Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas – ICTE Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA

Thiago Vinicius Ribeiro Soeira

Uso da cavitação hidrodinâmica para degradação do composto melanoidina

Uberaba 2020 Thiago Vinicius Ribeiro Soeira

Uso da cavitação hidrodinâmica para degradação do composto melanoidina

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Uberaba 2020

## Catalogação na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Г

٦

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2020 Orientador: Prof. Dr. Júlio César de Souza Inácio Gonçalves 1. Carbono Orgânico Total. 2. Melanoidina. 3. Venturi. 4. Resíduos líquidos industriais. I. Gonçalves, Júlio César de Souza Inácio. II. Uni - versidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.	S664u	Soeira, Thiago Vinicius Ribeiro Uso da cavitação hidrodinâmica para degradação do composto melanoidina / Thiago Vinicius Ribeiro Soeira 2020. 74 p. : il., graf., tab.
1. Carbono Orgânico Total. 2. Melanoidina. 3. Venturi. 4. Resíduos líquidos industriais. I. Gonçalves, Júlio César de Souza Inácio. II. Uni - versidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.		Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2020 Orientador: Prof. Dr. Júlio César de Souza Inácio Gonçalves
		<ol> <li>Carbono Orgânico Total. 2. Melanoidina. 3. Venturi. 4. Resíduos líquidos industriais. I. Gonçalves, Júlio César de Souza Inácio. II. Uni - versida de Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.</li> </ol>
CDU 532.575:628.16		CDU 532.575:628.16

Leila Aparecida Anastácio - CRB-6/2513

#### THIAGO VINICIUS RIBEIRO SOEIRA

# USO DA CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA PARA DEGRADAÇÃO DO COMPOSTO MELANOIDINA

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 21 de dezembro de 2020.

## **Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves Orientador - UFTM

> Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz Membro Titular - UFTM

Prof. Dr. Cristiano Poleto Membro Titular - UFRGS



Documento assinado eletronicamente por JULIO CESAR DE SOUZA INACIO GONCALVES, Professor do Magistério Superior, em 23/12/2020, às 11:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6°, § 1°, do <u>Decreto n° 8.539, de 8 de outubro de 2015</u> e no art. 14 da <u>Resolução n° 34, de 28 de dezembro de 2017</u>.



Documento assinado eletronicamente por cristiano poleto, Usuário Externo, em 23/12/2020, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6°, § 1°, do <u>Decreto n° 8.539, de</u> 8 de outubro de 2015 e no art. 14 da <u>Resolução n° 34, de 28 de dezembro de 2017</u>.



Documento assinado eletronicamente por MARIO SERGIO DA LUZ, Professor do Magistério Superior, em 28/12/2020, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6°, § 1°, do <u>Decreto n° 8.539, de 8 de outubro de 2015</u> e no art. 14 da <u>Resolução n° 34, de 28 de dezembro de 2017</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador externo.php?acao=documento conferir&id orgao acesso externo</u> <u>=0</u>, informando o código verificador 0452004 e o código CRCCA516300.

Dedico a todos meus familiares e amigos, fonte de incentivo, e aos meus pais e namorada pelo apoio e inspiração.

#### AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde física e mental que me foi dada e por ter a oportunidade de concluir mais uma grande etapa em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Carmen e Daniel, que sempre estiveram ao meu lado, prontos para me ajudar, me apoiar e me dar forças para seguir meu caminho. A força e a dedicação que vocês possuem para cuidar de seus filhos e de lutar por uma vida melhor é o que me inspira e me dá forças para seguir em frente e buscar sempre ser um humano melhor aqui na Terra.

Agradeço aos meus sogros José Roberto e Sônia que me acolheram neste período e me trataram como um filho, me ensinando muito sobre a vida e o que é o amor. O carinho, a atenção e a disposição que tiveram comigo ficarão sempre guardados em minha memória e em meu coração.

Agradeço a Roberta, pessoa que amo e admiro muito. Seu companheirismo, seu amor, seu carinho e atenção são fontes de inspiração e me dão forças para lutar por uma vida melhor por nós. Me conforto todos os dias em saber que vivo ao lado de uma pessoa tão especial como você.

Agradeço ao meu orientador Julio, um excelente profissional de enorme coração. Foram inúmeras horas de trabalho, discussões e conversas boas que pudemos compartilhar. A sua companhia e atenção foram fundamentais para o sucesso dos nossos trabalhos neste período. A sua sabedoria e o domínio na arte de ensinar são qualidades que poucas pessoas possuem, sigo seus passos e tenho total confiança de que estou no caminho certo. Te tenho como um grande amigo, muito obrigado.

Agradeço a toda equipe do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, em especial a secretária Luciana e ao professor Deusmaque que por diversas vezes colaborou com a pesquisa e sempre estiveram disponíveis para tratar dos assuntos acadêmicos.

Finalmente, agradeço a UFTM e a CAPES pelo apoio financeiro e estrutura fornecida para que todas as pesquisas feitas pudessem ter sido desenvolvidas.

#### **RESUMO**

As indústrias alimentícias e destilarias, ao processarem seus alimentos, produzem um composto chamado melanoidina. Como esse composto possui propriedades recalcitrantes, seu descarte adequado tem sido um grande desafio para tais indústrias. Portanto, o foco em novas tecnologias para remoção de melanoidina dos efluentes industriais descartados nos corpos d'água se torna essencial. O propósito deste trabalho foi avaliar o potencial da cavitação hidrodinâmica para degradar o composto melanoidina. Neste estudo, o composto foi produzido sinteticamente e ele foi submetido a experimentos cavitacionais em sistema de cavitação hidrodinâmica de escala laboratorial. Além disso, a simulação numérica computacional foi utilizada para identificar parâmetros hidrodinâmicos de cavitação. Foram estudados cinco dispositivos Venturi com diferentes ângulos divergentes, cinco pressões de operação, seis valores de pH inicial e quatro volumes de peróxido de hidrogênio adicionados no início dos experimentos. Os resultados mostraram que, com pH inicial do composto de 2,50, o dispositivo Venturi com ângulo divergente de 11 graus e pressão de operação de 600 kPa apresentou melhor eficiência, de aproximadamente 14%. O uso sinérgico da cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio (15 ml) contribuiu para elevar a eficiência para 61%. O intervalo entre 0,13 e 0,20 do número de cavitação apresentou elevada degradação do composto melanoidina. A simulação numérica computacional mostrou que a região de baixa pressão e a taxa de recuperação da pressão é influenciada pelos parâmetros de pressão de operação e ângulo divergente dos dispositivos Venturi. Por aprimorar a degradação de compostos orgânicos e poluentes emergentes, concluiuse que, a Cavitação Hidrodinâmica pode ser utilizada como uma ferramenta de pré-tratamento integrando-se às unidades de tratamento biológico já existentes nas estações de tratamento de efluentes convencionais.

Palavras-chave: Carbono Orgânico Total, Melanoidina, Venturi.

#### ABSTRACT

The food industries and distilleries produce a compound called melanoidin when processing their food. As this compound has recalcitrant properties, its proper disposal has been a great challenge for such industries. Therefore, it is essential to focus on new technologies to remove melanoidin from industrial effluents that are discharged into water bodies. The purpose of this work was to evaluate the hydrodynamic cavitation potential to degrade the melanoidin compound. In this study, the compound was produced synthetically and it was submitted to cavitational experiments in a laboratory scale hydrodynamic cavitation system. In addition, numerical computer simulation was used to identify hydrodynamic parameters of cavitation. Five Venturi devices with different divergent angles, five operating pressures, six initial pH values and four volumes of hydrogen peroxide added at the beginning of the experiments were studied. The results showed that, with an initial compound pH of 2.50, the Venturi device with a divergent angle of 11 degrees and an operating pressure of 600 kPa showed a better efficiency, of approximately 14%. The synergistic use of hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (15 ml) contributed to increase efficiency to 61%. The cavitation number interval between 0.13 and 0.20 showed high melanoidin compound degradation. The computer numerical simulation showed that the low-pressure region and the pressure recovery rate is influenced by the parameters of operating pressure and divergent angle of the Venturi devices. By improving the degradation of organic compounds and emerging pollutants, it was concluded that the hydrodynamic cavitation can be used as a pre-treatment tool integrating with the biological treatment units that already exist in conventional effluent treatment plants.

Keywords: Melanoidin, Total Organic Carbon, Venturi.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Configuração da placa de orifício com um único ou múltiplos furos21
Figura 2 – Configuração do venturi I) fenda, II) circular e III) elíptico21
Figura 3 – O fenômeno de cavitação hidrodinâmica, as suas fases e o perfil de pressão23
Figura 4 – Teoria do "hot spot": zonas de reação no processo de cavitação26
Figura 5 – Esquema de projeto na plataforma ANSYS31
Figura 6 – Desenho esquemático do sistema experimental (sem escala)
Figura 7 – Dimensões dos dispositivos venturi (em milímetros)
Figura 8 – Zoom da malha computacional nas regiões de convergência, constrição e divergência
e evidência da tubulação a montante e a jusante do venturi (30 mm e 100 mm, respectivamente)
Figura 9 – Vazão média em função da pressão de operação no sistema
Figura 10 – Número de cavitação em função da pressão de operação no sistema46
Figura 11 – Eficiência de degradação de COT do composto melanoidina47
Figura 12 – Intervalo de confiança de Fisher para as diferentes pressões de entrada
Figura 13 – Intervalo de confiança de Fisher para os diferentes ângulos divergentes51
Figura 14 – Efeito do pH inicial na extensão da degradação52
Figura 15 – Efeito do peróxido de hidrogênio na extensão da degradação
Figura 16 – Relação entre Cv e médias de eficiência de degradação (região I, 3%, região II, 6%
e região III, 12%)55
Figura 17 – Análise de sensibilidade de malha56
Figura 18 – A - Contorno de pressão dos venturis em função da pressão de operação. B - Perfil
de pressão dos venturis na zona de baixa pressão58
Figura 19 – Relação entre o perfil de pressão e a eficiência de degradação59
Figura 20 – Volume de cavidades nos dispositivos venturi (linha) e eficiência de degradação
(barra) em função da pressão de operação60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudo de refinamento da malha	43
Tabela 2 – Two-way ANOVA de dois fatores com cinco níveis cada	49
Tabela 3 – Informações de agrupamento para as diferentes pressões usando o método LSD	de
Fisher	50
Tabela 4 – Informações de agrupamento para os diferentes ângulos divergentes usando	0
método LSD de Fisher	51
Tabela 5 – Resumo dos parâmetros otimizados	54

