) estudaram o uso de um sistema fotoeletrocatalítico para destruição do complexo Ag-cianeto e recuperação de prata simultaneamente. A remoção

de complexos chegou a 76,58% e a recuperação da prata a 84,48%, aplicando um potencial de 1,0 V. Os eletrodos utilizados para o sistema foram anodo $\text{TiO}_2\text{-NR}'\text{s}$ e o cátodo de Ti, a fonte de irradiação foi fornecida por uma lâmpada de Xenônio de 300 W, o eletrólito suporte Na_2SO_4 à 50 mM e o experimento conduzido sob agitação de 400 rpm.

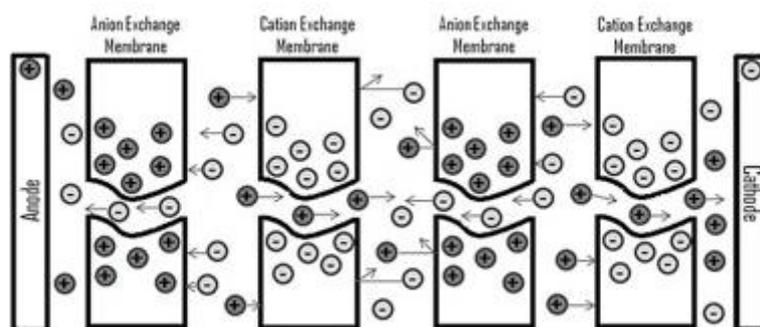
3.4.4 Membranas semipermeáveis (Anódicas e Catódicas).

O emprego de membranas de troca iônica nas indústrias encontrou o equilíbrio comercial e ambiental, sendo utilizados em larga escala em processos de eletrodialise, como é o caso da dessalinização de água na indústria de alimentos. A produção de cloro e hidróxido de sódio também são exemplos do uso comercial de membranas (STRATHMANN; GRABOWSKI; EIGENBERGER, 2013).

As membranas de troca iônica, diferentemente das membranas de osmose reversa e nanofiltração (onde seus sistemas operam somente a partir da rejeição de íons), oferecem a opção de concentrar a solução em pontos específicos do reator, permitindo assim formar zonas exclusivas com concentrações de metais passíveis de recuperação (CHITPONG; HUSSON, 2017).

O uso de membranas semipermeáveis em reatores tem como principal objetivo a formação de compartimentos individuais. Membranas que operam através da separação dos ânions e cátions permitem a formação de soluções com maiores ou menores concentrações desejadas (STRATHMANN, 2004). É mostrado na Figura 3 o funcionamento de membranas catiônicas e aniônicas.

Figura 3: Sistema de membranas empregadas em um sistema eletroquímico (STRATHMANN, 2004).

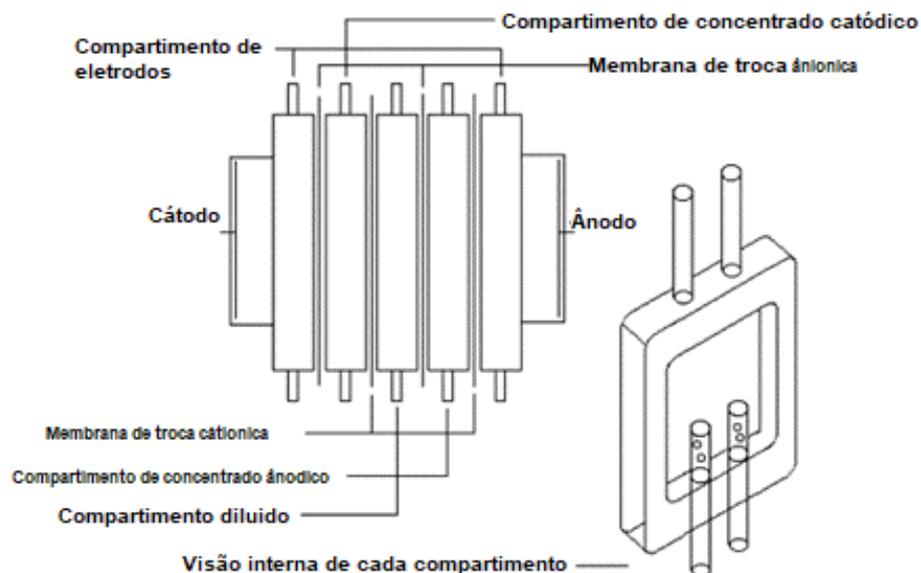


As membranas estão empregadas entre o catodo e o anodo, os ânions são definidos como cargas positivas e os cations como carga negativas.

Chitipong e Husson (2013) utilizaram uma membrana de glicidil metacrilato modificadas com enxerto de nanofibras de ácido poli acrílico e ácido poli itaconico, para recuperação dos metais Cd (II), Ni (II) e Ca (II). O processo de enxerto dos polímeros acontece por diversas etapas, desde a dissolução de ácido poli acrílico e ácido poli itaconico em água, sonicação dos polímeros por 1 hora, filtração (0,45 μm), imersão das membranas nas soluções poliméricas, cozimento a 70 C° por 2 horas e processo de lavagem para remoção de enxertos não desejáveis. Os autores reportaram um nível de confiabilidade de 68%. A seletividade produzida pela membrana se mostrou eficaz para separação de toxicidade do efluente e recuperação de íons com alto valor agregado. Na indústria da galvanoplastia, a aplicação da eletrodialise para a recuperação de metais é muito utilizada após o banho de galvanização. A combinação do uso de quelatos e membranas permite o aumento da taxa de recuperação dos metais (NAGARALE; GOHIL; SHAHI, 2006)

Marder, Bernarder e Ferreira (2004) utilizaram um sistema com cinco compartimentos de células para eletrodialise (Figura 4), para a remoção dos íons Cd e CN^- . Entre os compartimentos, foram acopladas membranas de troca iônica (catiônica- NAFION 450 e aniônica- SELEMION AMV. Foram reportados que a após remoção de Cd e CN^- , os íons foram precipitados sobre a membrana, o que limita o transporte dos íons entre as membranas. A densidade de corrente aplicada nos estudos foi de 15 mA/cm^2 em um tempo de 2 horas.

Figura 4: Reator eletroquímico, onde os catodos e os anodos são intercalados com membranas catiônicas e aniônicas, construído por Marder, Bernarder e Ferreira (2004).



Efluente de galvanização com altas concentrações de compostos metálicos que não são alvos da recuperação, dificultam o tratamento via o uso de membranas, uma vez que a membrana se satura e impede o transporte dos metais alvos (MARDER; BERNARDES; FERREIRA, 2004).

3.5 Lâmpadas

O projeto de reatores que envolve fotoeletrocatalise, de modo simplificado, consiste em um esquema hidráulico para passagem do efluente, compartimento para as lâmpadas e pares de eletrodos. No caso da fotocatalise, deve apresentar corpo hidráulico, compartimento para as lâmpadas e o catalisador pode ser apresentado na forma fixa ou suspensa (MENG; ZHANG; LI, 2015; ZHANG; LU, 2018).

A forma de ativação por lâmpadas varia de acordo com o semicondutor; o TiO_2 especificamente, para ser ativado, é necessário a aplicação de energia elétrica ou energia (fóton) em 253,7 nm, o que pode ser alcançadas através do uso de lâmpadas a base do vapor de mercúrio ou gás Xenônio.

Sendo classificada como UV-C (200 nm a 280 nm), a energia de ativação do TiO_2 é a mesma usada na foto inativação de microrganismos sendo conhecida como germicida, o que torna o TiO_2 multifuncional para tratamentos de efluentes.

As lâmpadas UV são classificadas como baixa, média e alta pressão. As lâmpadas de baixa pressão emitem 90% de seu espectro em torno do comprimento de onda 254 nm, e sua vantagem está ligada diretamente ao longo tempo de vida útil e eficiência energética (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003).

As lâmpadas a base de xenônio também mostram-se eficazes para o processo de Fotocatálise e diferente das lâmpadas convencionais à base de mercúrio, a intensidade da lâmpada pode ser controlada aumentando ou reduzindo-se a densidade da corrente elétrica (KOWALSKA; RAU, 2011; ZHANG; LU, 2018). Sua operação ocorre em pulsos de 1 microsegundo com intervalos de 1 milissegundo; sua vantagem está na emissão de picos de espectro muito maiores que as lâmpadas convencionais de vapor de mercúrio.

3.6 Reatores eletroquímicos

Os reatores normalmente utilizados são classificados em reatores anulares (AR), reatores anulares rotativos (RAR), reatores de disco rotativos (RDR) e reatores com lâmpadas múltiplas (RLM).

3.6.1. Reatores anulares

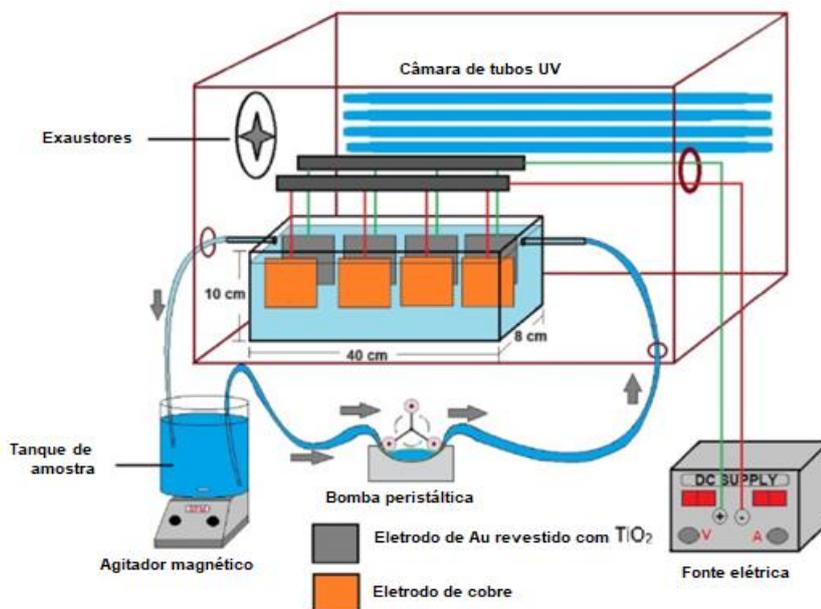
Os reatores anulares possuem a forma tubular e as lâmpadas são fixadas paralelas, de forma que possam ativar o semicondutor. Esse projeto de reator permite a variação do estado físico do semicondutor (imobilizado ou pó), modelos de lâmpadas e corpo. O semicondutor no estado pó apresenta a desvantagem da interferência das múltiplas partículas no processo de ativação, uma vez que a ativação ocorre pela emissão de luz e partículas geram sombreamento interno. A separação a baixo custo do semicondutor do efluente ainda é um desafio tecnológico, pois sistemas capazes de promover a recuperação geram aumento de custo na planta de tratamento (LEBLEBICI; STEFANIDIS; VAN GERVEN, 2015; MENG; ZHANG; LI, 2015).

A instalação de membranas ao final do reator permite a recuperação de recursos, porém há a necessidade de bombeamento para atender os requisitos básicos das membranas, essa adição é convertida a custo (DAMODAR; YOU, 2010; MENG *et al.*, 2005).

O processo de branqueamento da indústria papelreira gera efluentes complexos. Rajput *et al.* (2021) mostraram em seu estudo, que a aplicação da fotoeletrocatalise utilizando de base um reator anular foi a tecnologia mais eficiente para a degradação do

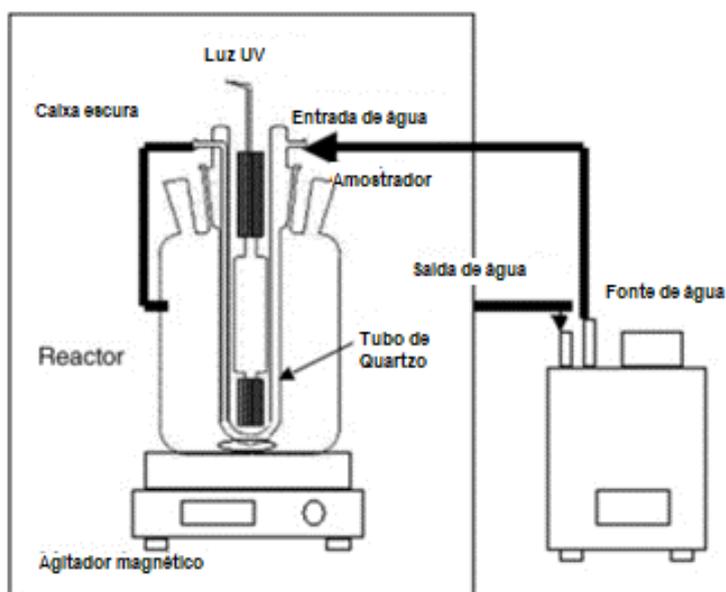
efluente da indústria papeteira, quando comparado com a Fotocatálise e eletrocatalise. As condições experimentais utilizadas na comparação foram: 0,08 g/L de eletrólito, corrente de 0,03 A e pH ácido (3,0), Figura 5.

Figura 5: Reator de Rajput *et al.* (2021).



Chiou, Wu e Juang (2008), realizaram a degradação de fenol em seu reator fotocatalítico de modelo anular, Figura 6. O reator consiste em uma lâmpada UV central de alta pressão 400W e o catalisador utilizado na forma de pó; as partículas do catalisador tinham um tamanho médio de 30 nm. Os autores obtiveram 56% de eficiência na remoção do fenol em 180 minutos, o que foi aumentado para 94% com o uso de 1.77 mM H_2O_2 em pH 7.4. Os autores reportaram que 92 % do TOC foi removido após 8 horas de tratamento.

Figura 6: Reator anular fotocatalítico construído por Chiou, Wu e Juang (2008).

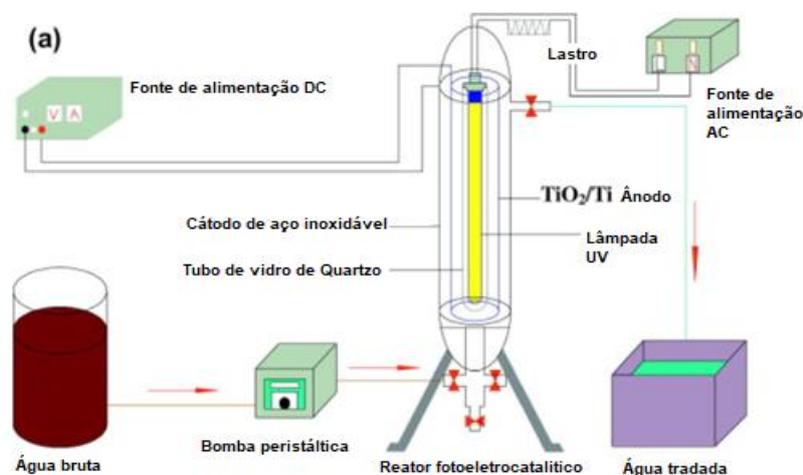


Fonte: Chiou, Wu e Juang (2008)

A imobilização do semicondutor soluciona a necessidade de recuperação do pó ao final do tratamento. Sistemas hidráulicos com altos fluxos turbulentos levam a limitadas taxas de transferência de massa, o que dificulta o contato de todo o efluente com o semicondutor (LEBLEBICI; STEFANIDIS; VAN GERVEN, 2015).

Zhao, Guo e Qu (2014) construíram um reator anular de bancada para a recuperação do cobre no efluente galvânico. O reator consiste em um reservatório de 450 ml, uma lâmpada UV de 254 nm, os eletrodos utilizados foram: Anodo tubular e de malha TiO_2/Ti com 50 mm de diâmetro, e um catodo com aço inoxidável de 60 mm de diâmetro. Para o complexo metálico alvo Cu-EDTA foram alcançados a taxa de destruição e recuperação do cobre acima de 85% e 80%, o reator é mostrado na Figura 7

Figura 7: Reator proposto por Zhao, Guo e Qu (2014).