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de Variância

CFD – Dinâmica Computacional de Fluidos

CH – Cavitação Hidrodinâmica

COT – Carbono Orgânico Total

Cv-Número de Cavitação

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

POA - Processo Oxidativo Avançado

RM – Reações de Maillard

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1.	O COMPOSTO MELANOIDINA	19
2.2.	A CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	20
2.2.1.	Definição	20
2.2.2.	Dispositivos de cavitação hidrodinâmica	20
2.2.3.	Ocorrência do fenômeno e parâmetros hidráulicos que influenciam a cavitaç	ção
		22
2.2.4.	Efeitos induzidos pela cavitação hidrodinâmica	25
2.2.5.	Efeito das propriedades físico-químicas do líquido e o pH	27
2.2.6.	Cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio	28
2.2.7.	Cavitação hidrodinâmica para degradação de poluentes	29
2.3.	ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	30
2.3.1.	Plataforma ANSYS Inc	31
2.3.2.	Equações governamentais e modelos numéricos de turbulência e cavitação	32
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1.	O COMPOSTO MELANOIDINA	37
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA	37
3.3.	EXPERIMENTOS HIDRÁULICOS	38
3.4.	DEGRADAÇÃO DA MELANOIDINA	39
3.5.	ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	41
3.5.1.	Teste de independência de malhas	41
3.5.2.	Simulação dos dispositivos	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1.	EXPERIMENTOS HIDRÁULICOS	45
4.2.	DEGRADAÇÃO DA MELANOIDINA	47
4.3.	NÚMERO DE CAVITAÇÃO E A EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO	55
4.4.	ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA	56
4.4.1.	Teste de independência de malhas	56
4.4.2.	Simulação dos dispositivos	57
4.5.	PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS DE PERFIL DE PRESSÃO E VOLUMI	Ξ
DE CA	VIDADES	59

5. CONCLUSÃO	63
RECOMENDAÇÃO	64
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICE A – DADOS HIDRÁULICOS, COMPUTACIONAIS E EXPERIMENTAIS	75

### 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as atividades agrícolas em larga escala e o aumento no número de indústrias alimentícias têm promovido impactos sobre a qualidade do ar, do solo e das águas (RAPPERT; MÜLLER, 2005; PELIZER; PONTIERI; MORAES, 2007). Nas indústrias alimentícias a água é essencial para os diferentes processos e operações (pasteurização, resfriamento, limpeza, entre outros), que demandam grande quantidade e boa qualidade deste recurso (SEKOULOV, 2002). Devido a isso, grandes volumes de águas residuais são gerados e o tratamento destes efluentes torna-se fundamental para minimizar seus efeitos ao meio ambiente e garantir o abastecimento de água ao longo dos anos (SÁNCHEZ et al., 2011).

As águas residuais das indústrias alimentícias são caracterizadas por elevadas concentrações de compostos orgânicos, incluindo compostos fitotóxicos e recalcitrantes; além de sais, sólidos em suspensão e agentes de limpeza. Possuem também elevados níveis de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), que podem ser alterados devido às mudanças sazonais em sua composição, dificultando o tratamento (ANASTASIOU et al., 2009; OLIVEIRA; QUEDA; DUARTE, 2009).

Na produção de açúcar um dos subprodutos gerado na etapa de cristalização é o melaço. Dentre suas diversas aplicações, as indústrias alimentícias e destilarias utilizam o melaço como principal fonte de carbono na produção de seus bens de consumo, tais como, pães, cafés, cervejas, etanol, entre outros. Os efluentes não tratados (bruto) dessas indústrias e destilarias possuem uma carga muito elevada de DBO e DQO, pH ácido (4-5), mau cheiro e uma cor marrom escura (RAMEZANI; DARZI; MOHAMMADI, 2011; CHRISTOFORAKOS; LAZARIDIS, 2018; MOHSIN et al., 2018)

Atualmente, indústrias alimentícias e destilarias realizam o tratamento biológico, que geralmente combina processos aeróbios e anaeróbios para a remoção de DBO de seus efluentes, apresentando bons resultados. No entanto, por meio desse tipo de tratamento a cor marrom não é removida e, se estes efluentes tratados forem despejados nos corpos d'água, poderão causar impactos negativos na penetração de luz. A consequência é a baixa disponibilidade de luz para a biota e, portanto, a oxigenação da água pela fotossíntese. Além disso, a percepção pública da qualidade da água é influenciada pela cor, ou seja, a presença de cores não naturais é esteticamente desagradável (ONYANGO et al., 2011; SANTAL; SINGH; SAHARAN, 2011; CHRISTOFORAKOS; LAZARIDIS, 2018). Os métodos de tratamento físico-químico tradicionais são eficazes na remoção de cor e de DQO, porém eles utilizam excessivamente produtos químicos, que podem gerar lodos e causar problemas subsequentes de descarte, além

dos elevados custos operacionais. Considerando as vantagens e as desvantagens de diferentes tecnologias de tratamento, é impossível adotar uma única tecnologia para tratar completamente os efluentes dessas indústrias e destilarias. Portanto, é necessário que se estabeleça uma abordagem mais abrangente para o tratamento envolvendo várias tecnologias sequencialmente (LIAKOS; LAZARIDIS, 2014).

A cor marrom escura encontrada nesses efluentes é decorrente da presença de melanoidinas. Segundo Mohsin et al. (2018), as melanoidinas influenciam a cor, o gosto, possuem capacidade de complexação de metais e realizam atividades antioxidantes. Até o momento, os efeitos da melanoidina na saúde humana não são totalmente conhecidos, porém as investigações já realizadas revelam efeitos nocivos mutagênicos, carcinogênicos e citotóxicos (RAMEZANI; DARZI; MOHAMMADI, 2011).

Várias técnicas convencionais foram empregadas para remoção da melanoidina dos efluentes, as quais podem ser citadas: tratamento biológico, fisico-químico, eletroquímico e de filtração por membranas, sendo os processos biológicos os mais comuns. O uso de lodo ativado para o tratamento a partir de fungos como *Coriolus, Aspergillus, Phanerochaete* e certas espécies bacterianas como *Bacillus, Alcaligenes* e *Lactobacillus* têm sido explorado, porém esse método é insuficiente para o tratamento devido à propriedade antioxidante da melanoidina e, portanto, tóxica para muitos destes organismos. (ONYANGO et al., 2011; SANTAL; SINGH; SAHARAN, 2011; CHRISTOFORAKOS; LAZARIDIS, 2018).

A remoção e degradação dos compostos contribuintes de cor (melanoidinas, caramelo, compostos fenólicos e produtos metabólicos) é essencial para o descarte seguro do efluente industrial no meio ambiente. Para melhorar a remoção da melanoidina após um processo biológico, é fundamental ter uma etapa adicional incorporada ao tratamento desses efluentes. O estudo de novos métodos de tratamento para remoção de melanoidinas dos efluentes pode evitar grandes riscos ambientais como, a redução da atividade fotossintética e a concentração de oxigênio nos corpos d'água receptores (PEÑA et al., 2003; ONYANGO et al., 2011; SANTAL; SINGH; SAHARAN, 2011; CHRISTOFORAKOS; LAZARIDIS, 2018).

Várias técnicas foram estudadas para tratar os efluentes com melanoidinas, tais como: Adsorção (ONYANGO et al., 2011; RAMEZANI; DARZI; MOHAMMADI, 2011; LIAKOS; LAZARIDIS, 2016), degradação biológica/enzimática (DAHIYA; SINGH; NIGAM, 2001; CHANDRA; BHARAGAVA; RAI, 2008), oxidação (LÓPEZ; BORZACCONI; PASSEGGI, 2017), eletrooxidação (CAÑIZARES et al., 2009), oxidação por ozônio (PEÑA et al., 2003), oxidação por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (DWYER; LANT, 2008), coagulação (ZHOU; LIANG; WANG, 2008; DWYER; GRIFFITHS; LANT, 2009; LIAKOS; LAZARIDIS, 2014) e eletrocoagulação (KOBYA; DELIPINAR, 2008).

Dentre essas técnicas utilizadas após o tratamento biológico, a adsorção e a coagulação são os procedimentos mais escolhidos devido à simplicidade de operação e manutenção, mas sofrem com problemas de separação sólido-líquido, além de serem processos que geralmente apresentam baixa eficiência e possuem elevado custo (CAÑIZARES et al., 2009). Como consequência, o tratamento dos efluentes contendo melanoidina é um problema não resolvido e outras tecnologias de tratamento como a cavitação hidrodinâmica (CH), aliada a processos oxidativos avançados (POAs), podem ser propostas como alternativas adequadas.

A cavitação hidrodinâmica é uma técnica promissora para o tratamento de águas residuais. Nos últimos anos, muitos estudos foram realizados sobre o tratamento de efluentes empregando este processo físico-químico, os quais podem ser citados: Desinfecção de *Escherichia coli* (MEZULE et al., 2009), inativação de microalgas do gênero *Scenedesmus* (BATISTA et al., 2017), remoção de matéria orgânica natural (ARAUJO et al., 2020), degradação de corante biológico (MACHADO et al., 2020) degradação de produtos farmacêuticos, herbicidas e pesticidas (PATIL et al., 2014; DULAR et al., 2016), remoção de efluentes de indústria de curtume (SAXENA et al., 2018) e de tingimento de tecidos (RAJORIYA et al., 2018).

Diante do exposto acima, este trabalho teve como objetivo utilizar a cavitação hidrodinâmica para degradação do composto melanoidina. Assim, o trabalho se concentra em: 1. Produzir sinteticamente o composto melanoidina; 2. Caracterizar o sistema de cavitação hidrodinâmica; 3. Realizar os experimentos cavitacionais; 4. Aplicar métodos estatísticos para determinar o dispositivo cavitacional e a pressão de operação que garante melhor eficiência de degradação do composto; 5. Avaliar a eficiência de degradação do processo oxidativo avançado com a cavitação hidrodinâmica; 6. Empregar a simulação numérica computacional para identificar parâmetros hidrodinâmicos da cavitação.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma: Inicialmente serão abordados na revisão bibliográfica os conceitos sobre o composto melanoidina, tema central do estudo. Após, será apresentado o fenômeno de cavitação hidrodinâmica, os dispositivos usados para ocorrência do fenômeno e os fatores que influenciam a cavitação. Também será visto o uso da cavitação hidrodinâmica combinado com processo oxidativo avançado. Em seguida, será apresentada a metodologia na qual a pesquisa foi embasada, contendo a caracterização do sistema cavitacional em escala de bancada, a síntese do composto melanoidina, a realização dos estudos experimentais divididos em três etapas e os estudos computacionais de cavitação hidrodinâmica com o teste de independência de malhas e validação numérica. Por fim, serão apresentados os resultados obtidos na pesquisa e as principais conclusões.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. O COMPOSTO MELANOIDINA

As melanoidinas são produtos formados durante a degradação térmica de carboidratos redutores na presença de aminoácidos e possuem alto peso molecular (ECHAVARRÍA; PAGÁN; IBARZ, 2012). As inúmeras reações que ocorrem na formação destas são comumente atribuídas às Reações de Maillard (RM) e estão presentes nas águas residuais de destilarias e indústrias alimentícias que processam café, cacau, cerveja, produtos de panificação, entre outros (MORALES; SOMOZA; FOGLIANO, 2010; HELLWIG; HENLE, 2014).

Diversos trabalhos afirmam que a RM é uma reação complexa de redução de carboidratos e aminoácidos que envolve cetaminas, α-dicarbonils, furanos, furanonas e piranose como intermediários relevantes (HODGE et al., 1953; LEDL; SCHLEICHER, 1990; HELLWIG; HENLE, 2014) e a condensação e polimerização de todos esses compostos produz melanoidinas. Entretanto, sua estrutura molecular não é apresentada em detalhes, mas alguns trabalhos descrevem as estruturas de menor peso molecular ou discutem a polimerização de heterociclos e intermediários iniciais de macromoléculas (CÄMMERER; KROH, 1995; HOFMANN, 1998; TRESSL et al., 1998; YAYLAYAN; KAMINSKY, 1998; CÄMMERER; JALYSCHKO; KROH, 2002; ADAMS et al., 2005; NIKOLOV; YAYLAYAN, 2011).

A síntese elementar e a estrutura química das melanoidinas dependem amplamente da natureza e concentração dos reagentes e das condições da reação (pH, temperatura, tempo de aquecimento e solvente) (PEÑA et al., 2003; CHANDRA; BHARAGAVA; RAI, 2008). Devido à alta quantidade de intermediários formados durante a RM, suspeita-se que as melanoidinas sejam uma mistura heterogênea de diferentes subestruturas. Para restringir suas possíveis vias de formação são usadas principalmente misturas equimolares de carboidratos redutores e componentes amino, que produzem produtos de alta RM molecular em condições controladas (MOHSIN et al., 2018).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi implementada com sucesso em termos de caracterização da estrutura molecular das melanoidinas. Descobriu-se que podem ser formadas a partir de açúcar com enantiômeros de aminoácidos e identificou-se contribuições espectroscópicas vibracionais de O-H, N-H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> e amida I, II e III, além da detecção de grupos carboxílicos (COO-, COOH) em todos os tipos de melanoidinas da D-galactose/L-glicina (Gal/Gly) para vários valores de pH e modos

de alongamento das ligações duplas de C=C, C=O e C=N (RUBINSZTAIN et al., 1986; CÄMMERER; KROH, 1995; KIM; LEE, 2009).

Além da espectroscopia FTIR, outros métodos foram empregados no passado para caracterizar as melanoidinas tais como a espectrometria de massa em tempo de voo por dessorção a laser/ionização assistida por matriz (MALDI-ToF-MS) (TRESSL et al., 1998) ou espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada/rotação de ângulo mágico (13C-CP/MAS NMR) (HERZFELD et al., 2011).

## 2.2. A CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

#### 2.2.1. Definição

A cavitação hidrodinâmica é definida como o fenômeno de formação, crescimento e colapso de microbolhas ou cavidades em um líquido sob pressão. Este fenômeno ocorre nos dispositivos venturi ou placa de orifício(s) durante alguns mili ou microssegundos, liberando grande quantidade de energia em um curto espaço de tempo (GOGATE, 2010; MAHULKAR; PANDIT, 2010).

#### 2.2.2. Dispositivos de cavitação hidrodinâmica

A cavitação hidrodinâmica é formada geralmente pela passagem do líquido sob pressão em uma constrição física, que pode ser regulada por vários dispositivos como, venturi, placa de orifício, rotor de alta velocidade e homogeneizador. Porém, a flexibilidade de controlar a intensidade cavitacional nesses dois últimos é muito menor que nos dois primeiros. Até o momento, a maioria dos estudos utilizam os dispositivos venturi e placa de orifício devido às vantagens de maior rendimento cavitacional, custo-efetividade e escala de trabalho (GOGATE, 2007).

A pressão operacional e as condições de fluxo podem variar com estes dispositivos, mas quando a energia cinética é suficiente para transformar o líquido em vapor, o fenômeno de geração de cavidades é o mesmo (CARPENTER et al., 2017).

Os dispositivos placa de orifício(s) (Figura 1) e venturi (Figura 2) são os mais eficientes para promover condições de cavitação intensa. A cavitação na placa de orifício ocorre de maneira mais pontual e abrupta. Após a constrição, há uma rápida expansão na área da seção transversal do escoamento, fazendo com que a pressão se recupere imediatamente e causando um rápido colapso das cavidades. No entanto, elas crescem apenas na borda da constrição, gerando um pequeno volume cavitacional. Essa desvantagem pode ser superada usando múltiplos furos para proporcionar melhor controle sobre a intensidade da cavitação e o número de cavitação ( $C_v$ ) (GOGATE; KABADI, 2009; MAHULKAR; PANDIT, 2010).



Figura 1 - Configuração da placa de orifício com um único ou múltiplos furos

Fonte: Do Autor, 2020





E-Escoamento, L-Largura, C-Comprimento, A-Altura, D-Diâmetro, a, b - eixo maior e menor

Fonte: Do Autor, 2020

Nos dispositivos venturi verifica-se uma maior estabilidade da cavitação devido sua configuração geométrica. Um venturi consiste de seção convergente, constrição e seção divergente em que a dinâmica do fluxo varia de maneira considerável, porém sem haver contrações e expansões repentinas na área da seção transversal do escoamento, como observado na placa de orifício. Portanto, parâmetros como pressão e velocidade são consistentemente

variados ao longo do comprimento deste dispositivo. Diferentes formas de venturi como fenda, circular e elíptico são usados para obter diferentes condições de cavitação. A variação nos parâmetros geométricos como, perímetro do escoamento, área da constrição, ângulos convergentes e divergentes resulta em diferentes rendimentos cavitacionais, ou seja, podem alterar o número de eventos cavitacionais, a magnitude da pressão de colapso e o tempo de permanência da cavidade na região de baixa pressão (CARPENTER et al., 2017).

Em um venturi, a geometria da seção divergente evita o colapso precoce da cavidade, o contrário do que ocorre na placa de orifício. A área da seção divergente aumenta linearmente na direção do fluxo de acordo com o seu ângulo, fornecendo tempo suficiente para que a cavidade permaneça na região de baixa pressão e atinja o tamanho máximo antes do colapso (GORE et al., 2014).

Saharan et al. (2013) provaram que os venturis são mais eficientes que os orifícios na degradação do corante G laranja. O venturi fenda e o circular proporcionam maior degradação do que a placa de orifício em condições ideais. Em ambos os venturis, a energia dissipada na forma de cavitação por unidade de energia fornecida pela bomba era maior que na placa e, portanto, os venturis geram mais cavidades do que as placas de orifício, o que resultou em taxas de degradação mais altas para o corante. Alguns outros estudos (MADDIKERI et al., 2014; BADVE et al., 2015) também sugeriram que os venturis são preferíveis em comparação com as placas de orifício para certas aplicações, porque podem gerar mais cavidades, prolongando sua vida.

#### 2.2.3. Ocorrência do fenômeno e parâmetros hidráulicos que influenciam a cavitação

A Figura 3 ajuda a explicar a ocorrência do fenômeno no dispositivo venturi. Na primeira fase, o escoamento está totalmente desenvolvido e este é função da pressão aplicada no reator. Logo, quanto maior a energia fornecida, maior a capacidade de formação de cavidades. O início da cavitação hidrodinâmica se dá na fase dois, quando o líquido sob pressão atravessa a constrição física do dispositivo. Nesta seção, a pressão do líquido diminui devido ao aumento da sua carga cinética (Equação 1 e 2) e a formação e crescimento das cavidades ocorre quando a pressão do líquido atinge valores menores do que a sua pressão de vapor. A jusante da constrição, na fase três, a velocidade do líquido diminui e a pressão se recupera devido à configuração geométrica do dispositivo e, assim, as cavidades entram em colapso adiabático, resultando na formação de uma região supercrítica de alta temperatura (entre 10,000 e 14,000K) e pressão local (entre 100 a 400 Mpa), conhecida como "hot spot". Na última fase,

o escoamento volta a se desenvolver e a pressão final se mantém constante, porém menor do que a pressão inicial, uma vez que há perdas de carga do sistema e do próprio fenômeno (GOGATE, 2010; MAHULKAR; PANDIT, 2010).



Figura 3 - O fenômeno de cavitação hidrodinâmica, as suas fases e o perfil de pressão

Fonte: Do Autor, 2020

$$Q = v.A \tag{1}$$

$$\frac{P_1}{\gamma} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1 = \frac{P_2}{\gamma} + \frac{v_2^2}{2g} + z_1$$
(2)

Em que:

Q = Vazão do sistema;

- v = Velocidade do escoamento; A = Área da seção transversal do escoamento;  $\frac{P}{\gamma}$  = Carga de pressão do sistema;  $\frac{v^2}{2g}$  = Carga cinética do escoamento;
- z = Carga geométrica do sistema.