O modelo apresentado por Zhao, Guo e Qu (2014) mostrou-se ainda mais eficaz frente ao efluente galvânico, a destruição de complexos via oxidação anódica, pode-se apresentar como a solução para o alcance dos metais presentes no efluente. Os autores não reportaram problemas estruturais e relacionados ao desgaste dos eletrodos, o que pode ser entendido como uma vantagem comercial.

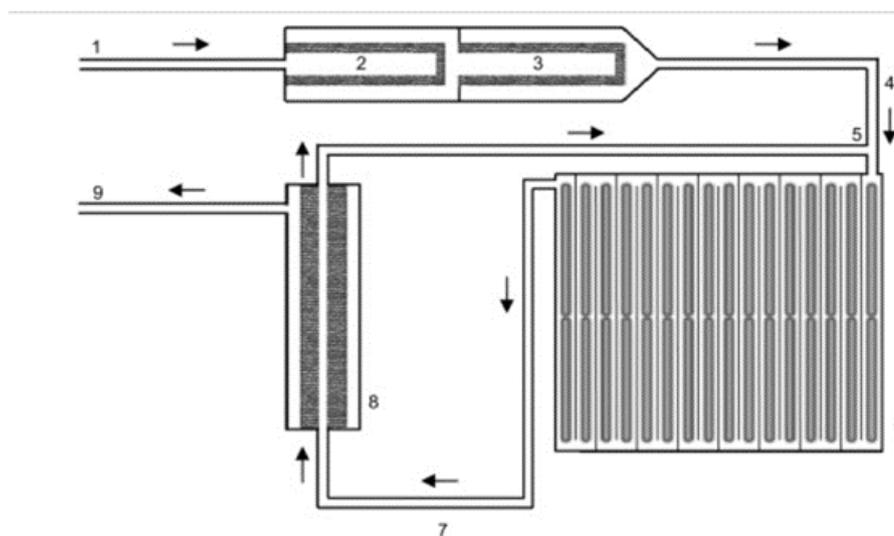
3.6.2 Reatores anulares de múltiplas lâmpadas

Optar pela conversão do reator anular para o reator anular de múltiplas lâmpadas, permite expandir a área de emissão das lâmpadas; porém o aumento do número de lâmpadas representa aumentar o custo do tratamento aplicado. Os reatores múltiplas lâmpadas são uma forma alternativa aos anulares, sua funcionalidade está na ativação de semicondutores, oxidação direta e inativação de microrganismos (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003; LEBLEBICI; STEFANIDIS; VAN GERVEN, 2015).

O uso de múltiplas lâmpadas permite a melhorar a irradiação e alcance de pontos denominados escuros no efluente que não são alcançados mesmo com o uso de lâmpadas mais potentes. A melhor condição de iluminação permite a compensação do gasto energético (CAVICCHIOLI; GUTZ, 2003).

Benotti *et al.* (2009), utilizou um reator fotocatalítico de múltiplas lâmpadas para tratar 33 fármacos diferentes, o esquema do reator é mostrado na Figura 8.

Figura 8: Reator fotocatalítico anular de múltiplas lâmpadas construído por Benott *et al.* (2009), onde: 1) Alimentação de água bruta, 2) Filtro manga, 3-Filtro de cartuchos, 4- Local de amostragem influente (nota: para os experimentos de UV/H₂O₂, adição de H₂O₂ imediatamente após este ponto), 5-Adição de pasta de TiO₂, 6-reator UV, 7-locais de amostragem para experimentos UV e UV/H₂O₂ (sem TiO₂), 8-Unidade de recuperação de TiO₂, 9-local de amostragem de efluentes.



Fonte: Benotti *et al.* (2009).

O reator consistia em um volume de 11,4 m³, catalisador em pó na concentração de 50 ppm, 32 lâmpadas UV alinhadas em série, o fluxo do reator foi de 24 L min⁻¹.

3.6.3 Reatores anulares rotativos

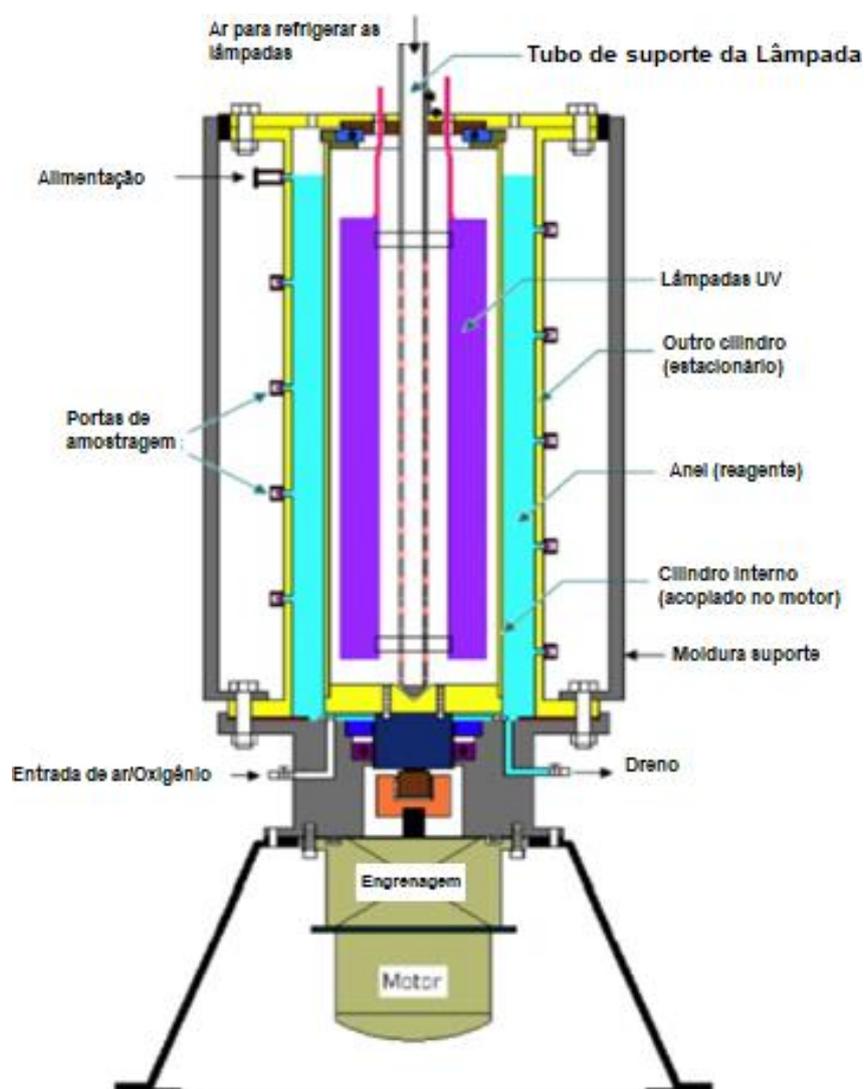
Reatores do tipo anulares rotativos e reatores de disco rotativos, o movimento rotacional, resolve os problemas relacionados ao gradiente de mistura.

Os projetos dos reatores anulares rotativos são parecidos aos anulares. O reatores anulares rotativos diferencialmente possuem dois corpos, um rotativo e outro fixo e podem variar entre uma ou múltiplas lâmpadas (SUBRAMANIAN; KANNAN, 2010). A adição de mecanismos de rotação das lâmpadas promove maior gasto energético, o que é desvantajoso em termos de custo.

Sistemas que incluem movimento e recebimento de luz tendem a possuir maior complexidade hidráulica devido ao movimento permitir que a fase escura do efluente receba fótons (LEBLEBICI; STEFANIDIS; VAN GERVEN, 2015).

Subramaniam e Kannan (2010) utilizaram um reator anular rotativo (Figura 9) para degradação de fenol, o sistema mostrou-se dependente de constante aeração, o que pode levar a altos custos. Os autores reportaram que a eficiência do reator é dependente da concentração do catalisador, e que nas condições ótimas de concentração de catalisador (9-12) e rotação a 300 rpm, obtiveram a maior taxa de remoção de COT (1,5 ppm/min).

Figura 9: Reator anular rotativo construído por Subramaniam e Kannan (2010).

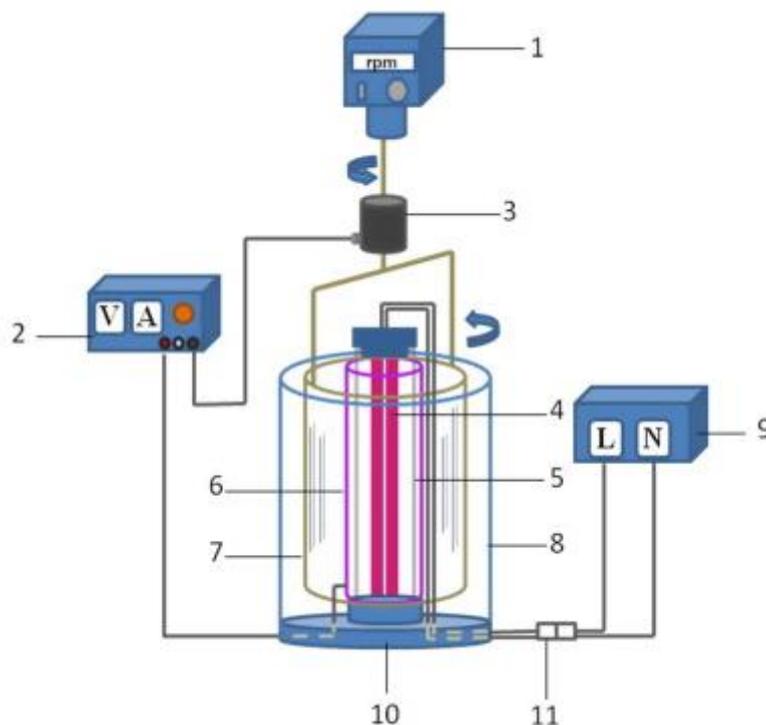


Fonte: Subramaniam e Kannan (2010).

O reator possui um sistema de lâmpadas rotativas, constituído por 4 lâmpadas, sistema de aeração, motor para rotacionar as lâmpadas e corpo anular para conter a água contaminada com fenol.

Chen *et al.* (2017) utilizaram um reator fotoeletrocatalítico com o catodo rotativo, para recuperação de metais complexados do efluente galvânico. O anodo utilizado no reator é TiO_2/Ti nanoestruturado em formato tubular com geometria de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. O cátodo de Ti em formato tubular com geometria de 100 mm de diâmetro e 65 de altura. Analisando os resultados de Chen *et al.* (2017) em seu reator fotoeletrolítico tubular, os autores conseguiram recuperar quatro metais diferentes, e os resultados se mostraram satisfatórios com a variação da densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ para $1,00 \text{ mA/cm}^2$. O desenho do reator é apresentado na Figura 10. Os autores não reportaram problemas estruturais relacionados ao desgaste dos eletrodos.

Figura 10: Reator fotoeletrocatalítico com o catodo rotativo construído por Chen *et al.* (2017). 1-Motor; 2-Fonte energética; 3-Corpo de carbono; Lâmpada 4 UV; 5-Tubo de quartzo; 6-ânodo; 7-cátodo; 8-Compartimento; 9-Ag energia; 10-Base; 11-interruptor.

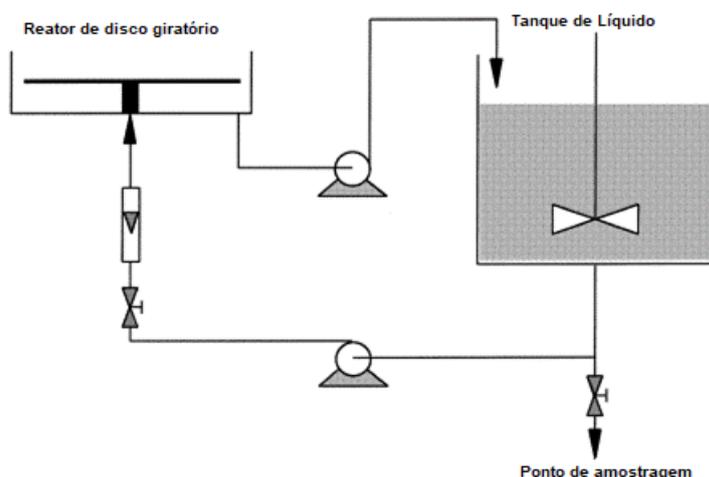


3.6.4 Reatores de disco rotativo

Reatores de disco rotativos são compostos por um ou mais discos giratórios (semicondutor), um compartimento semi-esférico para abrigar o eletrodo, um circuito hidráulico que abastece o compartimento dos discos com o efluente e um sistema de iluminação. O mecanismo do processo é a formação de um filme no semicondutor, que é então ativado pelo sistema de iluminação e então acontece a degradação dos compostos orgânicos (LEBLEBICI; STEFANIDIS; VAN GERVEN, 2015; XU *et al.*, 2008).

Yatmaz; Wallis e Howarth (2001) estudaram o uso do TiO_2 como catalisador para a degradação do composto 1-4 diclorofenol em um reator fotocatalítico de disco rotativo. O disco é de borossilicato revestido por TiO_2 , a temperatura mantida no sistema era de 25°C , a iluminação do disco era constante e a maior eficiência foi utilizando lâmpadas UV de baixa pressão. A vazão o reator é de 50 cm^3 e a velocidade do disco de 350 rpm, de acordo com a Figura 11.

Figura 11: Reator fotocatalítico de disco rotativo construído por Yatmaz; Wallis e Howarth (2001).



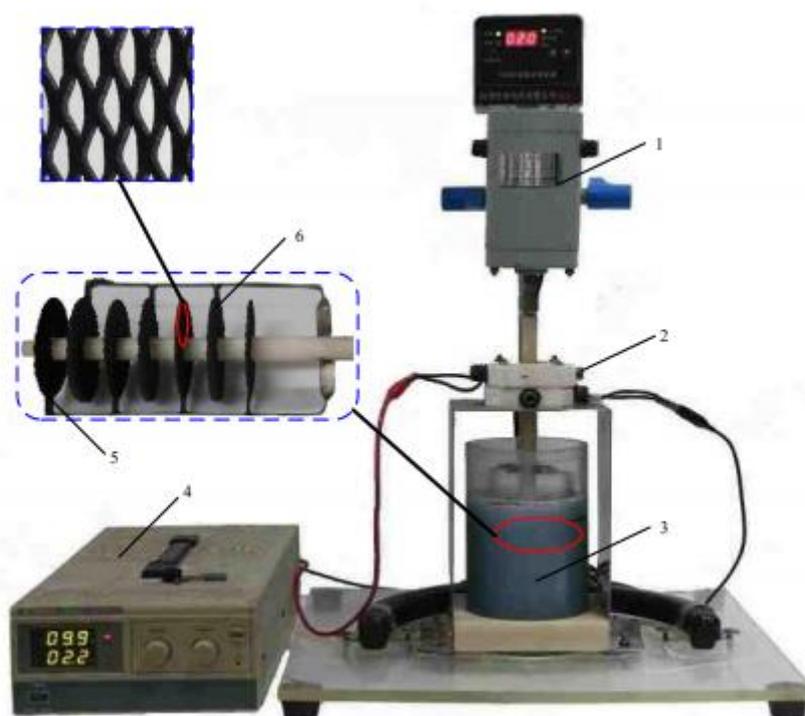
Fonte: Yatmaz, Wallis e Howarth (2001).

O reator é composto por dois tanques, um tanque para a mistura do efluente, e outro onde se encontra o disco, entre os sistemas está um circuito hidráulico, com duas bombas e 2 registros.

Wang *et al.* (2015) desenvolveram um reator de disco rotativo com eletrodos de malha para os complexos metais do efluente galvânico de cobreação. Os eletrodos consistem em Anodo de Ti/PbO_2 e o catodo de Ti , onde são utilizados 3 anodos e 4

catodos, o espaçamento de cada eletrodo é de 20 mm. O compartimento do reator possui o volume total de 3391 L, e o rotor forneceu a velocidade de 0-400 rpm. A Figura 12 mostra a foto do reator. Os principais resultados foram: a velocidade de rotação possui grande influência na eficiência do processo, interferindo diretamente na transferência de massa. A destruição dos complexos metálicos de Cu, Cr e Ni foram de 99,54%, 97,85% e 98,37% durante um período de 2 horas, a condição dada para essa eficiência foi de pH 12, densidade da corrente 11 mA/cm² e velocidade de rotação de 200 rpm.