De acordo com Moholkar e Pandit (1997), a magnitude da queda de pressão influencia muito a intensidade da cavitação e a turbulência a jusante. Assim, é importante que se tenha o controle dos parâmetros operacionais e geométricos dos dispositivos para obter a intensidade cavitacional desejada. Deste modo, Saharan et al. (2011) apresentam o número de cavitação ( $C_v$ ) (Equação 3), parâmetro adimensional que caracteriza a condição de cavitação no interior dos dispositivos cavitacionais através das suas características hidráulicas.

$$C_{v} = \frac{P_{2} - P_{v}}{\frac{1}{2}\rho V_{0}^{2}}$$
(3)

Em que:

P<sub>2</sub> = Pressão de descarga à jusante da constrição;

 $P_v$  = Pressão de vapor do líquido;

 $V_0 = Velocidade na constrição;$ 

 $\rho$  = Densidade do líquido.

O C<sub>v</sub> no qual ocorre o início da cavitação é conhecido como C<sub>vi</sub>, número de cavitação inicial. Idealmente, o início da cavitação ocorre em C<sub>vi</sub> = 1 e para valores C<sub>v</sub> < 1 é identificado efeitos cavitacionais significativos (SAHARAN et al., 2011). No entanto, uma diminuição no número de cavitação além de um valor ótimo pode levar à condição de "super cavitação" comprometendo o efeito do fenômeno (SAHARAN et al. 2014). A pressão operacional ideal e o C<sub>v</sub> dependem do propósito de aplicação da CH. O início da cavitação pode ocorrer em C<sub>v</sub> > 1 devido à presença de gases dissolvidos e partículas em suspensão na solução (Patil e Pandit, 2007).

No entanto, os maiores rendimentos cavitacionais são observados para  $C_v < 1$  na maioria das aplicações. Muitos pesquisadores relataram o número ideal de cavitação na faixa de 0,15 a 0,30 para vários poluentes degradados usando diferentes dispositivos de cavitação (SAHARAN et al., 2011; BAGAL; GOGATE, 2014; CAPOCELLI et al., 2014).

Saharan et al. (2011) estudaram o efeito do  $C_v$  na degradação do corante vermelho reativo 120 usando venturi circular. Eles observaram que operar o dispositivo de cavitação abaixo de seu  $C_v$  ideal (0,15) resultou em menor taxa de degradação devido à formação de

nuvens de cavitação. Portanto, os dispositivos de cavitação devem sempre ser operados acima das condições de "super cavitação".

#### 2.2.4. Efeitos induzidos pela cavitação hidrodinâmica

Os efeitos mecânicos ou físicos da cavitação, como o surgimento de microjatos e a turbulência local de alta intensidade, são os principais responsáveis pela intensificação de processos físicos como síntese de nanoemulsão, formação de nanopartículas, ruptura microbiana e desinfecção. Por outro lado, seus efeitos químicos como a geração de radicais livres altamente reativos no ambiente aquoso são os principais responsáveis pela intensificação de processos químicos como a síntese de produtos químicos, a degradação de poluentes da água, entre outros (CARPENTER et al., 2017).

A variação repentina de pressão e velocidade causa oscilações na dinâmica das cavidades e, à medida que elas entram em colapso, certos efeitos físicos e químicos ocorrem em suas proximidades, levando às transformações desejadas. De acordo com Mahulkar e Pandit (2010), existem dois tipos de colapso das cavidades: simétrica e assimétrica. No primeiro, a cavidade permanece esférica até o seu colapso, já no segundo a esfericidade é alterada pela presença da parede do dispositivo ou pela superfície de outras partículas/bolhas próxima à cavidade oscilante. O colapso simétrico favorece a formação de radicais livres reativos e pirólise térmica de moléculas orgânicas, que são essenciais para transformação química. Por outro lado, o colapso assimétrico produz microjatos de alta velocidade e turbulência local, benéficos para a transformação física. Embora os dois tipos de colapso recebam a mesma energia das flutuações de pressão, a energia fornecida por elas possui formas diferentes, isto é, nas condições extremas de pressão e temperatura ou de turbulência intensa.

As transformações químicas são induzidas principalmente pela formação de radicais hidroxila (· OH) devido à dissociação de moléculas de água em condições de cavitação (Equações 4-7).

$HC + H_2O \rightarrow \cdot H + \cdot OH$	(4)	)
2		

$$\cdot \mathbf{H} + \cdot \mathbf{H} \to \mathbf{H}_2 \tag{5}$$

$$\cdot \operatorname{OH} + \cdot \operatorname{OH} \to \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \tag{6}$$

 $\cdot$  OH + moléculas orgânicas  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + moléculas intermediárias (7)

Estes radicais hidroxila têm maior potencial de oxidação e podem degradar grandes moléculas orgânicas e poluentes presentes nas águas residuais. A oxidação pode ocorrer de duas maneiras: primeiro, as moléculas aprisionadas no interior das cavidades sofrem decomposição térmica durante o colapso e, segundo, os radicais livres gerados atacam as moléculas alvo dissolvidas na solução e na interface cavidade-líquido (SAHARAN et al. 2014).

De acordo com a teoria do "hot spot" existem três zonas de reação no processo de cavitação, que são descritas a seguir e ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Teoria do "hot spot": zonas de reação no processo de cavitação



No núcleo das cavidades, a temperatura e a pressão atingem valores mais elevados (10.000 K e 1000 atm,) durante o colapso. Dentro desta região, as moléculas aprisionadas se dissociam em moléculas intermediárias menores e também produzem radicais livres reativos após a dissociação. Esses radicais atacam as moléculas alvo, iniciando uma reação adicional. Por exemplo, as moléculas de água se dissociam nos radicais  $\cdot$  OH e  $\cdot$  H (CARPENTER et al., 2017).

Na região da interface ou muito perto dela, a temperatura pode chegar aos 2.000 K e é criado um microjato de elevada turbulência e força de cisalhamento devido à oscilação da cavidade e seu colapso subsequente. Essa alta turbulência aumenta o transporte de massa dos radicais livres gerados e, portanto, intensifica suas reações com as moléculas orgânicas. Além

disso, as moléculas orgânicas próximas da interface cavidade-líquido se decompõem termicamente devido à alta temperatura do entorno (CARPENTER et al., 2017).

No líquido, a temperatura não é tão elevada e permanece próxima da temperatura atmosférica. Os radicais gerados se difundem no meio líquido e reagem com as moléculas orgânicas em menor intensidade (CARPENTER et al., 2017).

#### 2.2.5. Efeito das propriedades físico-químicas do líquido e o pH

Segundo Saharan et al. (2014), as propriedades da fase líquida são um dos aspectos importantes que influenciam o processo cavitacional. A maioria delas afeta a cavitação em mais de uma maneira. Por exemplo, enquanto um aumento na tensão superficial do líquido dificulta a geração de cavidades por alterar a pressão de vaporização, o colapso das cavidades é mais violento. Além disso, o tamanho inicial dos núcleos de cavitação pode ser determinado pelas propriedades físico-químicas do líquido.

Outro parâmetro que desempenha um papel importante na degradação de poluentes usando a cavitação hidrodinâmica é o estado das moléculas. Sabe-se que os compostos hidrofóbicos e mais voláteis são degradados com maior facilidade quando comparados aos compostos hidrofílicos. Isso se deve ao fato de que os compostos hidrofóbicos e voláteis podem facilmente entrar na região de interface cavidade-líquido devido sua natureza. Assim, estes compostos estão mais facilmente sujeitos ao ataque dos radicais hidroxila e também à decomposição térmica, tornando-se os meios mais efetivos para a decomposição geral das moléculas de poluentes (BAGAL; GOGATE, 2013; SAHARAN et al., 2014).

Os compostos hidrofílicos permanecem no meio líquido e, portanto, só podem ser degradados através dos radicais hidroxila que estão presentes na solução. Estima-se que apenas 10% do total de radicais OH gerados difundem-se no meio líquido e o restante é recombinado para formar  $H_2O_2$ . Devido à baixa concentração destes radicais no meio líquido, a taxa de degradação das moléculas de poluente é menor (SAHARAN et al. 2014)

O pH da solução e a presença de espécies iônicas podem alterar o estado das moléculas e seu efeito depende do tipo de poluente presente na solução. Deste modo, é necessário conduzir estudos experimentais em escala laboratorial para estabelecer o efeito do pH da solução e das espécies iônicas na degradação dos poluentes a serem tratados com CH (BAGAL; GOGATE, 2013; SAHARAN et al., 2014).

Patil et al. (2014) investigaram a degradação de imidacloprida (pesticida) usando processos oxidativos avançados com CH. Foi verificado por eles que em condições alcalinas a

degradação foi inferior à observada em condições ácidas. Esta observação é justificada pelo fato de que em condições ácidas a geração de radicais hidroxila é favorecida, aumentando a capacidade de oxidação. Normalmente, o aumento da degradação depende do fato do poluente estar ou não presente no estado molecular.

Thanekar et al. (2018) também combinaram CH e POAs para a degradação da carbamazepina (antiepiléptico). Eles puderam verificar que na faixa de pH utilizada em seus estudos (3 a 11), a menor degradação foi obtida em pH 11, ao passo que a máxima degradação ocorreu em pH 4. Outros trabalhos incluindo a degradação de paration de metila (pesticida) e p-nitrofenol (precursor de herbicida) também relataram a degradação máxima de seus compostos em condições ácidas (PRADHAN; GOGATE, 2010; PATIL; GOGATE, 2012).

#### 2.2.6. Cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio

Muitos pesquisadores estudam a combinação de CH com diversos processos de oxidação avançada (POAs) como, aplicação de peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio, Fenton, fotocatálise, entre outros, com o objetivo de aumentar a eficiência de degradação dos compostos poluentes. Esses métodos combinados provaram ter efeito sinérgico e podem superar os inconvenientes das técnicas individuais (SAHARAN et al., 2011; GORE et al., 2014; PATIL et al., 2014; GOGATE; PATIL, 2015).