Figura 12: Reator de disco rotativo com eletrodos do tipo malha construído por Wang *et al.* (2015).



3.7 Eletrodos

3.7.1 Eletrodos tridimensionais

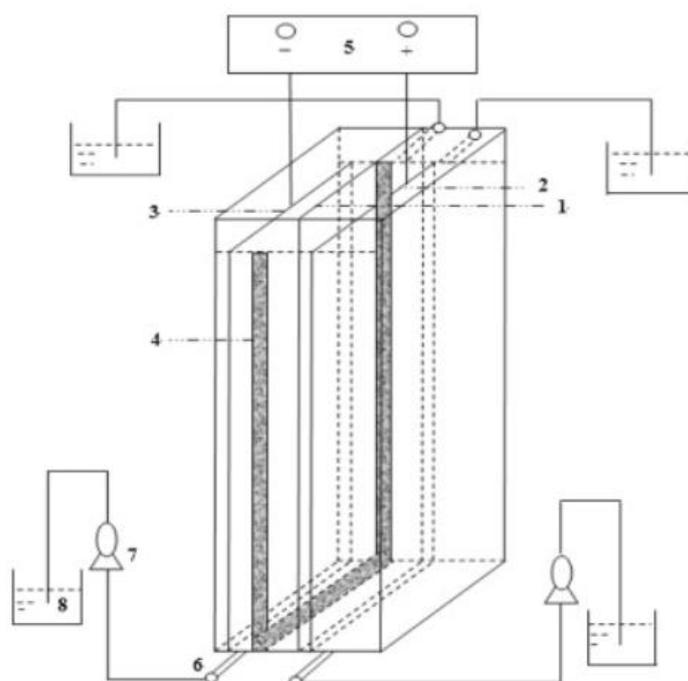
Os eletrodos tridimensionais têm como principal objetivo ampliar a área de superfície de contato. O aumento está diretamente ligado ao aumento da eficiência de tratamento (GANIYU *et al.*, 2017; OTURAN *et al.*, 2013).

Pan *et al.* (2019) investigaram os processos de fotocatalise, eletrocatalise e fotoeletrocatalise a partir do uso de eletrodos tridimensionais de Ti/TiO₂ (Anodo),

Carbono (Catodo) e carvão ativado revestido por TiO_2 como eletrodos. O reator possui os eletrodos em paralelo, a lâmpada localizada 8 cm acima da solução. O composto alvo da degradação foi o Laranja de metila, tendo um índice de degradação maior que 98% em 35 minutos. As condições foram, polarização: 1,0, 2,0 e 5,0 V, temperatura: 25°C e lâmpada: 300W (365 nm).

Zhao *et al* (2014) desenvolveram um catodo de Paládio com papel carbono modificado (Pd-C) e adição de carvão ativado granular na superfície do eletrodo (Pd-GAC) com o intuito de remover ácidos haloacéticos por redução química. O reator consiste em dois compartimentos (anódico e catódico), separados por uma membrana de troca iônica. O anodo utilizado para a redução foi de RuO_2/Ti e o catodo de Pd-GAC, ambos com área aparente de 100 cm^2 , separados por uma distância de 4 cm, o volume total do reator é de 300 ml. Os autores reportaram que os ácidos haloacéticos foram reduzidos abaixo da concentração de 60 ug/L a uma densidade de corrente de $0,3\text{ mA/cm}^2$ e pH 7. Após a regeneração do carvão ativado com ácido clorídrico ($1,4\text{ mol/L}$), o reator mostrou-se resistente ao processo de tratamento com alta capacidade para reoperação, conforme mostrado na Figura 13.

Figura 13: Reator construído por Zhao *et al.* (2014), 1- Membrana de troca de prótons, 2- Anodo: RuO_2/Ti , 3- Catodo: Pd-C, 4-Catalisadores: Pd-GAC, 5-Estação de controle de operação, 6-Entrada do efluente, 7-Bomba peristáltica, 8-Solução reação.



YU *et al* (2020) degradaram o composto têxtil ácido fucsina opaca a partir do uso de eletrodos de TiO₂ co-dopados com cobalto (Co) e Praseodímio (Pr). Os resultados foram de 90% de degradação em 40 minutos, a co-dopagem com Pr e Co, ampliou significativamente a capacidade fotocatalítica do eletrodo. Os autores reportaram que a faixa ideal de operação é: Concentração eletrólito: 0,02 mol/L, Potencial externo de polarização: 2 V, Concentração do eletrodo de partícula: 6,67 g/L, pH: ácido (2) e concentração de ácido fucsina: 15-20mg/L, sem aeração. Os resultados deste trabalho são importantes porque, assim como na indústria têxtil, o efluente galvânico também possui moléculas de difícil degradação por processos convencionais.

YAO *et al* (2021) sintetizaram um catodo de grafeno a baixo custo para o tratamento do efluente de cromação. A nova forma nomeada como espuma de grafite tridimensional (3DGF) apresentou 99,9 % de eficiência na redução de Cr (VI) e 67,4% de cromo total em 30 horas, enquanto o cátodo comum de grafeno possui eficiência de redução de Cr (VI) de 97,5% e cromo total de 43,5% em 48 horas. Os experimentos foram realizados em pH 2. Os autores reportaram que os defeitos estruturais do grafeno dopado com Oxigênio são os responsáveis pelo maior número de sítios ativos.

Segundo YAO *et al.* (2021) as áreas eletroquímicas ativas do 3DGF é 4,5 vezes maior (13,3 cm²) que o grafeno puro (3,0 cm²), a transferência de massa no eletrodo 3DGF é (1,2.10⁻⁶ m s⁻¹) menor que no eletrodo de grafeno convencional (3,1. 10⁻⁶ m s⁻¹).

3.7.2 Eletrodos Nano estruturados

O uso de eletrodos nano estruturados para promover reações de oxidação, possui diversas vantagens. Além do ganho de área de contato, o tempo de recombinação dos elétrons promovidos para a banda de condução é ampliado pelo circuito elétrico, através da polarização anódica (TUROLLA; BESTETTI; ANTONELLI, 2018).

Ferraz *et al.* (2013) em seu estudo, mostrou a eficácia da tecnologia na remoção da toxicidade do efluente têxtil, a remoção do carbono orgânico total dos compostos testados foi de 87-97%, além de mineralizar os compostos dentro do período de 4 horas. O reator consiste em 3 eletrodos (catodo, anodo e referência), sendo o eletrodo de referência Ag/AgCl e o cátodo e ânodo de Ti/TiO₂, o intervalo entre os eletrodos é de aproximadamente 2 cm. O potencial aplicado na eletrolise foi de 1,0 V.

Djouni e Kamali (2018) utilizaram eletrodos de grafite dopados com cobre (GO-CuO₂/Cu) para a separação de cobre e níquel da solução lixiviada de CuSO₄⁻, NiSO₄⁻ e H₂SO₄. Os autores reportaram que a eficiência dos eletrodos para o tratamento e redução da matéria orgânica foi de 96% em 24 horas, com corrente constante de 1A. Foi observado que após o primeiro ciclo experimental, os eletrodos reduziram a eficiência de tratamento de 93% para 81%, durante o período de 14 horas, porém os eletrodos se mantiveram resistentes.

Mohagheghian et al. (2018) sintetizaram nano-partículas de Fe₃O₄-WO₃ utilizadas como catalisador de seu estudo sobre fotocatalise por via hidrotérmica—consumindo soluções ácidas e cloretos metálicos (WCl₆ e FeCl₃.6H₂O). Os autores reportaram que as vantagens da síntese desse catalisador são o aumento da área superficial juntamente com o número de sítios ativos, além da fácil separação do catalisador por vias magnéticas ao final do processo de tratamento. Os resultados dos testes de atividade foram reportados anteriormente no item 3.4.2.

Mao *et al.* (2020) fabricaram os eletrodos com arranjos de TiO₂-NR's de uma célula fotoeletrocatalítica a partir do método hidrotérmico a 150°C durante o período de 5 horas. As soluções utilizadas foram de butóxido de titânio e ácido clorídrico, a secagem ocorreu em mufla a 500 °C por 1 hora. Além dos resultados já relacionados anteriormente no item 3.4.3, os autores reportaram que a maior parte da prata foi depositada no cátodo. Porém 26,77% da prata foi depositada no anodo na forma Ag₂, que contribuiu para uma melhoria na absorção de luz do anodo e provocou o aumento da condutividade da célula Ag/TiO₂-NR's, refletindo diretamente na eficiência da oxidação dos cianetos.

Zhao, Guo e QU (2014) em seu reator fotoeletrocatalítico prepararam à malha anodica por calcinação a 500 °C. O pré-tratamento utilizado no eletrodo consistiu na imersão do eletrodo em solução de etanol e NH(OC₂H₅)₂ e exposição a ultrassom por um período de 15 horas. Os resultados da destruição do complexo Cu-EDTA foram expressos anteriormente no item 5.1. Os autores reportaram a necessidade de otimização do sistema de irradiação por influenciar diretamente no consumo energético, e foi destacado a aplicabilidade em efluentes contendo quelatos orgânicos e metais pesados.

3.8 Parâmetros Hidráulicos

3.8.1 Perda de carga do sistema

O processo de perda de carga é de extrema importância para atingir o equilíbrio hidráulico e energético do sistema. Para o cálculo da perda de carga, é necessário utilizar tabelas auxiliares que indicam a energia perdida que cada elemento hidráulico causa no sistema (BOTELHO, 2014).

A equação 6 é referente a conservação de energia, a equação 7 define a energia do sistema (BRUNETTI, 2008).

$$E_1 = E_2 + \Delta h. \quad (6)$$

Onde:

E_1 = Energia contida na entrada do efluente.

E_2 = Energia que consiste no final do corpo.

Δh = Energia perdida ao longo do sistema de recirculação.

$$E_x = \frac{p_x}{\gamma} + \frac{v_x^2}{2g} + z_x. \quad (7)$$

Onde:

$E_x = E_1$ e/ou E_2 .

$\frac{p_x}{\gamma}$ = energia de pressão (p =pressão do sistema, γ = viscosidade cinemática do fluido (água)).

$\frac{v_x^2}{2g}$ = energia cinética (g =gravidade ($9,8 \text{ m s}^{-2}$), v = velocidade de escoamento (m/s)).

Z_x = energia de posição.

3.8.2 Regime de escoamento

O número de Reynolds é uma faixa de valores que estabelecem o regime de escoamento (Reynolds < 1500 indica um regime laminar, Reynolds > 1500 indica um regime turbulento, 1400 < Reynolds < 1500 indica valores de transição). Em sistemas eletroquímicos o número de Reynolds influencia diretamente no transporte de massa; regimes turbulentos podem expressar maiores transferências de carga acima da superfície do eletrodo, porém valores elevados limitam essa transferência e dificultam o contato do efluente com a superfície do eletrodo (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997).

O modelo definido por Reynolds é descrito pela equação 8, onde são considerados os parâmetros de viscosidade cinemática, diâmetro de canalização e velocidade do fluido. O modelo ditará o regime de escoamento, definindo como turbulento, ou laminar.

$$Re = \frac{V.D}{\nu} \quad (8)$$

Onde:

Re = Número de Reynolds (adimensional)

V = Velocidade do fluido (m/s)

D = Diâmetro de canalização (m)

ν = viscosidade cinemática (m²/s)

4 Materiais e métodos

4.1 Projeto do reator

Inicialmente, foram levantadas as características de projetos de reatores fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos aplicáveis para tratamento de efluentes de galvanoplastia, tais como:

- composição dos eletrodos e lâmpadas utilizadas;
- disponibilidade comercial dos materiais;
- eficiência dos processos;
- vantagens, desvantagens e dificuldades técnicas operacionais;
- caráter inovador do projeto.

A investigação foi realizada com auxílio da ferramenta *Mendeley*, nas bases *ScienceDirect*, *Elsevier*, *Scopus* e nas bases de patentes *INPI*, *USPTO*, *CIPO*, *Pat Seq Finder* e *Free Patents Online*.

Após pesquisa em artigos científicos da área (revisão bibliográfica 3.4 até 3.7.2) e nas bases de dados citadas, foi verificada uma ausência de reatores combinados (uso de catodos com geometria 3D e anodos nanoestruturados) para descomplexação e recuperação de metais.

Assim, o reator proposto possui formato tubular e é composto por um catodo envolvido por uma membrana anódica no seu interior e uma membrana catódica no seu exterior, e dois anodos (Figura 14) que envolvem o catodo internamente e externamente. No centro do reator, é alocada uma lâmpada de Xenônio.

As definições dos processos oxidativos atuantes no reator são dadas por:

- entre a lâmpada e o anodo (a): ocorre o processo fotoeletrocatalítico.
- entre o anodo (a) e o catodo (b): ocorre o processo eletrolítico.

Dentre as diferentes possibilidades (suspenso ou fixo) e geometrias de eletrodos, uma das opções é utilizar o semicondutor imobilizado no substrato para evitar a adição de processos subsequentes ao tratamento para recuperação do catalisador. Devido ao uso do processo de eletrodialise (eletrodos combinados com membranas), os catalisadores

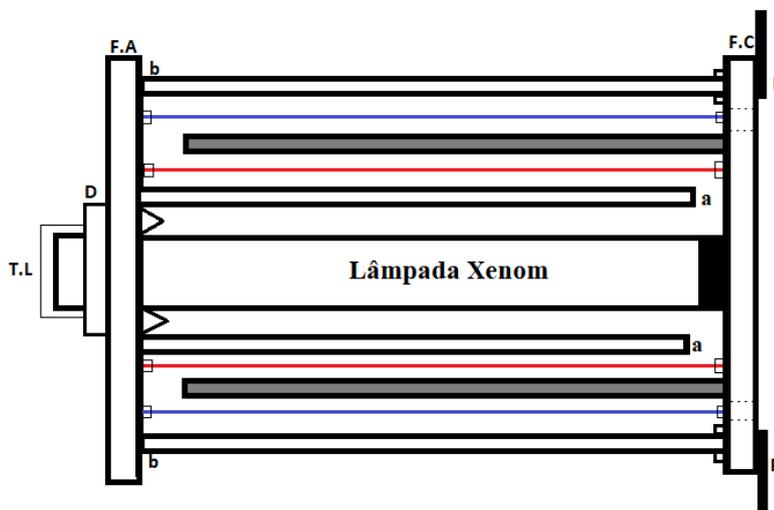
suspensos podem colmatar as membranas. Com o intuito de melhor aproveitar a emissão de luz UV, foi adotado o eletrodo cilíndrico (de forma a envolver a lâmpada).

Devido a evolução tecnológica dos métodos de fabricação dos eletrodos, é esperado que os eletrodos adotados neste trabalho sejam eficientes na degradação dos complexos metálicos e promova maior concentração de metais disponíveis em solução. As membranas têm a função de separar ânions e cátions, com o intuito de concentrar as cargas nas regiões anódicas do reator e os metais (cátions) na região catódica do reator.

Nagarale, Gohil e Shahi (2006) descreveram que a capacidade de troca iônica, é dependente da etapa de oxidação; sendo assim, o agente oxidante em contato com a membrana pode danificar o material da membrana e assim diminuir sua capacidade de operação e que a remoção dos íons leva a deposição de poluentes sobre a membrana, o que pode diminuir significativamente a eficiência do processo. No entanto, a combinação de processos oxidativos com membranas de troca iônica, em condições ótimas, permite a recuperação de recursos. Ainda segundo os autores, membranas com nível de sulfonação de 60% apresentam um bom equilíbrio entre propriedades mecânicas e elétricas.

O fluxo do efluente no reator é na entrada da lâmpada através de distribuidor hidráulico. O efluente passa inicialmente entre a lâmpada e o anodo (a) (Fotólise + fotoeletrocatalise), posteriormente passa entre o anodo (a), membrana anódica (eletrodiálise) e finalmente passa entre o catodo e membrana catódica (eletrodiálise), na presença dos anodos externos. Na Figura 14 pode ser observado o diagrama esquemático do reator em corte lateral; as linhas pontilhadas presentes na flange do catodo representam os orifícios de saída do efluente.