Na combinação de CH com  $H_2O_2$ , o mesmo se dissocia facilmente nos radicais · OH sob os efeitos da cavitação, aumentando, portanto, a taxa de geração de radicais hidroxila e a sua distribuição no meio líquido. As Equações 8-14 podem ocorrer durante este processo combinado (SAHARAN et al., 2011; PATIL et al., 2014).

$$HC + H_2 O_2 \to \cdot OH + \cdot OH \tag{8}$$

$$\cdot 0H + \cdot 0H \to H_2 O_2 \tag{9}$$

$$\cdot \operatorname{OH} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \to \operatorname{HO}_2 \cdot + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \tag{10}$$

$$\cdot \operatorname{OH} + \operatorname{HO}_2 \to \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + \operatorname{O}_2 \tag{11}$$

$$HO_2 \cdot + H_2O_2 \to \cdot OH + H_2O + O_2$$
 (12)

 $\cdot$  0H + moléculas orgânicas  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + moléculas intermediárias (13)

 $H_2O_2 + moléculas orgânicas \rightarrow CO_2 + H_2O + moléculas intermediárias$  (14)

Para obter o melhor efeito sinérgico, a quantidade de  $H_2O_2$  deve ser otimizada de modo que seja utilizado em sua totalidade e exclusivamente pelas moléculas do poluente. Foi observado que a aplicação deste oxidante acima da quantidade ideal reduz a taxa de reação entre os radicais · OH e as moléculas poluentes, uma vez que os radicais hidroxila liberados pelo oxidante rapidamente se recombinam e se estabilizam (SAHARAN et al., 2011, 2014). A maioria dos estudos relatou um efeito sinérgico positivo para HC + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de poluentes com proporção molar ideal de poluente para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando na faixa de 1:20-1:60 (SAHARAN et al., 2011, 2012; RAUT-JADHAV et al., 2013; RAJORIYA et al., 2017).

#### 2.2.7. Cavitação hidrodinâmica para degradação de poluentes

A cavitação hidrodinâmica é uma técnica promissora para o tratamento de águas residuais. Nos últimos anos, muitos estudos foram realizados sobre o tratamento de efluentes empregando este processo físico-químico. Mezule et al. (2009) investigaram o efeito desta técnica em escala laboratorial na desinfecção de *Escherichia coli*. Os experimentos mostraram que a CH foi muito eficiente na redução da capacidade bacteriana de se dividir, uma vez que a exposição por 3 minutos do efluente interrompeu a divisão de 75% das células de *E. Coli*. Batista et al. (2017) também estudaram em escala laboratorial o efeito da CH na inativação de microalgas pertencentes ao gênero *Scenedesmus*. Os resultados evidenciam que a CH produz danos irreversíveis à morfologia celular e há o decaimento das microalgas ao longo do tempo com 85% de eficiência de inativação durante 60 minutos de tratamento.

Dular et al. (2016) investigaram seis produtos farmacêuticos com variados níveis de recalcitrância: ácido clofíbrico (herbicida), produtos anti-inflamatórios e anti-reumáticos (ibuprofeno, naproxeno, cetoprofeno e diclofenaco) e um antiepiléptico (carbamazepina). A remoção destes produtos em água deionizada e efluente real, com e sem o uso de agente oxidante (peróxido de hidrogênio) foi estudada. Os resultados indicam que a utilização deste oxidante aumentou a porcentagem de remoção, em g L<sup>-1</sup>, de 37 para 51% com o uso de água deionisada durante 15 minutos de tratamento e de 22 para 38%, em g L<sup>-1</sup>, com efluente real durante 30 minutos, se comparados com os testes utilizando apenas CH. Além disso, a menor remoção via CH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi identificada para o ácido clofibrico em água deionizada e efluente real de 48 e 37% g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Já a maior remoção foi para naproxeno em água deionizada (83% g L<sup>-1</sup>) e carbamazepina em efluente real (79% g L<sup>-1</sup>).

Patil et al. (2014) investigaram o uso da cavitação hidrodinâmica para remoção de Imidacloprida, pesticida que possui alta toxicidade, solubilidade e estabilidade em água. Após a otimização da concentração, pressão de entrada, temperatura e pH foi possível remover 14,3%, em mg L<sup>-1</sup>, de carbono orgânico total (COT) do efluente após 120 minutos de

tratamento. As eficiências da CH aliada aos agentes oxidantes  $H_2O_2$ , FeSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, pó de ferro e suas combinações também foram estudadas. Os resultados mostram uma remoção variando entre 53 e 82% mg L<sup>-1</sup> de COT do efluente tratado.

A remoção de efluentes de indústria de curtume (SAXENA et al., 2018) e de tingimento de tecidos (RAJORIYA et al., 2018) por meio da cavitação hidrodinâmica e POA também foram investigados. No primeiro estudo, a CH removeu 12%, em mg L-1, de COT do efluente após 2 horas de tratamento, porém aliada ao ozônio, peróxido de hidrogênio e reagentes Fenton tiveram um aumento na remoção de, aproximadamente, 18, 20 e 32% de mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. No segundo estudo, a CH removeu 17% (mg L<sup>-1</sup>) de COT do efluente após 2 horas de tratamento e a associação desta técnica com os agentes oxidantes (oxigênio, ozônio e reagentes Fenton) possibilitou um aumento na remoção de COT de 48% (mg L<sup>-1</sup>). A CH aliada a peróxido de hidrogênio e reagentes Fenton foi a mais eficaz no tratamento, uma vez que a remoção de 48% (mg L-1) de COT foi atingida nos primeiros 15 minutos.

#### 2.3. ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

Os estudos experimentais apresentados na seção anterior reforçam o potencial da CH em associação com agentes oxidantes na degradação de compostos recalcitrantes. No entanto, além destes, os estudos computacionais possuem extrema importância e se destacam como ferramenta essencial para entender o comportamento do fenômeno, auxiliar a interpretação dos resultados experimentais e possibilitar a otimização cavitacional, através de simulações variando as condições hidráulicas e a geometria dos dispositivos (BASHIR et al., 2011; KULDEEP; SAHARAN, 2016; TAO et al., 2016).

Atualmente, os dispositivos venturi e placa de orifício(s) são os mais estudados por serem altamente eficientes em promover uma condição cavitacional intensa. No caso do dispositivo venturi, muitos estudos são conduzidos variando a forma da constrição para formas não circulares, como elípticas ou retangulares, já no caso da placa de orifício os estudos se dedicam em variar o diâmetro e o número de orifícios (CARPENTER et al., 2017). De acordo com Gogate e Kabadi (2009), o uso de placa de orifício com múltiplos furos oferece melhor controle sobre a intensidade de cavitação e o número de eventos cavitacionais. Recentemente Chavan et al. (2015) relataram melhorias na eficiência cavitacional modificando as curvaturas da seção convergente e divergente do venturi.

A simulação computacional em dispositivos de CH foi realizada através do software ANSYS Fluent. Neste item serão brevemente apresentados o software, as equações governamentais e os modelos numéricos de turbulência e cavitação.

#### 2.3.1. Plataforma ANSYS Inc.

Fundado em 1970, a ANSYS desenvolve, comercializa e suporta softwares de simulação de engenharia que são usados para prever como os projetos de produtos se comportarão nos ambientes do mundo real. Em sua plataforma, realiza análises computacionais em diversas áreas como, análise de elementos finitos, dinâmica computacional de fluidos (CFD), eletrônica, semicondutores, otimização de projetos, entre outros.

O software ANSYS Fluent contém amplos recursos de modelagem física necessários para modelar fluxo, turbulência, transferência de calor e reações para aplicações industriais, incluindo modelos especiais, com capacidade para modelar sistemas de combustão no cilindro, aeroacústica, turbomáquinas e sistemas multifásicos.

Na área de trabalho do software, os projetos são criados adicionando e conectando sistemas. Cada sistema é exibido como um bloco de células. A análise do projeto é concluída após trabalhar em cada célula em ordem, que geralmente fluem de cima para baixo nos sistemas e da esquerda para a direita entre os sistemas. Os dados de saída das células a montante são fornecidos como dados e entrada para as células a jusante.

A Figura 5 exemplifica o processo de simulação computacional através do ANSYS Fluent por três sistemas distintos: criação geométrica e aplicação da malha, resolução numérica e pós-processamento. No primeiro sistema, a geometria do dispositivo é criada na célula A2 e se torna entrada para a aplicação da malha na célula A3. A malha gerada se torna entrada para a célula B2, presente no segundo sistema (conforme mostrado pelo conector), que se tornará entrada para a célula B3 e assim por diante.





Fonte: Ansys, 2011

#### 2.3.2. Equações governamentais e modelos numéricos de turbulência e cavitação

A cavitação geralmente é acompanhada de alto nível de turbulência e formação de vapor que cresce e colapsa no campo de fluxo. As escalas de tempo dos eventos cavitacionais variam para cada cavidade individual e também dependem das condições de fluxo, como flutuações de pressão e turbulência, o que torna a modelagem da cavitação uma tarefa muito complexa. Idealmente, o fluxo pode ser modelado através de simulações numéricas diretas (DNS), mas o seu custo computacional é muito alto e inviável (DASTANE et al., 2019).

Neste sentido, as equações que geralmente são usadas para a modelagem desses fluxos são as de Navier-Stokes (*Reynolds Averaged Navier-Stokes Equations* – RANS), que são usadas como estágio inicial da análise de fluido viscoso, assimétrico e incompressível nos dispositivos cavitacionais. A abordagem do modelo multifásico euleriano é aplicado para derivar a equação de transporte (equação de Navier-Stokes), resolvendo as equações de massa, momento e conservação de energia. Portanto, um conjunto separado de equações de conservação é aplicado para cada fase (líquido e vapor) (KULDEEP; SAHARAN, 2016).

Assim, a equação de continuidade pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_{\rm m} + \nabla \cdot (\rho_{\rm m} \vec{\rm u}_{\rm m}) = 0 \tag{15}$$

Em que:

 $\rho_m = \text{densidade da mistura;}$  $\vec{u}_m = \text{velocidade média da mistura.}$ 

No modelo de mistura, a densidade e a viscosidade são calculadas como a média ponderada em volume das duas fases. A densidade da fase líquida e da fase de vapor é de 998,2 e 0,5542 Kg m<sup>-3</sup>, respectivamente. A viscosidade da fase líquida e da fase de vapor é de 0,001003 e  $1,34x10^{-5}$  Kg m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, respectivamente.

A equação do momento é escrito como (DASTANE et al., 2019):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{m}\vec{u}_{m}) + \nabla \cdot (\rho_{m}\vec{u}_{m}\vec{u}_{m}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu_{m}\left(\nabla \vec{u}_{m} + \nabla \vec{u}_{m}^{T}\right)\right] + \rho_{m}\vec{g} + \vec{F}$$
(16)

Em que:

 $\mu_m$  = viscosidade da mistura;

 $\vec{g}$  = aceleração gravitacional;

 $\vec{F} =$ força de corpo.