Figura 14: Diagrama esquemático do reator.



Onde:

P: Contato elétrico

T.L: Tampa da lâmpada

D: distribuidor de efluente

F.C: Flange Cátodo

F.A: Flange Anodo

Linhas vermelhas: membranas anódicas;

Linhas azuis: membranas catódicas;

Em cinza: cátodos;

a e b: anodos;

Os materiais elegíveis para o reator são:

Corpo do reator: Titânio; Flange C/Cátodo: Aço inoxidável sinterizado; Flange A/Anodo: Titânio; Lâmpada: xenônio 300W; Membrana catiônica: NAFION 450 e Membrana aniônica: SELEMION AMV. Essas membranas foram selecionadas pois são membranas utilizadas em sistemas de eletrodiálise e são comercialmente disponíveis.

4.2 Simulação computacional

4.2.1 Parâmetros hidráulicos e valores adotados na simulação computacional

A caracterização hidráulica foi realizada a partir do uso do software *COMSOL Multiphysics* 5.6. Foram avaliadas a distribuição hidráulica do efluente no reator, o curso

do efluente, a perda de carga do sistema, pressão e o regime de escoamento. Na tabela 2 encontram-se os valores adotados.

Tabela 2: Condições de contorno adotadas para a simulação computacional dos parâmetros hidráulicos

| Parâmetro | Classificação |
|--------------------------|----------------------------|
| Tipo de Simulação | Estacionário |
| Fluído | Água |
| Temperatura | 20 °C |
| Pressão de referência | 1 atm |
| Modelo de turbulência | K - ϵ /Turbulento |
| Critério de Convergência | RMS |
| Escoamento | Monofásico |

As condições adotadas para o teste foram baseadas nos reatores tubulares comerciais de Aço Inoxidável: Aquafine TrojanUVLogic (PURE AQUA, 2021a), Aquafine SCD H Series (PURE AQUA, 2021b) e Aquafine LS HX Series (PURE AQUA, 2021c) que utilizam irradiação UV para desinfecção, redução de COT, tratamento de efluentes da indústria alimentícia e indústria de bebidas, água do mar, destruição de Ozônio, Cloro e Cloroaminas. Os valores aplicados foram: Temperatura 20 °C, Pressão de referência 1 atm, Velocidade de entrada do fluido 1 m/s, Intensidade de Turbulência média (0,5), Pressão de entrada 1.034.214 Pa.

Devido as condições limites superiores de vazão dos reatores comerciais estudados serem considerados baixas (189 m³/h, correspondente a $6,1 \cdot 10^{-4}$ m/s de velocidade, devido à necessidade de exposição do efluente a luz UV), neste trabalho foi adotado o valor de velocidade de entrada do fluido de 1,0 m/s, o qual está acima do indicado pelo fabricante.

Entretanto a pressão máxima de entrada seguiu àquela recomendada no modelo Aquafine TrojanUVLogic (150 PSI ou 1.034.214 Pa). A adoção das seguintes medidas foi estabelecida para atender um valor de Reynolds maior que 1500. Segundo Rajeshwar; Ibanez (1997) velocidades baixas não satisfazem o valor esperado de Reynolds para uma ótima condição de reações eletroquímicas. Para a inserção do efluente no reator foi

considerado o uso de uma bomba hidráulica com potência de 1 CV, responsável por atender os valores de entrada do efluente.

O valor de temperatura indicado pelo fabricante pode variar de 0 a 40 °C, sendo que foi o utilizado o valor médio para os testes (20 °C).

4.2.2 Construção das malhas

O *COMSOL Multiphysics* dispõe de duas formas para a construção de malhas computacionais após a orientação do modelo, sendo elas a forma manual: onde os pontos são distribuídos manualmente pelo modelo, operando com tamanhos mínimo e máximo do elemento nas bordas e dentro dos domínios do modelo; e a forma predefinida: distribuída automaticamente e controlado pelo modelo, as distribuições predefinidas são chamadas de: *extremely coarse*, *extra coarse*, *coarser*, *coarse*, *normal*, *fine*, *finer*, *extra fine*, e *extremely fine* (COMSOL, MULTIPHYSICS 2013). Neste trabalho foram escolhidas as malhas pré-definidas, devido à complexidade do modelo (transformado modelo 3D para figura 2D em corte lateral).

4.2.3 Teste de independência

Testes de independência tem como objetivo avaliar mudanças de resultados entregues pela simulação em condições numéricas de malha diferentes (TURGAY; e YAZICIOĞLU, 2018). Resultados discrepantes indicam necessidade maior de detalhamento do modelo, ou seja, acrescentar pontos dentro do domínio. No presente trabalho, as malhas utilizadas foram *coarse*, *normal*, *fine* e *finer*.

4.3 Parâmetros e métodos adotados para o dimensionamento e desenvolvimento

O regime de escoamento indicado para reatores eletroquímicos pela literatura, é o regime turbulento, sendo necessário respeitar a condição de constância do tempo de permanência do fluido (LEVENSPIEL, 1999).

A relação entre a velocidade de alimentação e o volume de um reator contínuo, é através do tempo espacial e velocidade espacial, descrito pela equação 9.

$$t = \frac{1}{s} \quad (9)$$

onde

t: tempo espacial

s: velocidade espacial

4.3.1 Geometria hidrodinâmica do reator

Segundo Levenspiel (1999) a aproximação do volume de um reator de mistura para reator tubular se dá pelo resultado da redução do volume a um valor mínimo constante. Levenspiel (*op. cit.*) também descreve que reatores tubulares ligados em série com a alimentação distribuída uniformemente possuem o volume resultante igual à soma dos volumes dos reatores.

Para melhor análise do caminho hidráulico do efluente, o reator foi dividido em 3 compartimentos, sendo eles: Compartimento Anódico A (entrada do efluente, até a membrana anódica), Compartimento Catódico (da membrana anódica até a membrana catódica) e Compartimento Anódico B (da membrana catódica até a saída do reator).

O caminho hidráulico do efluente no Compartimento A é descrito pela equação 10.

$$CA = \frac{(CompAa + Es) \cdot (\pi \cdot RAa^2)}{1000} - VolLamp \quad (10)$$

Onde:

CA = compartimento Anódico A (litros)

Es = Espaçamento (1 cm).

CompAa = comprimento do anodo a (cm)

RAa = Raio do anodo a (cm)

VolLamp = Volume da lâmpada (litros)

O caminho hidráulico do efluente no Compartimento Catódico é descrito pela equação 11.

$$CC = \frac{(CompC + Es) \cdot (\pi \cdot RC^2)}{1000} - CA \quad (11)$$

Onde:

CC = Compartimento Catódico (litros)

Es = Espaçamento (1 cm).

CompC = Comprimento do Catodo (cm)

RC = Raio do Catodo (cm)

CA= Compartimento Anódico A (litros)

O caminho hidráulico do efluente no Compartimento B é descrito pela equação 12.

$$CB = \frac{(CompAb+Es).(\pi.RAb^2)}{1000} - CC \quad (12)$$

Onde:

CB = compartimento Anódico B (litros)

Es = Espaçamento (1 cm).

CompAb = comprimento do anodo b (cm)

RAb = Raio do anodo b (cm)

CC= Compartimento Catódico (litros)

O volume do efluente pelo reator é descrito pela soma das equações 10, 11 e 12, representado pela equação 13.

$$FE = CA + CC + CB \quad (13)$$

Onde:

FE= volume do efluente (litros)

CA= Compartimento Anódico A (litros)

CC = Compartimento Catódico (litros)

CB = Compartimento Anódico B (litros)

4.3.2 Densidade de corrente

Os reatores eletroquímicos são projetados com base nas áreas anódicas (reações de oxidação) e catódicas (reações de redução). No caso de efluentes galvânicos, os resultados da recuperação dos metais são dependentes do circuito hidráulico e da área

catódica, sendo que a otimização de projeto é indispensável para ampliação para a escala comercial.

Neste trabalho, o dimensionamento do reator modelo 1 foi baseado no comprimento de reatores comerciais (30cm). Adicionalmente, como etapa final do trabalho são apresentadas relações entre comprimento e densidade de corrente para o melhor modelo simulado, no intuito de oferecer maior embasamento à construção de um reator real.

A relação entre densidade de corrente apresentada no reator é dada pela equação 14. Conforme mostrado por CHEN *et al.* (2017) e ZHAO, GUO e QU (2014), que utilizam reatores fotoeletrocatalíticos com ânodos nanoestruturados de titânio e LI *et al.* (2011) e ZHAO, GUO, QU (2014) que utilizam cátodos de aço inoxidável para recuperação de metais, as densidades de correntes utilizadas variam de 0,5 mA cm⁻² até 1,0 mA cm⁻².

$$J = \frac{i}{A} \quad (14)$$

Onde:

J = Densidade de corrente

I = Corrente

A = Área anódica

5 Resultados e discussão

A partir da condição de contorno descrita no item 4.2.1, para testes iniciais foi assumido a Figura geométrica bidimensional (2D) do reator em corte lateral, denominada como modelo 1 (Figura 15).

As Figuras 16, 17 e 18 descrevem a distribuição da malha em tamanho *fine*, *normal* e *coarse*. A tabela 3 descreve a característica das malhas *fine*, *normal* e *coarse*.

Figura 15: Representação do fluxo de escoamento do reator.

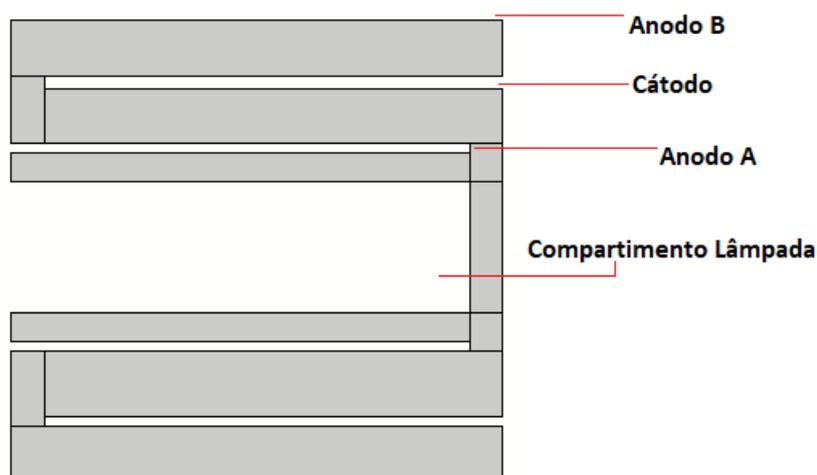


Figura 16: Representação da malha *COARSE* utilizada no reator para simulação computacional.

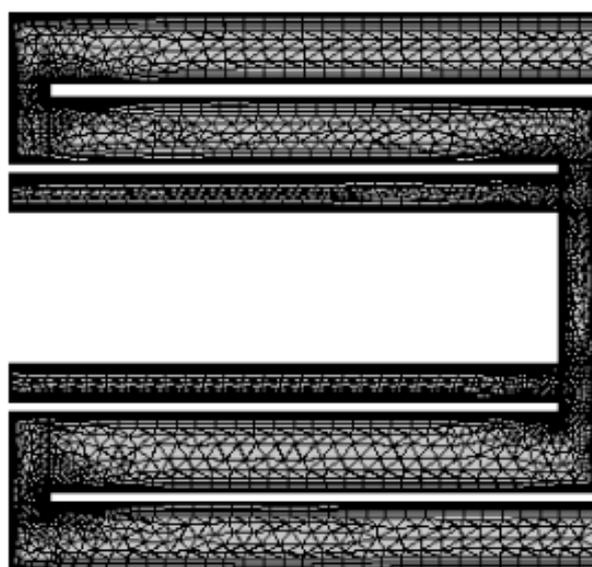


Figura 17: Representação da malha *NORMAL* utilizada no reator para simulação computacional.

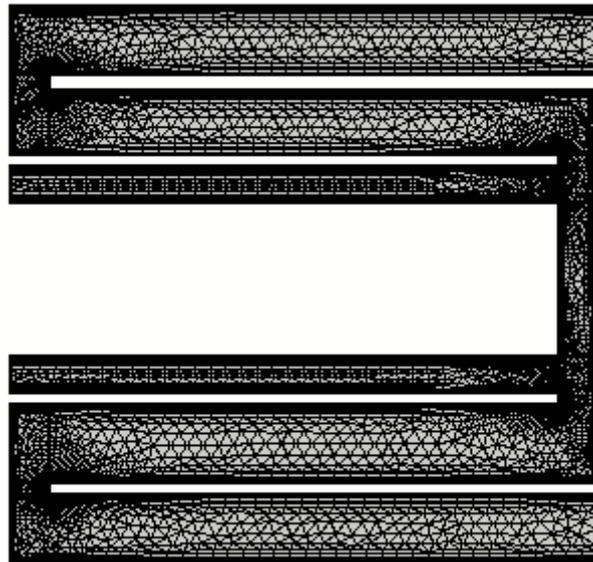


Figura 18: Representação da malha *FINE* utilizada no reator para simulação computacional.

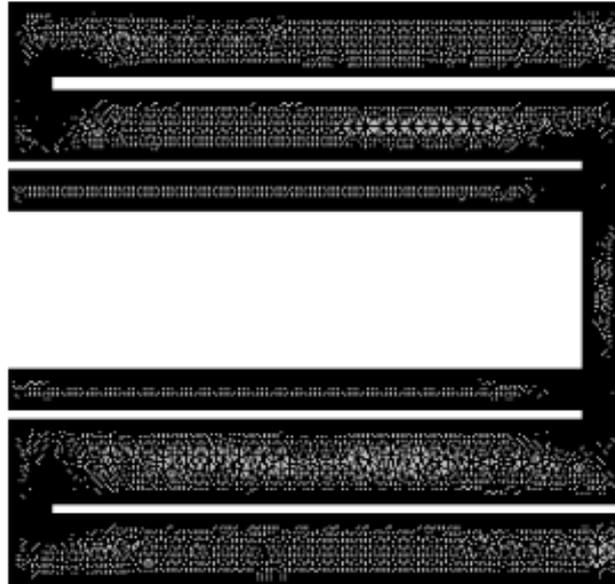


Tabela 3: Características das malhas *fine*, *normal* e *coarse*. TME= Tamanho máximo do elemento, TmE= Tamanho mínimo do elemento, EV= Elementos de vértices, EF= Elementos de fronteira, QM= Qualidade mínima de elementos e TE= Total de elementos.

| MALHA | TME | TmE | EV | EF | QM | TE |
|---------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Fine</i> | 0,499 | 0,0143 | 32 | 1430 | 0,155 | 18958 |
| <i>Normal</i> | 0,641 | 0,0285 | 32 | 785 | 0,1613 | 7090 |
| <i>Coarse</i> | 0,955 | 0,0428 | 32 | 642 | 0,1735 | 5036 |

Os testes foram conduzidos de forma a comparar os resultados de velocidade e pressão com os diferentes tipos de malhas (*fine*, *normal* e *coarse*). Os resultados distribuição de velocidade do fluido encontra-se representado na Figura 19; os resultados da distribuição de pressão na Figura 20 e os gráficos de convergência nas Figuras 21 (*fine*), 22 (*normal*) e 23 (*coarse*). A tabela 4 apresenta os resultados da simulação das 3 malhas.

É possível observar a partir da Figura 19, que no Anodo (a) ocorre um aumento seguido da queda na intensidade da velocidade, mantendo-se continua até a saída do reator. O aumento da velocidade provocado pela restrição do caminho hidráulico pelo anodo (a) promove o contato do efluente na parede do catodo, o que melhora a eficiência do tratamento, devido à elevação de 80% do nº de Reynolds em relação ao nº de Reynolds da velocidade de entrada (1,0 m/s)

No compartimento entre o anodo (a) e o catodo existe uma membrana catódica, (Figura 14). Deve-se levar em consideração que melhorar o contato do efluente com o catodo apenas com o acúmulo do fluido em uma área única do reator (curva após o anodo (a)), proporciona uma vantagem na relação custo-benefício, pois elimina a necessidade do uso de uma bomba mais potente.