Na abordagem RANS, o termo  $\vec{u}_m$  nas Equações 15 e 16 é substituído pela soma dos componentes de velocidade média e flutuante instantâneo, como é mostrado na Equação 17 e, posteriormente, calculado a média do termo resultante.

$$\vec{u} = \bar{u} + u' \tag{17}$$

Em que:

 $\bar{u}$  = velocidade média;

u' = velocidade flutuante instantânea.

O processo de média dos termos de velocidade combinada resulta na adição do termo de tensão de Reynolds na forma de  $\frac{\partial}{\partial x_j}(-\rho \overline{u_i u_j})$ , que exige equações adicionais para finalizar a equação do momento. Por isso, utiliza-se a hipótese de Boussinesq para relacionar as tensões de Reynolds e os gradientes de velocidade, conforme a Equação 18:

$$-\rho \overline{u_i u_j} = \mu_t \left( \frac{\partial u_i}{\partial j} + \frac{\partial u_j}{\partial i} \right) - \frac{2}{3} \rho k \delta_{ij}$$
(18)

Em que:

 $u_i$ ,  $u_j$  = velocidades nas direções i e j;

 $\delta_{ij}$  = delta de Kronecker;

k = energia cinética turbulenta.

 $\mu_t$  = viscosidade turbulenta (quantidade escalar e isotrópica)

A Equação 18 é modelada através da introdução das equações de transporte para a energia cinética turbulenta (k) com a taxa de dissipação específica ( $\omega$ ) ou com a taxa de dissipação turbulenta ( $\epsilon$ ). Os modelos de pares de equação k- $\epsilon$  ou k- $\omega$  são amplamente utilizados devido à sua capacidade numérica e acurácia computacional, que utilizam a hipótese

(Boussinesq) de um gradiente de difusão associado às tensões de Reynolds para os gradientes de velocidade média e viscosidade turbulenta (DASTANE et al., 2019).

O modelo de turbulência k- $\omega$  SST (transporte de tensão de cisalhamento) é um modelo de duas equações para a energia cinética turbulenta e a taxa de dissipação específica que consiste na junção dos dois modelos k- $\epsilon$  e k- $\omega$  com base na proximidade das paredes do dispositivo, uma vez que o primeiro pode prever melhor o comportamento geral do escoamento e o segundo é capaz de predizer melhor a influência da parede no escoamento (ADHIKARI et al., 2016)

No modelo k- $\omega$  SST a viscosidade turbulenta  $\mu_t$  é definida como:

$$\mu_{t} = \frac{\rho k}{\omega} \frac{1}{\max\left[\frac{1}{\alpha^{*}}, \frac{SF_{2}}{\alpha_{1}\omega}\right]}$$
(19)

Em que:

S = Taxa de deformação;

 $F_2 e \alpha^* = parâmetros do modelo.$ 

As equações de transporte para k e  $\omega$  são escritas como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial X_{i}}(\rho k u_{i}) = \frac{\partial}{\partial X_{j}} \left( \Gamma_{k} \frac{\partial k}{\partial X_{j}} \right) + G_{k} - Y_{k} + S_{k}$$
(20)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\omega) + \frac{\partial}{\partial X_{i}}(\rho\omega u_{i}) = \frac{\partial}{\partial X_{j}}\left(\Gamma_{\omega}\frac{\partial\omega}{\partial X_{j}}\right) + G_{\omega} - Y_{\omega} + D_{\omega} + S_{\omega}$$
(21)

Em que:

 $G_k$ ,  $G_\omega$  = produção de k e  $\omega$ ;  $\Gamma_k$ ,  $\Gamma_\omega$  = difusividade efetiva de k e  $\omega$ ;

- $S_k$ ,  $S_{\omega} = s$ ão termos definidos pelo usuário;
- $Y_k$ ,  $Y_{\omega}$  = dissipação turbulenta de k e  $\omega$ ;
- $D_{\omega} = difusão cruzada.$

Devido à geração excessiva de energia turbulenta,  $G_k$ , nas proximidades da constrição dos reatores, é inserido uma equação limitadora no modelo:

$$G_{k} = \min \left( G_{k}, C_{\lim} \rho \epsilon \right)$$
(22)

O valor do coeficiente limitante  $C_{lim}$  é definido em 10, que é o valor padrão (ANSYS, 2011). Usando a aproximação de Boussinesq para o termo de tensão de Reynolds, o termo de produção  $G_k$  é expresso como:

$$G_{k} = \mu_{t} S^{2} \tag{23}$$

A taxa de deformação e o seu tensor são calculados através das Equações 24 e 25, respectivamente:

$$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}}$$
(24)

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial X_j} + \frac{\partial U_j}{\partial X_i} \right)$$
(25)

A transferência de massa na cavitação é geralmente modelada através de certas modificações da equação básica de Rayleigh-Plesset (DASTANE et al., 2019). O ANSYS Fluent disponibiliza os modelos de Schnerr e Sauer (2001) e Zwart et al. (2004) que realizam tais modificações. Ambos possuem uma abordagem similar para a resolução numérica sendo, portanto, adotado o primeiro modelo para os fins deste trabalho.

Apesar do modelo Schnerr e Sauer (2001) negligenciar a viscosidade do fluido e depender apenas da densidade das cavidades para resolver o fenômeno, ele é suficiente para contabilizar as mudanças de fase e prever efeitos de coalescência. A transferência de massa de vapor líquido, ou seja, evaporação e condensação, é governada pela equação de transporte de vapor:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho_{\rm v}) + \nabla \times \left(\alpha \rho_{\rm v} \vec{\rm V}_{\rm v}\right) = R_{\rm e} - R_{\rm c}$$
<sup>(26)</sup>

Em que:

v = fase do vapor;

 $\alpha = fração do volume de vapor;$ 

 $\rho_v$  = densidade do vapor;

 $\vec{V}_v$  = velocidade da fase do vapor;

 $R_e$  = transferência de massa da fase líquida para vapor (crescimento das cavidades);

R<sub>c</sub> = transferência de massa da fase vapor para líquido (colapso das cavidades).

Os termos R<sub>e</sub> e R<sub>c</sub> são escritos como:

Quando  $P_v \ge P_l$ 

$$R_{e} = \frac{\rho_{v}\rho_{l}}{\rho}\alpha(1-\alpha)\frac{3}{R_{b}}\sqrt{\frac{2}{3}\frac{(P_{v}-P)}{P_{l}}}$$
(27)

Quando  $P_v \leq P_1$ 

$$R_c = \frac{\rho_v \rho_l}{\rho} \alpha (1 - \alpha) \frac{3}{R_b} \sqrt{\frac{2}{3} \frac{(P - P_v)}{P_l}}$$
(28)

Em que:

- $\rho_l$  = densidade do líquido;
- $P_l = pressão do líquido;$
- $P_v = pressão do vapor;$
- P = pressão de campo distante;
- $R_b$  = raio da bolha de vapor.

O raio da bolha de vapor.  $R_b$ , provém da dinâmica da bolha, dada pela equação de Rayleigh-Plesset, que descreve o crescimento de uma única bolha de vapor em um líquido (BRENNEN, 1995).
## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. O COMPOSTO MELANOIDINA

Fundamentado pelos trabalhos de Santal, Singh e Saharan (2011), Kotsiopoulou, Liakos e Lazaridis (2016) e Liakos e Lazaridis (2016), a melanoidina utilizada neste estudo foi preparada sinteticamente pela mistura de 4,5 g de glicose (Sigma Aldrich), 1,88 g de glicina (Sigma Aldrich) e 0,42 g de bicarbonato de sódio em 100 ml de água deionizada. A mistura foi colocada em agitador magnético com aquecimento e sistema de refluxo por condensador vertical, que manteve a temperatura de 90°C por 8 h. Durante o aquecimento, várias reações ocorreram levando a formação das melanoidinas, responsáveis pela cor marrom escura da solução. Após o aquecimento, a mesma foi resfriada naturalmente até atingir temperatura ambiente e, em seguida, levada para refrigeração mantida em temperatura de 5°C.

Para a realização dos experimentos, 5,0 ml desta solução altamente concentrada foi previamente retirada do refrigerador e diluída em 2,0 L de água da torneira (pH 7,5), que foi estocado em um reservatório com capacidade de 180,0 L sob condições de temperatura ambiente. É importante ressaltar que foi realizado o estudo de diversas diluições e essa relação entre o volume de melanoidina concentrada e o volume de água da torneira garante uma concentração de 50 ppm de carbono orgânico total, a qual foi adotada nesse trabalho.

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA

O sistema experimental utilizado neste estudo é mostrado na Figura 6. O sistema foi construído em circuito fechado e é constituído de um tanque de alimentação (com volume de 6 L), um sistema de bombeamento em série composto por uma bomba periférica de 1,0 cv de potência (KSB® Hydrobloc, modelo C15000N) (B1) e outra bomba centrífuga de 3,0 cv de potência (KSB® Hydrobloc, modelo C3000N) (B2), válvulas de controle de escoamento (V1 e V2), medidores de pressão (P1 e P2), dispositivo venturi, tubulações e conexões. Para medir a pressão a montante (P1), foi usado um controlador digital PCT-400Ri + Full Gauge com faixa de medição de 0-3440 kPa e resolução de 10 kPa. Para medir a pressão a jusante (P2), foi utilizado um piezômetro, fornecendo a unidade em mH<sub>2</sub>O, com resolução de  $10^{-3}$  m. Para controlar a temperatura do sistema, foi utilizado um trocador de calor (TC), no tanque, composto de tubulação de cobre e bomba para recirculação de água fria. A temperatura média

manteve-se próxima de 40°C. A vazão do escoamento foi obtida através do método volumétrico realizado em triplicata.



Figura 6 – Desenho esquemático do sistema experimental (sem escala)

Os venturis utilizados neste trabalho são do tipo circular e foram confeccionados em material acrílico transparente. Suas dimensões são mostradas na Figura 7. No total, foram confeccionados cinco tipos de venturi variando apenas o ângulo e o comprimento da seção divergente, sendo eles: 4°, 8°, 11°, 14° e 90°. Todos os demais parâmetros geométricos como comprimento total do dispositivo, diâmetro de entrada e saída, comprimento e ângulo da seção convergente, diâmetro e comprimento da constrição mantiveram-se inalterados.