A inclusão de membrana Anódica não afetou de forma negativa a distribuição de efluente no compartimento do fluxo do anodo (a) para o catodo, visto que as zonas com baixos valores de velocidades (Reynolds abaixo de 1500, conforme Levenspiel, 1999) são presentes nas regiões que há membranas. Há regiões próximas ao anodo (a) que apresentam a velocidade de 0,1-0,5 m/s (consideradas baixas quando comparado com a velocidade de entrada, 1,0 m/s), conforme a Figura 19.

A Figura 20 indica que os pontos de pressão não são uniformes, haja visto que ocorre aumento nas curvas entre os eletrodos Anodo (a) e Cátodo. Os pontos de pressão negativa podem ocasionar o surgimento de bolhas de ar, enquanto o excesso de pressão positiva pode agir de duas formas: colaborando intensivamente para melhorar o contato entre o efluente e os eletrodos ou pode agir prejudicialmente causando danos internos nesses pontos. Os materiais titânio e aço inoxidável, além de serem comercialmente disponíveis, foram escolhidos para compor o reator por serem materiais de elevada resistência mecânica e fácil conformação, podendo minimizar estes efeitos.

Figura 19: Resultado da distribuição de velocidade do fluído (água)

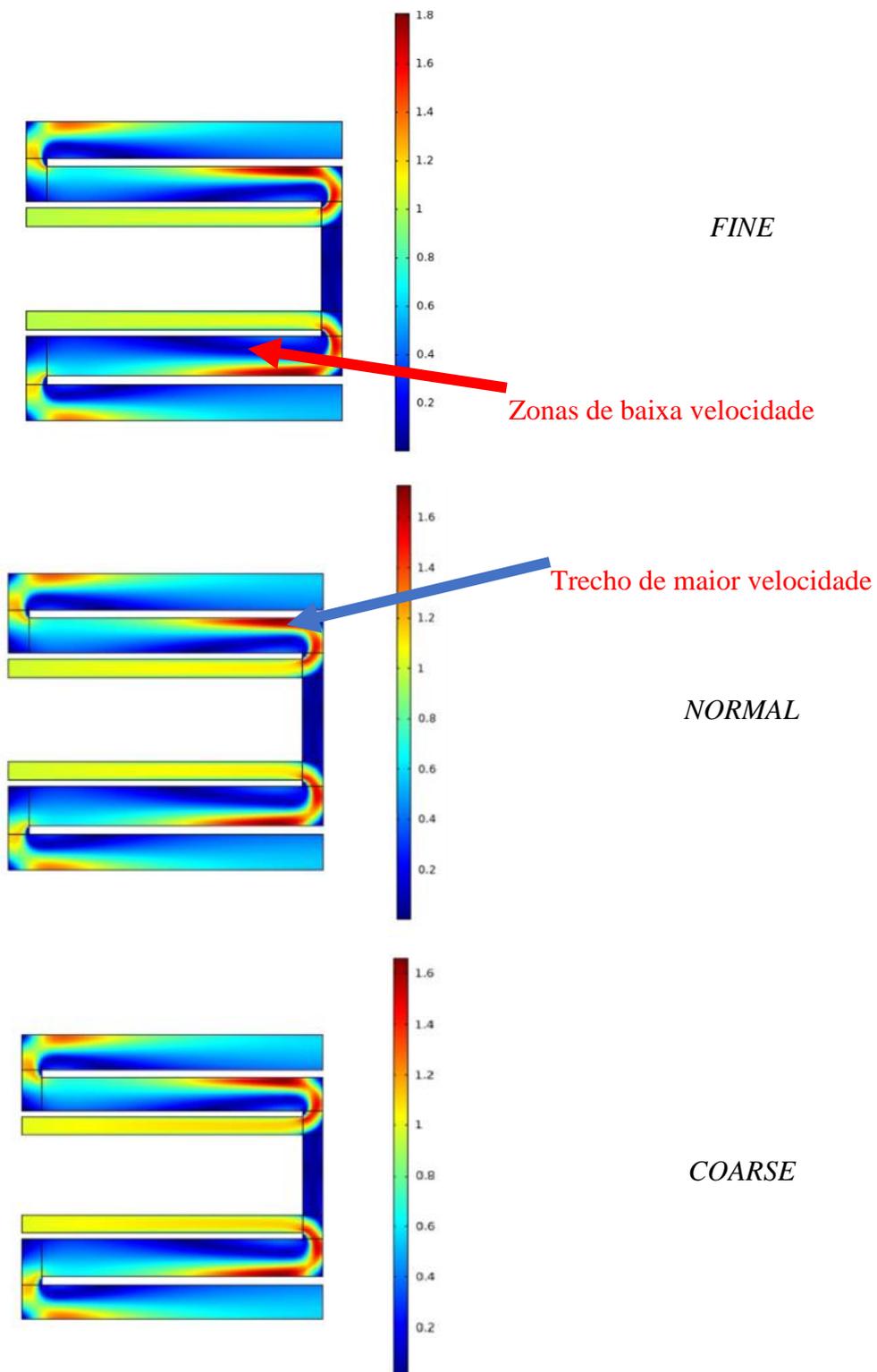


Figura 20: Resultados da distribuição de pressão do fluido (água).

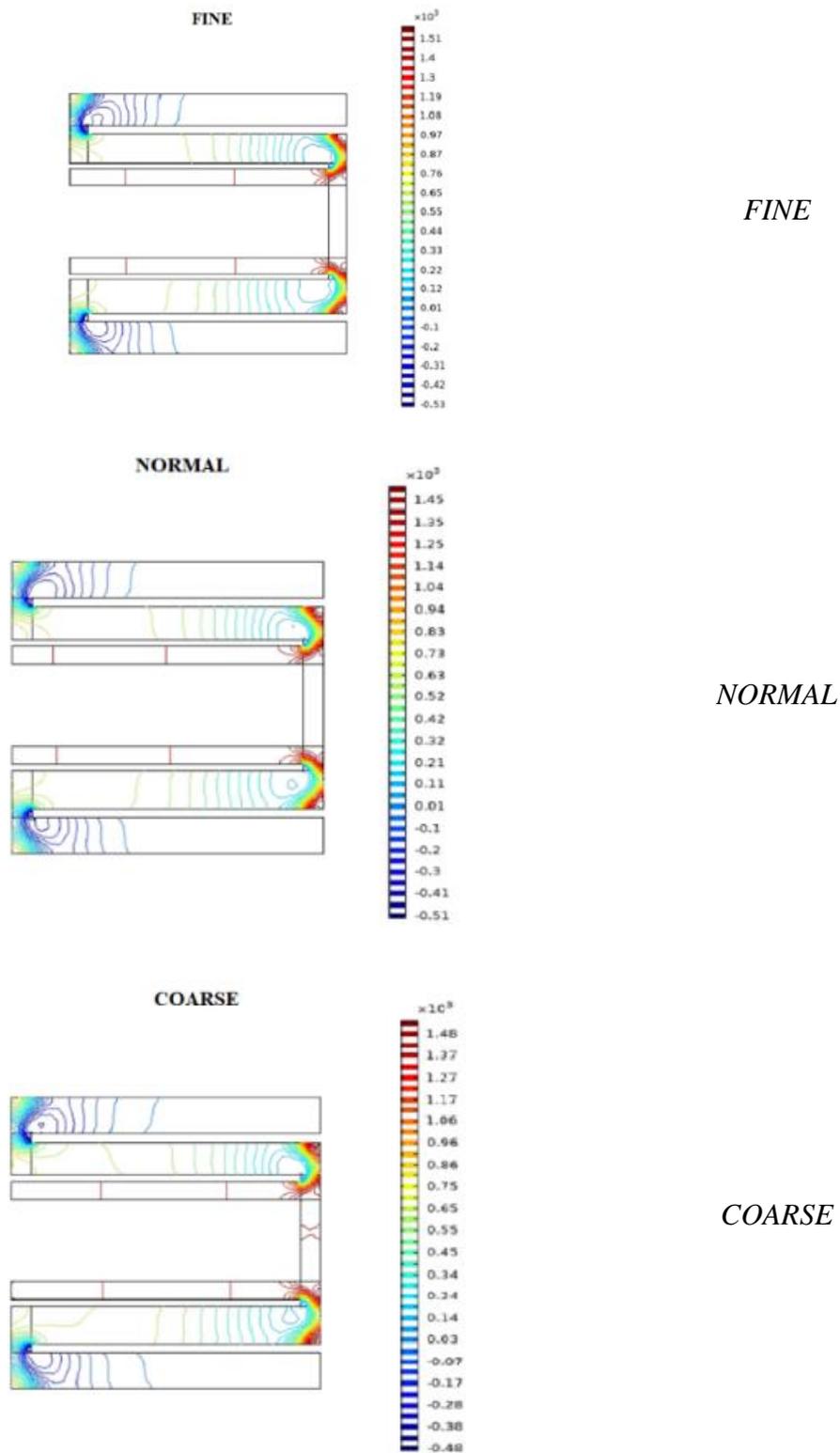


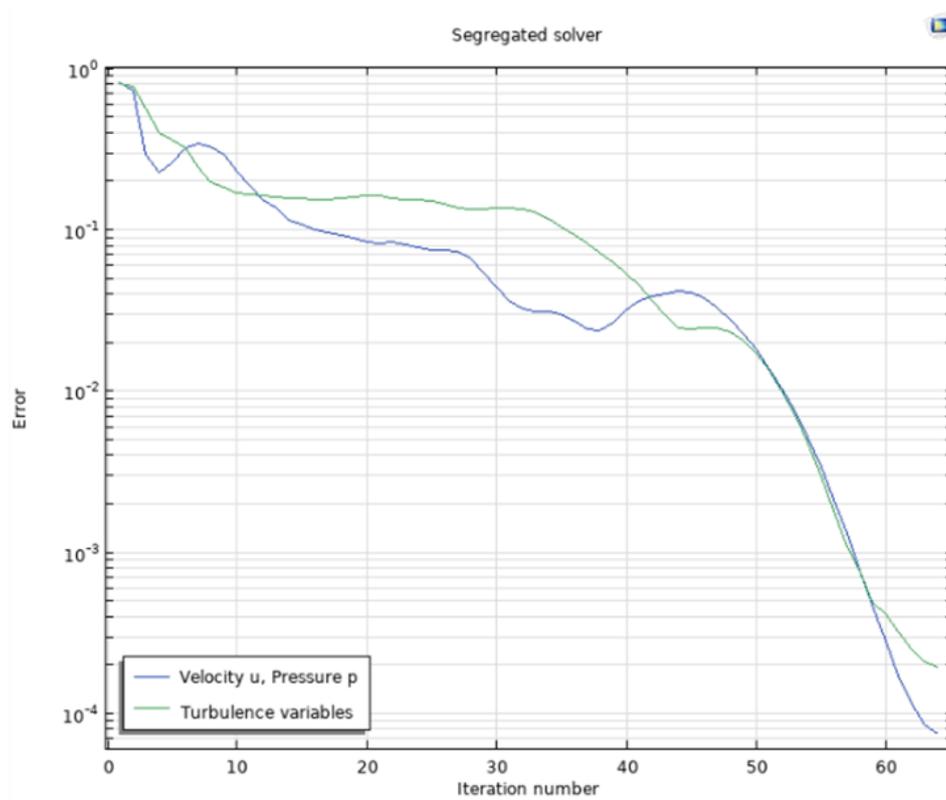
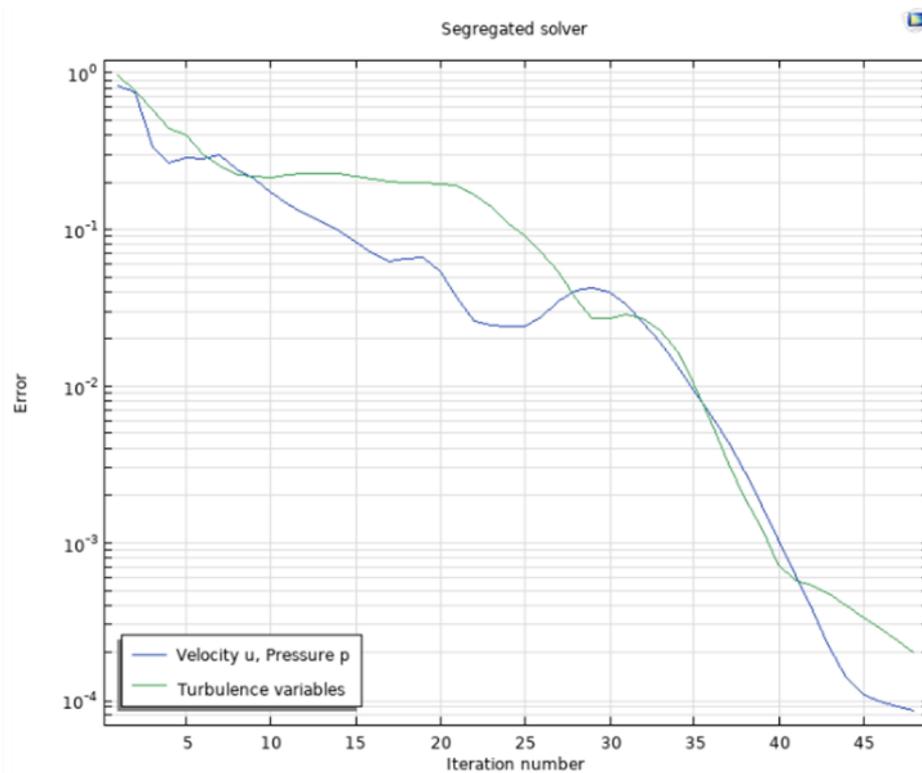
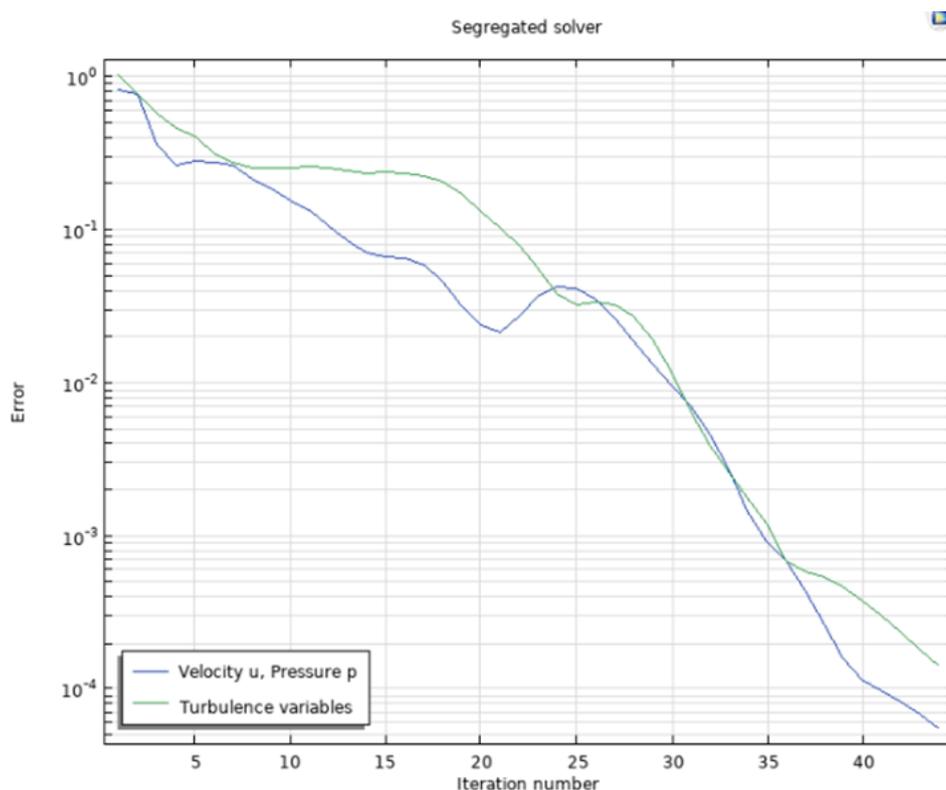
Figura 21: Resultado dos gráficos de convergência para malha *FINE*.Figura 22: Resultado dos gráficos de convergência para malha *NORMAL*.

Figura 23: Resultado dos gráficos de convergência para malha *COARSE*.Tabela 4: resultado da simulação, onde: V_o = Velocidade inicial, V_f = velocidade final, P_o = pressão inicial, P_f = pressão saída.

| MALHA | V_o (m/s) | V_f (m/s) | P_o (x10³ Pa) | P_f (x10³ Pa) |
|---------------|-------------------------------|-------------------------------|--|--|
| <i>Fine</i> | 1 | 0,6 | 1,51 | 0,01 |
| <i>Normal</i> | 1 | 0,6 | 1,45 | 0,01 |
| <i>Coarse</i> | 1 | 0,6 | 1,48 | 0,03 |

Os gráficos de convergência (Figura 21 a 23), apresentaram os valores de erro a 10^{-4} para velocidade e pressão, enquanto para turbulência os valores ficaram próximos a 10^{-4} . As Malhas com pontos menores tendem a expressar linearidade devido aos baixos valores de interação (*fine*: 60, *normal*: 45, *coarse*: 40).

A partir das equações 6 e 7, obteve-se que a perda de carga do sistema é equivalente a 37,4% e o n° de Reynolds (equação 8) varia de 9970 (entrada do reator), 11964 (saída do reator) até 17946 (trechos de maiores elevações na velocidade); as zonas de baixa velocidade possuem o n° de Reynolds de 907, valor de regime laminar não indicado para reatores eletroquímicos (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). Áreas com

grandes diferenças de velocidade, limitam a transferência de massa, ou seja, concentrações de poluentes localizados em zonas onde a velocidade do fluxo de escoamento é baixa, são transferidos em pequenas parcelas ou impedidos totalmente de se locomoverem para zonas de velocidades altas (GOTMAR; FORNSTEDT; GUIOCHON, 1999).

Partindo de simulação hidráulica preliminar nas condições de regime estacionário, temperatura 20 °C, Pressão de referência 1 atm, modelo de turbulência K - ϵ /Turbulento, foram identificados pontos a serem melhorados na geometria/estrutura do reator, destacando-se entre eles:

(1) Zonas de velocidade abaixo de 60% da velocidade de entrada; (2) alto aproveitamento da lâmpada (área irradiada) e (3) baixo valor de velocidade de entrada

1- Zonas de velocidade abaixo de 60% da velocidade de entrada

Zonas de baixas velocidades apresentam um baixo n° de Reynolds, além de limitar a transferência de massa dos poluentes no contato com as paredes dos eletrodos.

2- Aproveitamento da lâmpada

Foi verificado que utilizar o aproveitamento máximo da lâmpada (parte superior do bulbo) aumentou o número de zonas de baixa velocidade, e devido ao baixo rendimento da Fotólise, a descomplexação de metais dos efluentes *versus* o consumo energético do reator pode acarretar menor viabilidade econômica.

3- Valor de velocidade de entrada

O valor de velocidade de entrada não foi suficiente para suprir o reator por completo (sem deixar zonas de baixa velocidade). Priorizar o tempo de contato nos casos em que há excesso de compostos organometálicos mostra-se necessário em situações que haja moléculas orgânicas alvo, pois permite que a molécula possa ser oxidada em vários estágios (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). No caso desse estudo em particular que visa a redução química de metais, priorizar o tempo de contato decorre apenas em maior gasto energético, uma vez que os metais livres são reduzidos no primeiro contato com o catodo (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997) e a zona de oxidação, havendo a presença de orgânicos, é amplamente maior, já que a reação acontece em dois estágios diferentes nos Anodos.

Após as considerações listadas acima, foi realizado um trabalho de redimensionamento no reator partindo de dois novos modelos: Modelo 2 (Figura 24), Modelo 3 (Figura 25). Para criação dos novos modelos foram mantidos o projeto do reator e a capacidade de tratamento (volume).

O modelo 2 foi redimensionado para minimizar os problemas listados anteriormente, já o modelo 3 (que possui o mesmo design do 2, porém com uma redução no tamanho do catodo e anodo de 3,34%), foi concebido para minimizar as possíveis consequências do aumento da pressão e da velocidade em uma única região.

Figura 24: Modelo 2, onde é ampliado o comprimento e reduzido o diâmetro do reator, está alteração se dá necessária para conservar o mesmo volume de efluente que será tratado.

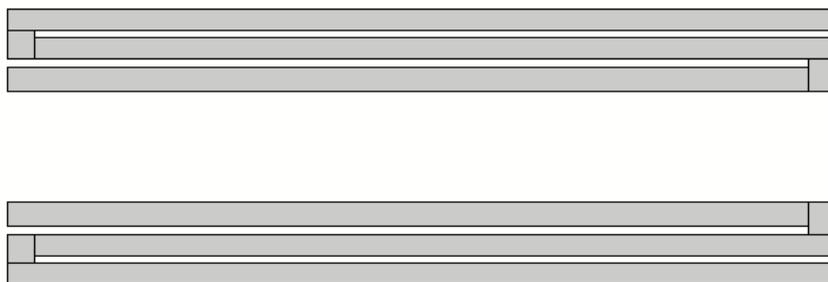
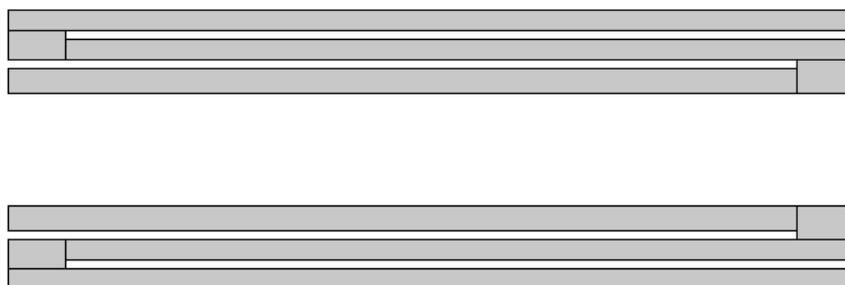


Figura 25: Modelo 3, onde são levadas as mesmas considerações apresentadas ao modelo 2, porém há redução no tamanho dos eletrodos.



Com intuito comparativo, os modelos foram submetidos a teste realizado nas condições de contorno descritos no item 5.3.1, velocidade de entrada 1,0 m/s e Pressão 150 PSI. Os modelos apresentaram os resultados velocidade (entrada, saída), Pressão

(entrada, saída), Perda de Carga e Reynolds (Valor médio entre entrada e saída listados na tabela 5 e Figuras 26, 27 e 28 (para o modelo 2) e Figuras 29, 30 e 31 (para o modelo 3)).

Tabela 5: resultados dos testes com os modelos 2 e 3, correspondentes às Figuras 26-28 (modelo 2) e 29-31 (modelo 3), onde: V_0 = velocidade inicial, V_f = velocidade final, P_0 = Pressão inicial, P_f = pressão final, Δh = perda de carga, Re_0 = n° de Reynolds entrada, Re_f = n° de Reynolds saída.

| Modelo | Pontos da malha | V_0 (m/s) | V_f (m/s) | P_0 (10^3 Pa) | P_f (10^3 Pa) | Δh (%) | Re_0 | Re_f | Esforço computacional (s) |
|--------|-----------------|-------------|-------------|--------------------|--------------------|----------------|--------|--------|---------------------------|
| 2 | 13500 | 1,0 | 1,3 | 2,24 | - 0,25 | 0 | 9970 | 12961 | 2 |
| 3 | 13372 | 1,0 | 1,3 | 2,32 | - 0,26 | 0 | 9970 | 12961 | 2 |

Figura 26: Representação da Velocidade modelo 2.

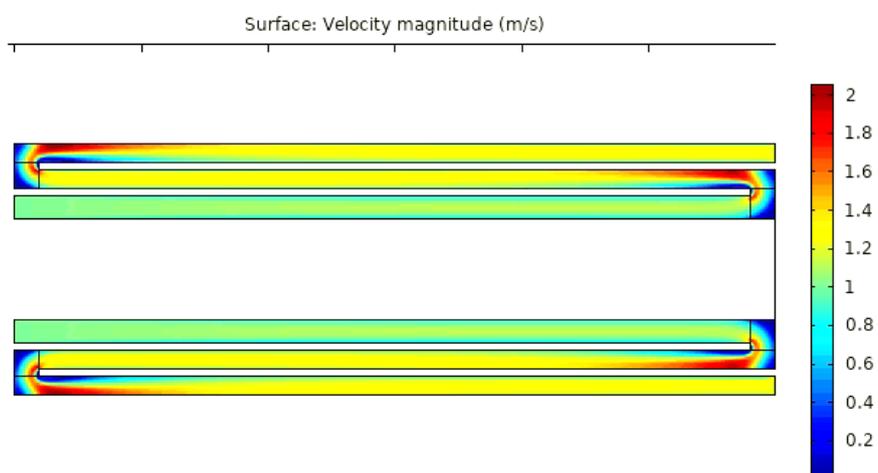


Figura 27: Representação da distribuição de pressão modelo 2.

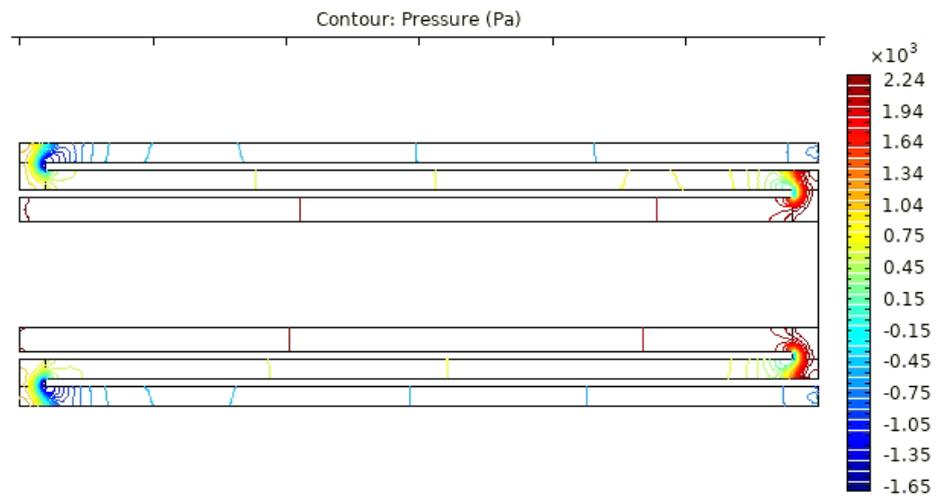


Figura 28: Resultado convergência modelo 2.

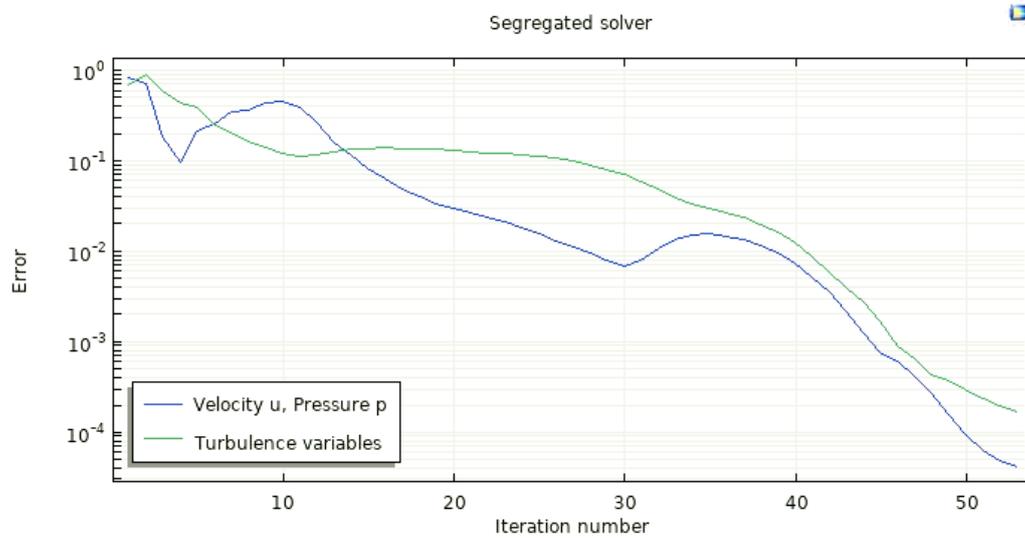


Figura 29: Representação da distribuição da velocidade modelo 3.

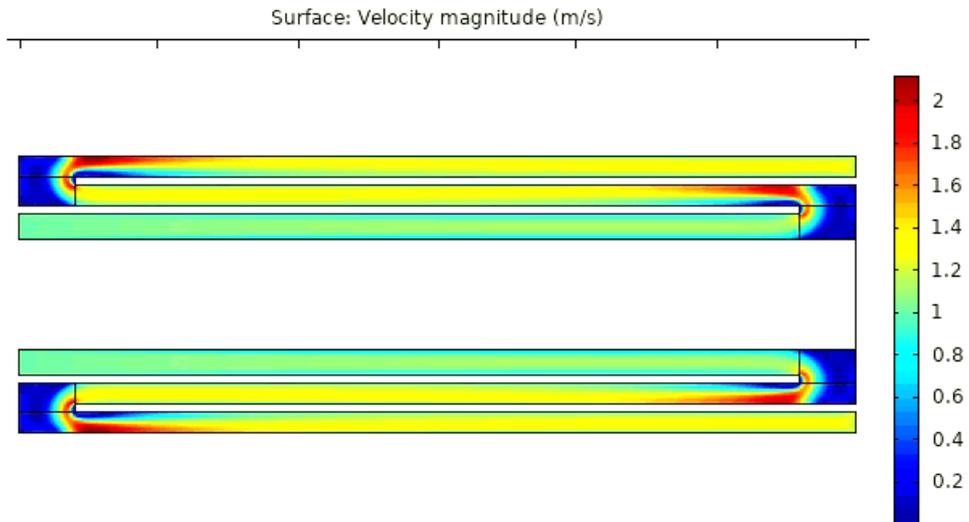


Figura 30: Representação da distribuição de pressão modelo 3.