## 3.3. EXPERIMENTOS HIDRÁULICOS

Para o início dos experimentos, os parâmetros hidráulicos do sistema de CH foram investigados (pressão de entrada P1, pressão de saída P2 e vazão média). Estes parâmetros são necessários tanto para a fase experimental quanto para a aplicação dos modelos numéricos. Nota-se que estes experimentos foram realizados com água da torneira. Cinco pressões de entrada foram escolhidas para o estudo: 150, 300, 440, 600 e 760 kPa. A coleta dos respectivos valores de pressão de saída foi feita por um piezômetro. Já na coleta dos valores de vazão média foi empregado o método volumétrico realizado em triplicata, totalizando 75 experimentos.



Figura 7 – Dimensões dos dispositivos venturi (em milímetros)

Fonte: Do Autor, 2020

#### 10

## 3.4. DEGRADAÇÃO DA MELANOIDINA

O sistema de CH foi operado em batelada. Estudos prévios foram realizados para determinar o tempo de residência do composto nesse sistema e foi identificado o tempo de 30 minutos como sendo ideal para esse estudo. Além disso, foi observado que tempos de residência maiores, entre 40 e 50 minutos, pouco puderam contribuir para o aumento da eficiência de degradação (aumento entre 2 a 3%), inviabilizando a escolha de períodos acima de 30 minutos.

De acordo com a necessidade de cada experimento proposto, os valores de pH foram corrigidos imediatamente antes de cada operação no sistema pela adição de ácido clorídrico PA. Alíquotas de aproximadamente 20 ml foram coletadas no início e no término de cada operação. Após o tratamento, cada alíquota foi enviada para análise de carbono orgânico total (COT) no equipamento Shimadzu TOC-5000 APC. Esta análise permitiu determinar a eficiência de remoção de carbono devido à oxidação da matriz de melanoidina através do fenômeno de cavitação hidrodinâmica. O cálculo para determinar a eficiência de remoção associado a CH é apresentado na Equação 29.

$$R_i = \left(\frac{C_0 - C_i}{C_0}\right) \times 100 \tag{29}$$

Em que:

R<sub>i</sub> = Eficiência de remoção no tempo i;

 $C_0$  = Concentração de COT da amostra no tempo zero;

 $C_i$  = Concentração de COT da amostra no tempo i.

#### 3.4.1. Otimização do dispositivo venturi e da pressão de operação

A primeira fase experimental analisou a combinação entre os dispositivos venturi e as pressões de operação, de modo a determinar a que possui melhor eficiência na degradação da melanoidina. Nota-se que o pH inicial dos experimentos foi mantido em condições ácidas (pH = 2,5) e os mesmos foram realizados em duplicata.

Sendo assim, foi aplicada a técnica estatística ANOVA (Análise de Variância) para determinar se as médias dos resultados de eficiência de remoção de carbono das diferentes combinações dos pares de fatores (venturi e pressão) possuem diferenças. A hipótese nula foi adotada como sendo todas as médias iguais e a hipótese alternativa sendo no mínimo uma média diferente entre as outras. O nível de significância do teste foi de  $\alpha = 0,05$ . Com a rejeição da hipótese nula, o método de comparação de Fisher foi utilizado para avaliar a diferença na comparação de cada par de médias entre os cinco diferentes níveis de cada fator (cinco venturis e cinco pressões de operação). Essa análise permite a construção de intervalos de confiança para cada diferença entre duas médias e a identificação dos agrupamentos de acordo com essas diferenças.

#### 3.4.2. Estudo do pH para degradação da melanoidina

Com o estudo estatístico concluído e determinado o melhor par venturi e pressão de operação para degradação da melanoidina, o estudo do pH foi realizado. Este contou com a adição de 15 ml de peróxido de hidrogênio PA 35% (m m<sup>-1</sup>) no início de cada experimento a fim de que fosse possível amplificar o efeito causado pela variação do pH, aumentando sua sensibilidade. É importante destacar que o peróxido foi inserido no reservatório do sistema

imediatamente após o início de cada experimento. Seis valores de pH foram estudados: 7,37; 6,50; 5,45; 4,20; 3,35 e 2,50.

#### 3.4.3. Uso de peróxido de hidrogênio na cavitação hidrodinâmica

A terceira fase experimental investigou o uso de peróxido de hidrogênio combinado à cavitação hidrodinâmica. Este procedimento intensifica a degradação, pois o peróxido age como uma fonte adicional de radicais hidroxila. Em muitos casos, a eficiência de degradação atinge um valor ótimo e a adição deste reagente além da quantidade ótima pode manter a eficiência constante ou até mesmo reduzi-la. Portanto, os efeitos das concentrações de 5; 15; 25 e 35 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram estudados. Assim como na etapa anterior, a adição de peróxido de hidrogênio ocorreu no reservatório do sistema imediatamente após o início do experimento.

## 3.5. ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

## 3.5.1. Teste de independência de malhas

O teste de independência de malhas é essencial para os estudos de CFD, pois as simulações são sensíveis ao tamanho da malha que é aplicada no reator. A malha independente é aquela que não apresenta variação significativa de seus resultados com a mudança no número de elementos (BASHIR et al., 2011).

Como a cavitação tem comportamento instável, esse fenômeno só pode ser bem capturado por simulações em modelos tridimensionais. Nesses tipos de modelos, a convergência e a precisão das soluções numéricas podem ser melhoradas em comparação com os modelos bidimensionais ou unidimensionais para um determinado dispositivo (BRINKHORST et al., 2015).

Nos softwares ANSYS DesignModeler e ANSYS Meshing foi possível construir os dispositivos venturi em 3D e aplicar a malha do tipo hexaédrica, respectivamente, como mostra a Figura 8. Para minimizar a influência da instabilidade numérica, o comprimento da tubulação a montante e a jusante do dispositivo foi definido em 30 mm e 100 mm, respectivamente.

Para a realização do teste, foi escolhido o venturi com menor ângulo divergente (4 graus) e em pressão máxima de operação (760 kPa), visto que a combinação destes fatores promove o maior volume de cavidades, a maior turbulência e, consequentemente, traz a maior dificuldade em termos computacionais para a convergência e solução numérica, se comparado aos demais venturis e pressões de operação. Diante dessa lógica, a malha que garantir boa convergência numérica na condição mais desfavorável também garantirá boa convergência numérica em condições menos desfavoráveis, dispensando a realização do teste de independência de malha para cada venturi estudado neste trabalho.

Figura 8 – Zoom da malha computacional nas regiões de convergência, constrição e divergência e evidência da tubulação a montante e a jusante do venturi (30 mm e 100 mm, respectivamente)



Fonte: Do Autor, 2020

Deste modo, foi aplicado seis malhas diferentes neste dispositivo e o teste foi validado em função do perfil de pressão. As malhas foram geradas através da variação dos parâmetros de *Growth Rate* e funções *Face Sizing* e *Inflation* disponíveis no software ANSYS Meshing. Foi aplicado a função *Face Sizing* do tipo *element size* e comportamento *hard* na face da seção de constrição e a função *Inflation* na face da saída do venturi para a criação de camadas de elementos através da opção *smooth transition*. A malha com o menor número de elementos não possui estas duas últimas funções aplicadas. A Tabela 1 apresenta o estudo de refinamento da malha.

A simulação numérica foi realizada no software ANSYS Fluent que recebeu como dado de entrada a malha criada no software ANSYS Meshing, assim como exemplificado na Figura 5. Alguns parâmetros foram adotados e considerados: todas as simulações foram resolvidas através do algoritmo baseado em pressão, com velocidade absoluta e regime permanente. O modelo de mistura sem velocidade de deslizamento e o modelo k- $\omega$  com transporte de tensão de cisalhamento (SST) foi utilizado, respectivamente, como modelo multifásico e de

viscosidade. Além disso, foi empregado o modelo Schnerr-Sauer de cavitação com constantes de pressão de vaporização (3540 Pa) e densidade do número de bolhas (10<sup>13</sup>). Foram utilizadas as pressões de entrada e saída como condições de contorno, mantidas em 760 kPa e 9,9 kPa, respectivamente, com intensidade turbulenta de 6% e diâmetro hidráulico de 0,0254 m.

	Sizing	Face Sizing		n	Elementos	
Malha	Growth Rate	Element Size (mm)	Ratio	Max. Layers	Growth Rate	(10 <sup>6</sup> )
1	1,003	-	-	-	-	1,12
2	1,003	0,8	0,1	35	1,05	1,31
3	1,003	0,6	0,1	40	1,05	1,64
4	1,003	0,2	0,1	45	1,05	2,50
5	1,003	0,1	0,1	46	1,05	3,63
6	1,003	0,04	0,1	50	1,05	5,30

Tabela 1 – Estudo de refinamento da malha

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Na seção de solução numérica foi utilizado o esquema SIMPLEC com o método dos mínimos quadrados baseados em células para o cálculo do gradiente. Já para o cálculo da pressão foi utilizado o método PRESTO!. Para as equações de momento, energia cinética turbulenta e taxa de dissipação específica foi aplicado o esquema de discretização *Upwind* de segunda ordem, sendo o esquema de discretização *Upwind* de primeira ordem aplicado apenas para a resolução das equações de fração de volume. Por fim, foi utilizado o método híbrido de inicialização da solução e foi executado o cálculo de 20.000 iterações em todas as simulações.

#### 3.5.2. Simulação dos dispositivos

Após a determinação da malha independente, foi realizado o estudo da dinâmica dos fluidos computacional nos dispositivos venturi (Figura 7). Para isso, foram utilizados os parâmetros de pressão de entrada e saída obtidos nos experimentos hidráulicos de cavitação (Apêndice A) como condições de contorno. É importante ressaltar que todos os demais parâmetros adotados e considerados no teste de independência de malhas para a resolução numérica, incluindo os modelos multifásico, de viscosidade, de cavitação, bem como os esquemas e métodos de solução numérica, de inicialização e número de iterações mantiveramse os mesmos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1. EXPERIMENTOS HIDRÁULICOS

A Figura 9 e Figura 10 mostram o comportamento da vazão média e o número de cavitação em função da pressão de operação aplicada em cada venturi, respectivamente.