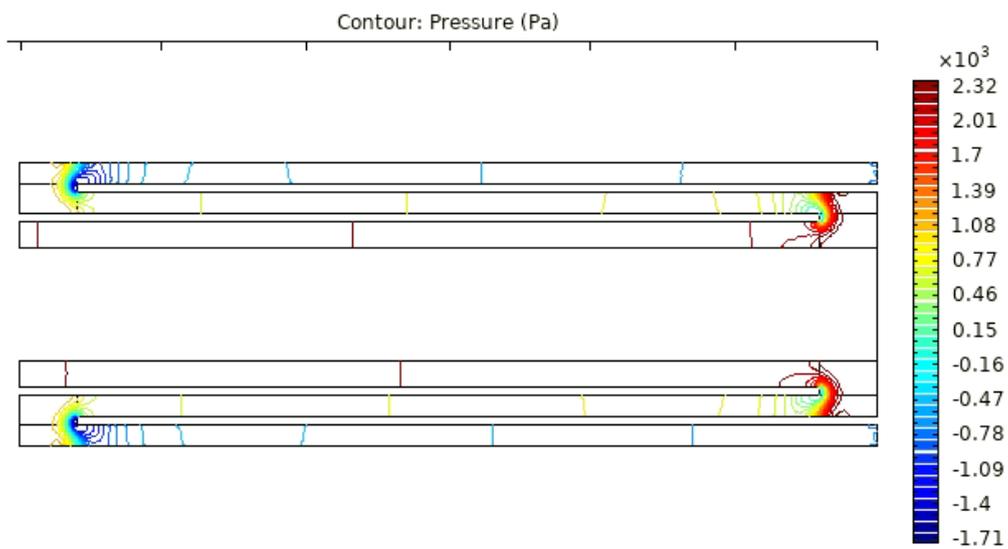
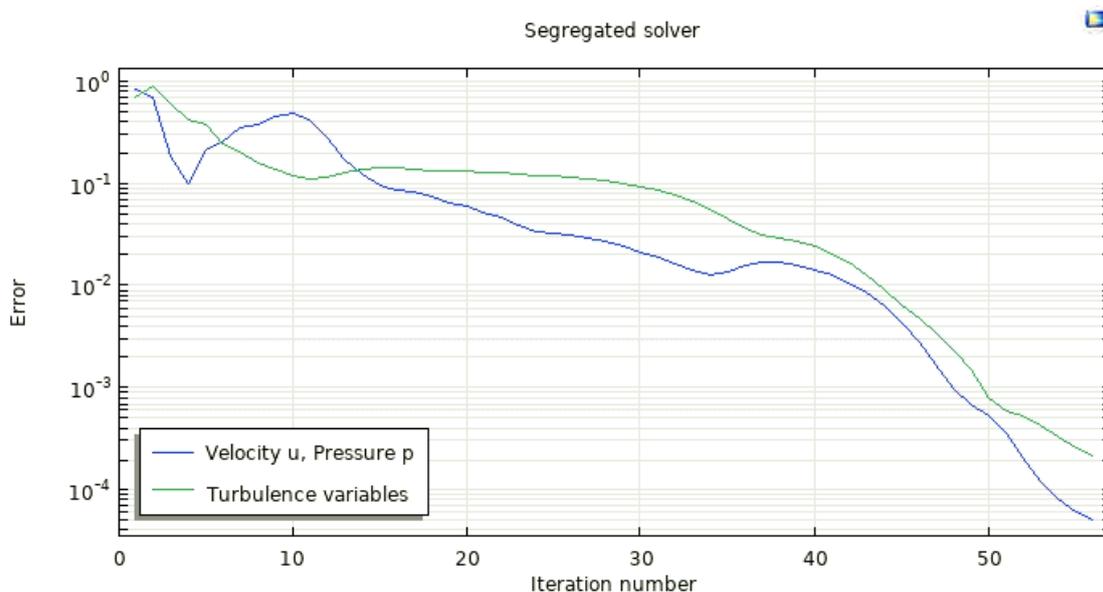


Figura 31: Resultado convergência modelo 3.



Os modelos 2 e 3 mostraram resultados muito próximos entre si, pois ambos minimizaram a perda de carga a zero e foi obtido um ganho de velocidade final de aproximadamente 30%. O comportamento do modelo 2 corrigiu em grande parte os pontos que geraram zonas de baixa velocidade. O modelo 3, embora mostre resultados satisfatórios para Reynolds e perda de carga, apresentou um número elevado de pontos de zonas de baixa velocidade em comparação ao modelo 2.

Os estudos dos modelos foram realizados no formato 2D, e comparando com trabalhos mais recentes realizados em 3D (TEDESCO e MORAES, 2021) o número de pontos na malha deste trabalho (modelo 2:13500, modelo 3: 13372) podem ser considerados baixos. O software menciona que modelos não definidos em 3D, possuem malha com baixo número de pontos e está deficiência dificulta o software de encontrar um ponto de convergência. Também é mencionado que a simulação desses modelos deve ser direcionada a malhas grossas por não haver significativas mudanças nos resultados (COMSOL MULTIPHYSICS 2013).

Devido aos fatores mencionados no parágrafo anterior, o modelo 2 foi submetido a quatro testes de independência da malha, nomeados Testes 1, 2, 3 e 4, nos quais variou-se a característica da malha entre: *coarse*, *normal*, *fine* e *finer*, velocidades de entrada 2,0 (m/s), 1,8 (m/s), 1,4 (m/s), 1,0 (m/s) e pressões de entrada 150 PSI, 135 PSI, 105 PSI e 75 PSI. A adoção destes valores visa o emprego de bombas hidráulicas menos potentes,

evitando assim elevado gasto de energia elétrica. Os resultados encontram-se apresentados nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Resultados do teste de independência de malhas para velocidade do modelo 2.

| Teste | Velocidade (m/s) | Malhas | Pontos da malha | Entrada (m/s) | Saída (m/s) | Média (m/s) | Esforço computacional (s) |
|----------|------------------|---------------|-----------------|---------------|-------------|-------------|---------------------------|
| 1 | 2,0 | <i>Coarse</i> | 9628 | 2,0 | 2,5 | 2,25 | 3 |
| | 2,0 | <i>Normal</i> | 13500 | 2,0 | 2,5 | 2,25 | 2 |
| | 2,0 | <i>Fine</i> | 38518 | 2,0 | 2,6 | 2,3 | 6 |
| | 2,0 | <i>Finer</i> | 106522 | 2,0 | 2,6 | 2,3 | 3 |
| 2 | 1,8 | <i>Coarse</i> | 9628 | 1,8 | 2,2 | 2,0 | 3 |
| | 1,8 | <i>Normal</i> | 13500 | 1,8 | 2,2 | 2,0 | 2 |
| | 1,8 | <i>Fine</i> | 38518 | 1,8 | 2,3 | 2,05 | 3 |
| | 1,8 | <i>Finer</i> | 106522 | 1,8 | 2,3 | 2,05 | 2 |
| 3 | 1,4 | <i>Coarse</i> | 9628 | 1,4 | 1,8 | 1,6 | 2 |
| | 1,4 | <i>Normal</i> | 13500 | 1,4 | 1,8 | 1,6 | 2 |
| | 1,4 | <i>Fine</i> | 38518 | 1,4 | 1,8 | 1,6 | 2 |
| | 1,4 | <i>Finer</i> | 106522 | 1,4 | 1,8 | 1,6 | 1 |
| 4 | 1,0 | <i>Coarse</i> | 9628 | 1,0 | 1,3 | 1,15 | 2 |
| | 1,0 | <i>Normal</i> | 13500 | 1,0 | 1,3 | 1,15 | 2 |
| | 1,0 | <i>Fine</i> | 38518 | 1,0 | 1,3 | 1,15 | 2 |
| | 1,0 | <i>Finer</i> | 106522 | 1,0 | 1,5 | 1,25 | 3 |

Tabela 7: Resultado teste de independência de malhas para Pressão do modelo 2.

| Teste | Pressão (PSI) | Malhas | Pontos da malha | Entrada (Pa x,10 ³) | Saída (Pa x,10 ³) | Média (Pa x,10 ³) | Esforço computacional (s) |
|----------|---------------|---------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1 | 150 | <i>Coarse</i> | 9628 | 8,82 | -073 | 4,05 | 3 |
| | | <i>Normal</i> | 13500 | 8,64 | -1,04 | 3,80 | 2 |
| | | <i>Fine</i> | 38518 | 8,27 | -2,48 | 2,90 | 6 |
| | | <i>Finer</i> | 106522 | 8,20 | -0,67 | 3,80 | 3 |
| 2 | 135 | <i>Coarse</i> | 9628 | 7,20 | -0,54 | 3,33 | 3 |
| | | <i>Normal</i> | 13500 | 7,05 | -0,79 | 3,13 | 2 |
| | | <i>Fine</i> | 38518 | 6,57 | -2,56 | 2,00 | 3 |
| | | <i>Finer</i> | 106522 | 6,4 | -0,37 | 1,35 | 2 |
| 3 | 105 | <i>Coarse</i> | 9628 | 4,44 | -0,83 | 1,81 | 2 |

| | | | | | | | |
|----------|----|---------------|--------|------|-------|------|---|
| | | <i>Normal</i> | 13500 | 4,33 | -0,99 | 1,67 | 2 |
| | | <i>Fine</i> | 38518 | 4,23 | -1,19 | 1,52 | 2 |
| | | <i>Finer</i> | 106522 | 4,22 | -1,83 | 1,20 | 1 |
| 4 | 75 | <i>Coarse</i> | 9628 | 2,30 | -0,70 | 0,80 | 2 |
| | | <i>Normal</i> | 13500 | 2,24 | -0,75 | 0,75 | 2 |
| | | <i>Fine</i> | 38518 | 2,17 | -0,84 | 0,67 | 2 |
| | | <i>Finer</i> | 106522 | 2,16 | -0,59 | 0,79 | 3 |

Analisando os resultados dos testes 1 a 4 individualmente mostrados na tabela 6 (resultados de velocidade), observa-se que o modelo apresentou diferenças não significativas (i.e. < 7,0%) entre os resultados das simulações, tanto para as velocidades de entrada quanto as respectivas velocidades de saídas e pressões de entrada e pressões de saída à que foi sujeito; o teste de independência indicou as seguintes diferenças no tempo de acordo com o uso das malhas:

O Teste 1: a simulação apresentou um esforço computacional maior entre o uso da malha *FINER* e *COARSE* para *FINE* resultando em 3 segundos de acréscimo e um esforço computacional menor (1 segundo) das malhas *FINER* e *COARSE* para a malha *NORMAL*.

O Teste 2: a simulação ocorreu com diferença de redução de 1 segundo entre o uso das malhas *COARSE* e *FINE* para o uso das malhas *NORMAL* e *FINER*.

O Teste 3: a simulação apresentou apenas a diferença de 1 segundo no uso das malhas *COARSE*, *NORMAL* e *FINE* para o uso da malha *FINER*.

O Teste 4: a simulação apresentou apenas a diferença de 1 segundo de acréscimo no uso das malhas *COARSE*, *NORMAL* e *FINE* para o uso da malha *FINER*.

A diferença entre os tempos de simulação não justifica a escolha de uma malha em detrimento de outra.

Na tabela 7 (resultados de pressão), os resultados dos testes 1, 3 e 4 apresentaram baixas variações (< 7%) para os resultados de entrada, enquanto o teste 2 apresentou a variação de 11%. A malha *fine* apresentou valores exaltados nos testes 1, 2 e 3 para a pressão de saída, tal dispersão pode ser explicada, pois devido à escassez de pontos o modelo foi sujeito a perdas de resultados em valores mais altos de pressão de entrada (150 PSI e 135 PSI) (COMSOL MULTIPHYSICS,2013).

Partindo dos modelos de reatores referência onde o comprimento dos reatores varia: Aquafine TrojanUVLogic (PURE AQUA, 2021a) 24 polegadas (61 cm) até 36 polegadas (91,5 cm), Aquafine SCD H Series (PURE AQUA, 2021b) 24 polegadas (61cm) até 990 polegadas (2515 cm) e Aquafine LS HX Series (PURE AQUA, 2021c) 23 polegadas até (4646 cm) constata-se que o menor comprimento é de 61 cm devido ao modelo de reator apresentado ser duplo em serie (possui dois anodos), pode-se trabalhar com aproximadamente metade do valor de comprimento (30 cm), somando o comprimento de ambos os anodos obtém-se a 60 cm.

A partir do valor de comprimento 30 cm e descontando-se os valores de espaçamento, tem-se o tamanho do catodo igual a 29 cm, de acordo com equação 10 (desconsiderando a rugosidade do material Aço inoxidável sinterizado), obtém-se uma área catódica corresponde a 2186 cm².

A partir do estudo de Dutra, Rocha e Pombo (2008), que apresentaram valores de recuperação de 99% de cobre utilizando cátodos de Aço inoxidável (74 cm²) e 99% de oxidação de cianetos usando anodos de titânio (88 cm²) em densidade de corrente de 9,4 mA/cm⁻² (Equação 14), pode-se realizar uma estimativa da corrente necessária a partir do cálculo da área catódica para chegar a resultados de eficiência similares aos alcançados pelos autores.

Em caso de dimensionamento de reator real, poderiam ser utilizados 4 comprimentos (inspirados nos reatores comerciais Aquafine TrojanUVLogic (PURE AQUA, 2021a), Aquafine SCD H Series (PURE AQUA, 2021b) e Aquafine LS HX Series (PURE AQUA, 2021c)) mantendo-se o diâmetro do modelo 2.

A tabela 8 apresenta os valores de área catódica mínima necessária e volume (Equação 13).

Tabela 8: Resultados do dimensionamento do reator. Onde: Co: Corrente, Vol: Volume, Ac: Área catódica.

| Comprimento (cm) | i (A) | Vol. (L) | Ac (cm²) |
|-------------------------|--------------|-----------------|----------------------------|
| 30 | 20 | 3,7 | 2186 |
| 45 | 31 | 5,5 | 3318 |
| 60 | 42 | 7,4 | 4448 |
| 90 | 63 | 11,1 | 6710 |

6 Considerações

Embora o objetivo inicial deste trabalho tenha sido criar um reator fotoeletroquímico combinado com eletrodiálise que utiliza catodos de superfícies porosas (3D) e anodos nanoestruturados para a recuperação de metais com alto valor agregado, devido à escassez de recursos financeiros para aquisição de ferramentas específicas para simulações com superfícies porosas (*Porous Media Flow Module COMSOL MULTIPHYSICS*) e reações de eletrodeposição (*Electrodeposition Module COMSOL MULTIPHYSICS*). Não foram apresentadas simulações referentes à recuperação de metais pela eletrodeposição, coeficientes de atritos dos materiais nem alterações ou restrições nos trajetos do fluido dentro do reator provocados pelas superfícies dos eletrodos ou uso de membranas.

Entretanto, o reator apresenta as seguintes vantagens:

- 1 - modelo pioneiro de reator fotoeletroquímico com membranas voltado ao processo de redução química de complexos metálicos em solução;
- 2 - reator compacto e flexível quanto à operação, pois pode proporcionar, além da redução química, a oxidação de compostos orgânicos e desinfecção de efluentes.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão de trabalhos futuros, são deixados as seguintes observações:

- Realizar as simulações em CFD utilizando o módulo do *software COMSOL MULTIPHYSICS Porous Media Flow Module*, com o intuito de verificar o comportamento do fluido com materiais de superfície porosa.
- Realizar as simulações em CFD utilizando o módulo do *software COMSOL MULTIPHYSICS Electrodeposition Module*, para verificar as zonas de deposição de metais, com intuito de conhecer o momento correto para a coleta do material depositado, assim prevenindo entupimento e perda de eficiência.
- Realizar testes com o efluente real e realizar análise de toxicidade, visando verificar necessidade de processos subsequentes para a desinfecção do efluente.
Construir o reator em escala real com foco na validação.

8 Conclusões

A partir da simulação dos modelos 1, 2 e 3, obteve-se as seguintes conclusões:

- Modelo 1 (projeto inicial de referência): embora tenha sido um projeto promissor, a simulação mostrou resultados de velocidades que inviabilizaram o regime de escoamento turbulento do reator (desejável), resultando também em um número elevado de zonas de baixa velocidade. Adicionalmente, apresentou regiões onde a diferença de velocidade influenciaria na limitação de transferência de massa, dificultando o contato dentre os poluentes e os eletrodos e, conseqüentemente, os processos de oxidação ou redução.
- Modelo 2 (modelo que utiliza do mesmo *design* do modelo 1 mas com maior comprimento e com menor diâmetro): mostrou-se o modelo mais adequado, pois a simulação apresentou valores de Reynolds maiores que 1500 com uma constância maior.
- Modelo 3 (possui o mesmo *design* do modelo 2, porém os eletrodos foram reduzidos em 3,34% de seu comprimento): embora muito similar ao modelo nº 2, não houve linearidade entre espessura e/ou comprimento dos eletrodos com a redução das altas velocidades e pressões localizadas nas restrições do fluxo hidráulico; era esperado redução da elevação brusca dos valores de velocidade e pressão nos pontos de curva, porém tal efeito não foi constatado.

Ambos os modelos 2 e 3 são compactos e operam da mesma forma, havendo uma única distinção entre os dois: a redução do comprimento em 3,34% dos eletrodos internamente no modelo 2.

Assim, o modelo 2 é o modelo recomendado para possível construção em escala real utilizando-se o diâmetro simulado para este modelo e com possíveis comprimentos de 30, 45, 60 e 90 cm, seguindo as dimensões dos comprimentos dos reatores comerciais, projetado para operar com densidade de corrente de $9,4 \text{ mA/cm}^2$, posicionado verticalmente.

9 Referências Bibliográficas

BENOTTI, M.J., STANFORD, B. D., WERT, E. C., & SNYDER, S. A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. **Water research**, v. 43, n. 6, p. 1513-1522, 2009.

BENVENUTI, Tatiane et al. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 129, p. 106-112, 2014.

BOYJOO, Yash; ANG, Ming; PAREEK, Vishnu. CFD simulation of a pilot scale slurry photocatalytic reactor and design of multiple-lamp reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 111, p. 266-277, 2014.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução nº. 307, de 05 de julho de 2002. 2002.

BRUNETTI, Franco. **Mecânica dos fluidos**. 2. ed. rev. São Paulo, SP: Prentice-Hall, 2008. 431 p.

CAVACO, Sofia A. et al. Removal of chromium from electroplating industry effluents by ion exchange resins. **Journal of hazardous materials**, v. 144, n. 3, p. 634-638, 2007.

CAVICCHIOLI, Andrea; GUTZ, Ivano Gebhardt Rolf. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CHAPLIN, Brian P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1182-1203, 2014.

CHEN, Xiaolong; HUANG, Guolong; WANG, Jiade. Electrochemical reduction/oxidation in the treatment of heavy metal wastewater. **Journal of Metallurgical Engineering (ME)**, v. 2, n. 4, 2013.

CHEN, Yutong et al. Photoelectrocatalytic oxidation of metal-EDTA and recovery of metals by electrodeposition with a rotating cathode. **Chemical Engineering Journal**, v. 324, p. 74-82, 2017.

CHIOU, Chwei-Huann; WU, Cheng-Ying; JUANG, Ruey-Shin. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 2, p. 322-329, 2008.

CHITPONG, Nithinart; HUSSON, Scott M. High-capacity, nanofiber-based ion-exchange membranes for the selective recovery of heavy metals from impaired waters. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 94-103, 2017.

COMSOL MULTIPHYSICS. **User Guide Version 4.4**. COMSOL Multiphysics, Stockholm, Sweden, 2013.

DAMODAR, Rahul A.; YOU, Sheng-Jie. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 1, p. 44-49, 2010.

DJOUANI, Razika; KAMALI, Ali Reza. Preparation of photoactive graphene oxide-Cu₂O/Cu nanostructures by the electrochemical treatment of CuNi leaching solutions using graphite electrodes. **Diamond and Related Materials**, v. 109, p. 108088, 2020.

DUBIELLA-JACKOWSKA, Aleksandra et al. Platinum group elements in the environment: emissions and exposure. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology v. 199**, p. 1-25, 2008.

DUTRA, A. J. B.; ROCHA, G. P.; POMBO, F. R. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 648-655, 2008.

FERRAZ, E. R. A. et al. Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. **Journal of Environmental Management**, v. 124, p. 108-114, 2013.

GANIYU, Soliu O. et al. Use of sub-stoichiometric titanium oxide as a ceramic electrode in anodic oxidation and electro-Fenton degradation of the beta-blocker propranolol: degradation kinetics and mineralization pathway. **Electrochimica Acta**, v. 242, p. 344-354, 2017.

GAO, Yixian et al. Simultaneous silver recovery and cyanide removal from electroplating wastewater by pulse current electrolysis using static cylinder electrodes. **Industrial &**

Engineering Chemistry Research, v. 52, n. 17, p. 5871-5879, 2013.

GOTMAR, Gustaf; FORNSTEDT, Torgny; GUIOCHON, Georges. Peak tailing and mass transfer kinetics in linear chromatography: Dependence on the column length and the linear velocity of the mobile phase. **Journal of Chromatography A**, v. 831, n. 1, p. 17-35, 1999.

GRAEDEL, T. E.; GUNN, Gus; ESPINOZA, L. Tercero. Metal resources, use and criticality. **Critical metals handbook**, v. 1, 2014.

HACKBARTH, Fabíola V. et al. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewaters using marine macroalga *Pelvetia canaliculata* as natural electron donor. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 477-489, 2016.

HAMMAMI, S., BELLAHAL, N., OTURAN, N., OTURAN, M. A., & DACHRAOUI, M. (2008). Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. **Chemosphere**, v. 73, n. 5, p. 678-684, 2008.

JADHAV, Dipak A.; RAY, Sreemoyee Ghosh; GHANGREKAR, Makarand M. Third generation in bio-electrochemical system research—A systematic review on mechanisms for recovery of valuable by-products from wastewater. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1022-1031, 2017.

JENNY, R. M., SIMMONS III, O. D., SHALATOV, M., & DUCOSTE, J. J. (2014). Modeling a continuous flow ultraviolet Light Emitting Diode reactor using computational fluid dynamics. **Chemical Engineering Science**, v. 116, 524-535.

JUANG, Ruey-Shin; WANG, Shiow-Wen. Electrolytic recovery of binary metals and EDTA from strong complexed solutions. **Water Research**, v. 34, n. 12, p. 3179-3185, 2000.

KHAN, Azmat Ali; TAHIR, Muhammad. Recent advancements in engineering approach towards design of photo-reactors for selective photocatalytic CO₂ reduction to renewable fuels. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 29, p. 205-239, 2019.

KOWALSKA, Ewa; RAU, Sven. Photoreactors for wastewater treatment: A review. **Recent patents on engineering**, v. 4, n. 3, p. 242-266, 2010.

KUMAR, Rajender et al. Sorption of heavy metals from electroplating effluent using

immobilized biomass *Trichoderma viride* in a continuous packed-bed column. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 8, p. 1133-1139, 2011.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical engineering journal**, v. 118, n. 1-2, p. 83-98, 2006.

LEBLEBICI, M. Enis; STEFANIDIS, Georgios D.; VAN GERVEN, Tom. Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 97, p. 106-111, 2015.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical reaction engineering**. 2. ed. New York, NY: John Wiley & Sons, 1972., 578p.

LI, P. P. et al. Copper and Nickel Recovery from Electroplating Sludge by the Process of Acid-leaching and Electro-depositing. **International Journal of Environmental Research**, v. 5, n. 3, p. 797-804, 2011.

LIU, Hongbo; ZHU, Mengling; GAO, Saisai. Application of three tailing-based composites in treating comprehensive electroplating wastewater. **Water science and technology**, v. 70, n. 1, p. 47-54, 2014.

LIU, Qing et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO₂ photocatalyst. **Huan jing ke xue Huanjing kexue**, v. 36, n. 6, p. 2138-2146, 2015.

LOWENHEIM, Frederick A.; DAVIS, Jack. Modern electroplating. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 121, n. 12, p. 397C, 1974.

LUO, Sheng et al. Fabrication uniform hollow Bi₂S₃ nanospheres via Kirkendall effect for photocatalytic reduction of Cr (VI) in electroplating industry wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 253-262, 2017.

MAO, Ran et al. Photoelectrocatalytic degradation of Ag-cyanide complexes and synchronous recovery of metallic Ag driven by TiO₂ nanorods array photoanode combined with titanium cathode. **Chemosphere**, v. 242, p. 125156, 2020.

MARDER, Luciano; BERNARDES, Andréa Moura; FERREIRA, Jane Zoppas. Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis

- system. **Separation and Purification Technology**, v. 37, n. 3, p. 247-255, 2004.
- MATILAINEN, Anu; VEPSÄLÄINEN, Mikko; SILLANPÄÄ, Mika. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in colloid and interface science**, v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010.
- MENG, Xiangchao; ZHANG, Zisheng; LI, Xingang. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: a review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 83-101, 2015.
- MENG, Yaobin et al. Treatment of polluted river water with a photocatalytic slurry reactor using low-pressure mercury lamps coupled with a membrane. **Desalination**, v. 181, n. 1-3, p. 121-133, 2005.
- MIKLOS, D. B., REMY, C., JEKEL, M., LINDEN, K. G., DREWES, J. E., & HUBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.
- Mohagheghian, A., Ayagh, K., Godini, K., & Shirzad-Siboni, M. Photocatalytic reduction of Cr (VI) from synthetic, real drinking waters and electroplating wastewater by synthesized amino-functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-WO}_3$ nanoparticles by visible light. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 169-183, 2018.
- MORAES, Peterson Bueno; BERTAZZOLI, Rodnei. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor. **Chemosphere**, v. 58, n. 1, p. 41-46, 2005.
- NAGARALE, R. K.; GOHIL, G. S.; SHAHI, Vinod K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 119, n. 2-3, p. 97-130, 2006.
- NOAH, Norul Fatiha Mohamed; OTHMAN, Norasikin; JUSOH, Norela. Highly selective transport of palladium from electroplating wastewater using emulsion liquid membrane process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 64, p. 134-141, 2016.
- NIKOLOSKI, Aleksandar N.; ANG, Kwang-Loon. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 35, n. 6, p. 369-389, 2014.

OTURAN, Nihal et al. Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: effect of electrode materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, p. 92-97, 2013.

PAN, G., JING, X., DING, X., SHEN, Y., XU, S., & MIAO, W. Synergistic effects of photocatalytic and electrocatalytic oxidation based on a three-dimensional electrode reactor toward degradation of dyes in wastewater. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 809, p. 151749, 2019.

POBLETE, R., OTAL, E., VILCHES, L. F., VALE, J., & FERNÁNDEZ-PEREIRA, C. Photocatalytic degradation of humic acids and landfill leachate using a solid industrial by-product containing TiO₂ and Fe. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, n. 1-2, p. 172-179, 2011.

PORTO, Mariana Borges. **Remoção de níquel de banhos desativados da galvanoplastia por meio de codeposição induzida para formação de ligas metálicas de Ni-W resistentes à corrosão**. 2020. 106 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/351862>. Acesso em: 15 abr. 2021

PURE AQUA. **Aquafine TrojanUVLogic Series**, 2021a. Disponível em: <https://pureaqua.com/aquafine-trojanuvlogic-series/> acesso em: 26/06/2021

PURE AQUA. **Aquafine SCD H Series**, 2021b. Disponível em: <https://pureaqua.com/aquafine-scd-h-series/> acesso em: 26/06/2021

PURE AQUA. **Aquafine LS hx Series**, 2021c. Disponível em: <https://pureaqua.com/aquafine-ls-hx-series/> acesso em: 26/06/2021

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. Fundamentals and application in pollution abatement. In: **Environmental Electrochemistry**. Academic Press San Diego, 1997. p. 127-138.

RAJPUT, Himadri et al. Photoelectrocatalytic treatment of recalcitrant compounds and bleach stage pulp and paper mill effluent using Au-TiO₂ nanotube electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 408, p. 127287, 2021.

RAVINDRA, Khaiwal; BENCS, László; VAN GRIEKEN, René. Platinum group elements in the environment and their health risk. **Science of the total environment**, v.

318, n. 1-3, p. 1-43, 2004.

SCARAZZATO, Tatiana et al. Recovery of Copper and 1, Hydroxyethane 1, 1 Diphosphonic Acid (HEDP) from Cyanide free Electroplating Wastewater by Electrodialysis. In: **EPD Congress 2014**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014. p. 571-578.

SCARAZZATO, Tatiana et al. Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 241-250, 2015.

SCARAZZATO, Tatiana et al. A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 1590-1602, 2017.

SILVA, Angélica Inês Ferreira da; AFONSO, Júlio Carlos; SOBRAL, Luis Gonzaga Santos. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1843-1850, 2008.

SINGH, V.; RAM, C.; KUMAR, A. Physico-chemical characterization of electroplating industrial effluents of Chandigarh and Haryana Region. **J Civil Environ Eng**, v. 6, n. 237, p. 2, 2016.

SOARES, Belisa Lima. **Preparação, caracterização e uso de eletrodos nanoestruturados de TiO₂ dopados com ZnO para aplicações em fotoeletrocatalise**: Preparation, characterization and use of nanostructured TiO₂ electrodes doped with ZnO for photoelectrocatalysis applications. 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) 110 p. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia, Limeira, SP. Disponível em: <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/331965>. Acesso em: 15 abr. 2021.

SONG, Tiehong et al. Research progress on the application of nanometer TiO₂ photoelectrocatalysis technology in wastewater treatment. **Science of Advanced Materials**, v. 11, n. 2, p. 158-165, 2019.

STRATHMANN, Heiner; GRABOWSKI, Andrej; EIGENBERGER, Gerhart. Ion-exchange membranes in the chemical process industry. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 31, p. 10364-10379, 2013.

SUBRAMANIAN, M.; KANNAN, A. Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 9, p. 2727-2740, 2010.

TEDESCO, Gustavo Corte; MORAES, Peterson Bueno. Innovative design of a

continuous flow photoelectrochemical reactor: Hydraulic design, CFD simulation and prototyping. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105917, 2021.

TURGAY, Metin Bilgehan; YAZICIOĞLU, Almıla Güvenç. Numerical simulation of fluid flow and heat transfer in a trapezoidal microchannel with COMSOL multiphysics: a case study. **Numerical Heat Transfer, Part A: Applications**, v. 73, n. 5, p. 332-346, 2018.

TUROLLA, Andrea; BESTETTI, Massimiliano; ANTONELLI, Manuela. Optimization of heterogeneous photoelectrocatalysis on nanotubular TiO₂ electrodes: Reactor configuration and kinetic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 182, p. 171-179, 2018.

VELLANKI, Bhanu Prakash; BATCHELOR, Bill; ABDEL-WAHAB, Ahmed. Advanced reduction processes: a new class of treatment processes. **Environmental Engineering Science**, v. 30, n. 5, p. 264-271, 2013.

WANG, Jiade et al. Decomplexation of electroplating wastewater in a higee electrochemical reactor with rotating mesh-disc electrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 7, p. 5726-5736, 2015.

WANG, Yajun; LI, Xiaozheng. Health risk of platinum group elements from automobile catalysts. **Procedia Engineering**, v. 45, p. 1004-1009, 2012.

WOISETSCHLÄGER, Dieter et al. Electrochemical oxidation of wastewater—opportunities and drawbacks. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 5, p. 1173-1179, 2013.

XU, Yunlan et al. TiO₂/Ti rotating disk photoelectrocatalytic (PEC) reactor: a combination of highly effective thin-film PEC and conventional PEC processes on a single electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 7, p. 2612-2617, 2008.

YANG, Ya-hui et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ into formic acid using WO_{3-x}/TiO₂ film as novel photoanode. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, n. 9, p. 2390-2396, 2016.

YAO, Jiani et al. Graphene-modified graphite paper cathode for the efficient bioelectrochemical removal of chromium. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, p.

126545, 2021.

YATMAZ, H. C.; WALLIS, C.; HOWARTH, C. R. The spinning disc reactor—studies on a novel TiO₂ photocatalytic reactor. **Chemosphere**, v. 42, n. 4, p. 397-403, 2001.

YE, Zhenxiong et al. An integrated process for removal and recovery of Cr (VI) from electroplating wastewater by ion exchange and reduction–precipitation based on a silica-supported pyridine resin. **Journal of Cleaner Production**, v.236, p. 117631, 2019.

YU, Jian et al. Three-dimensional photoelectrocatalytic degradation of the opaque dye acid fuchsin by Pr and Co co-doped TiO₂ particle electrodes. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119744, 2020.

ZENG, Huabin et al. Enhanced photoelectrocatalytic decomplexation of Cu–EDTA and Cu recovery by persulfate activated by UV and cathodic reduction. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 12, p. 6459-6466, 2016.

ZHANG, Minte et al. Use of electroplating sludge in production of fired clay bricks: Characterization and environmental risk evaluation. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 27-36, 2018.

ZHANG, Shici; LU, Xujie. Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. **Chemosphere**, v. 206, p. 777-783, 2018.

ZHAO, Xu et al. Electrochemical removal of haloacetic acids in a three-dimensional electrochemical reactor with Pd-GAC particles as fixed filler and Pd-modified carbon paper as cathode. **Water Research**, v. 51, p. 134-143, 2014.

ZHAO, Xu; GUO, Libao; QU, Jiuhui. Photoelectrocatalytic oxidation of Cu-EDTA complex and electrodeposition recovery of Cu in a continuous tubular photoelectrochemical reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 53-59, 2014.