Na Figura 9 observa-se que o aumento da pressão aumenta os valores de vazão média. Além disso, nota-se que o venturi de 11 e 8 graus são os que apresentam maiores e menores valores de vazão, respectivamente. Outro ponto interessante de se observar é que na maioria dos venturis o aumento da pressão de 150 kPa para 760 kPa praticamente duplica os valores de vazão média.



Figura 9 - Vazão média em função da pressão de operação no sistema

Fonte: Do Autor, 2020

Já a Figura 10 mostra que o aumento da pressão diminui os valores de  $C_v$  e, como esperado, o venturi de 11 e 8 graus são os que apresentam menores e maiores valores, respectivamente. Todos os venturis apresentaram  $C_v \leq 1,0$ , exceto o venturi de 8 graus que teve  $C_v > 1,0$  na pressão de entrada de 150 kPa. Além disso, observa-se que entre as pressões de 300 e 440 kPa há uma mudança no comportamento do número de cavitação na maioria dos venturis, dado pela redução da taxa de decaimento do  $C_v$ . Este comportamento pode estar relacionado com a velocidade do fluido na garganta que varia com a diferença de pressão ao longo do reator (KULDEEP; SAHARAN, 2016).



Figura 10 – Número de cavitação em função da pressão de operação no sistema

Fonte: Do Autor, 2020

A intensidade da cavitação que ocorre dentro dos dispositivos também depende da pressão de operação e do número de cavitação, que são interdependentes um do outro. Com menor número de cavitação ou maior pressão de entrada, mais cavidades são formadas. No entanto, um valor muito pequeno de  $C_v$  pode levar à condição de "super cavitação" e a formação de "nuvens de cavitação", como mencionado por Saharan et al. (2011).

Portanto, a pressão de operação ideal e o número de cavitação dependem essencialmente do tipo de aplicação para qual a CH é destinada. De acordo com os estudos já realizados, valores de  $C_v$  entre 0,1 e 0,3 oferecem melhores rendimentos cavitacionais para a maioria das aplicações como, tratamento de águas residuais, síntese de biodiesel, nanoemulsificação e desinfecção microbiana. Porém, no caso de lodo com partículas sólidas de tamanho mícron e fluidos altamente viscosos os resultados indicam que maiores valores de  $C_v$  podem trazer melhores rendimentos (CARPENTER et al., 2017).

#### 4.2. DEGRADAÇÃO DA MELANOIDINA

A Figura 11 apresenta os resultados experimentais da degradação da melanoidina. Esta figura mostra as eficiências de degradação de COT em função das pressões de operação para cada venturi estudado.



Figura 11 – Eficiência de degradação de COT do composto melanoidina

Fonte: Do Autor, 2020

Com algumas ressalvas, pode-se observar que o aumento na pressão favorece a degradação em todos os venturis. Além disso, em pH inicial de 2,5 e tempo de operação de 30 minutos, as eficiências tiveram variações entre, aproximadamente, 2 e 14%.

A menor pressão (150 kPa) foi responsável pela menor eficiência de degradação nos venturis de 4, 8, 14 e 90 graus, porém com uma eficiência satisfatória no venturi de 11 graus ( $\approx$  7,5%). Já a maior pressão (760 kPa) garantiu eficiência satisfatória apenas para os venturis de 11 e 90 graus. Este resultado pode estar relacionado com o surgimento de nuvens de cavitação devido à elevada pressão, que pode ter reduzido a intensidade de colapso das microbolhas e diminuído a eficiência de degradação nos demais dispositivos. Trabalhos como os de Saharan et al. (2011), Capocelli et al. (2014) e Ashrafizadeh & Ghassemi (2015) corroboram com as descobertas de nuvens de cavitação e a sua influência na degradação de compostos via CH.

<sup>■150 ■300 ■440 ■600 ■760 (</sup>kPa)

Não apenas a elevada pressão pode produzir nuvens de cavitação, mas também a geometria destes dispositivos, especificadamente o parâmetro ângulo divergente. Menores ângulos divergentes possuem maiores zonas de baixa pressão e isso permite que as cavidades cresçam mais em comparação com os dispositivos de maiores ângulos. Em outras palavras, venturi com pequeno ângulo divergente pode atrasar a taxa de recuperação de pressão e aumentar o tempo em que as cavidades ficam na região de baixa pressão, além de poder levar a coalescência entre os radicais hidroxila. Semelhantes resultados são encontrados nos trabalhos de Pawar et al. (2017) e Simpson & Ranade (2018).

Diante destas informações, é possível justificar a baixa eficiência de degradação dos venturis de 4 e 8 graus. O primeiro teve eficiência satisfatória para uma única pressão de operação (300 kPa), ficando abaixo nas demais. Já o segundo não obteve eficiência satisfatória para as pressões de operação estudadas.

Além disso, o venturi de 14 graus apresentou eficiência satisfatória para uma única pressão (600 kPa), ficando abaixo nas demais pressões ( $\approx 5\%$  para a pressão de 440 kPa e < 5% para 150 e 300 kPa)

Nota-se, principalmente, que os venturis de 11 e 90 graus foram os que apresentaram as maiores eficiências de degradação (> 10%). O venturi de 11 graus teve eficiência ótima para duas pressões (600 e 760 kPa), enquanto que o venturi de 90 graus apenas para uma (760 kPa). Destaca-se, ainda, que o venturi de 11 graus obteve eficiência satisfatória nas pressões mais baixas (150 e 300 kPa).

A otimização do sistema de CH, para determinar o venturi e a pressão de operação que garantisse melhor eficiência de degradação da matriz melanoidina, foi realizada por meio de uma análise estatística. A Tabela 2 mostra os resultados da análise de variância de dois fatores com cinco níveis cada (two-way ANOVA), que avaliou a significância dos parâmetros de pressão de operação e ângulo divergente. Como o valor p foi inferior a 0,05, a ANOVA demonstra que os termos pressão, ângulo divergente e a relação entre ambos foram estatisticamente significativas neste estudo, com um nível de confiança de 95%.

Com a rejeição da hipótese nula, foi utilizado o método LSD de Fisher para avaliar a diferença entre pares de pressões de entrada e pares de ângulos divergentes com suas respectivas médias, entre os cinco diferentes níveis de cada fator (cinco pressões e cinco ângulos divergentes). A construção destes intervalos permitiu a identificação dos agrupamentos de acordo com essas diferenças. A Figura 12 e Tabela 3 mostram o intervalo de confiança de Fisher e os agrupamentos para as diferentes pressões, respectivamente. Já a Figura 13 e Tabela 4

mostram o intervalo de confiança de Fisher e os agrupamentos para os diferentes ângulos divergentes, respectivamente. O nível de confiança dessas análises estatísticas é de 95%.

Fonte	GL	SQ	QM	F	Р
Pressão	4	134,682	33,670	15,620	0,000
Ângulo	4	131,004	32,751	15,190	0,000
Pressão*Ângulo	16	224,594	14,037	6,510	0,000
Erro	25	53,906	2,156		
Total	49	544,185			

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Figura 12 – Intervalo de confiança de Fisher para as diferentes pressões de entrada **Pressão** 



A Figura 12 indica que considerando o nível de significância de 5%, não é possível rejeitar a hipótese de igualdade entre as médias dos pares (casos em que os intervalos contêm o valor 0): (300-150), (440-150), (440-300), (760-300), (760-440) e (760-600). Em outras palavras, se comparados entre si estes pares podem ter a mesma eficiência de degradação da melanoidina, não demonstrando diferenças significativas entre tais pressões. Por outro lado, observa-se que o intervalo dos pares (600-150), (760-150), (600-300) e (600-440) são significativamente diferentes (não contém o valor 0 em seus intervalos). Ou seja, quando

comparados entre si, estes pares podem promover diferenças significativas na degradação da melanoidina. Além disso, destaca-se que a pressão de 600 kPa foi a que mais se diferenciou das demais neste comparativo.

Como resultado da Figura 12, a Tabela 3 informa os agrupamentos para as diferentes pressões estudadas. Pode-se notar três grupos diferentes (A, B e C), sendo que a pressão de 600 kPa, com maior média, pertence ao grupo A, a pressão de 760 kPa pertence aos grupos A e B, as pressões de 300 e 440 kPa pertencem aos grupos B e C e a pressão de 150 kPa apenas ao C.

Portanto, a pressão de operação de 600 kPa é a que garante melhor eficiência de degradação da matriz melanoidina, de acordo com a análise estatística empregada neste trabalho.

Pressão	Ν	Média	Agrupamento		to	
600	10	8,06	А			
760	10	6,88	А	В		
300	10	5,26		В	С	
440	10	5,032		В	С	
150	10	3,28			С	

Tabela 3 – Informações de agrupamento para as diferentes pressões usando o método LSD de Fisher

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

A Figura 13 indica que considerando o nível de significância de 5%, não é possível rejeitar a hipótese de igualdade entre as médias dos pares: (8-4), (14-4), (90-4), (14-8), (90-8), (90-11), (90-14). Seguindo a mesma lógica, estes pares podem promover a mesma eficiência de degradação da melanoidina e não demonstram diferenças significativas entre estes ângulos. Entretanto, observa-se que o intervalo dos pares (11-4), (11-8) e (14-11) são significativamente diferentes. Isso quer dizer que, quando comparados, estes pares podem promover diferenças significativas na degradação da melanoidina. Além disso, destaca-se que o ângulo de 11 graus foi o que mais se diferenciou dos demais neste comparativo.

Como resultado da Figura 13, a Tabela 4 informa os agrupamentos para os diferentes ângulos estudados. Verifica-se dois grupos (A e B), sendo que o venturi com ângulo de 11 graus pertence somente ao grupo A e possui a maior média, o venturi de 90 graus pertence aos grupos A e B, e os demais pertencem ao grupo B apenas. Portanto, o venturi com ângulo divergente de 11 graus é o que garante melhor eficiência de degradação da matriz melanoidina, de acordo com a análise estatística empregada neste trabalho.



Figura 13 – Intervalo de confiança de Fisher para os diferentes ângulos divergentes

Tabela 4 – Informações de agrupamento para os diferentes ângulos divergentes usando o método LSD de Fisher

Ângulo	N	Média	Agrup	amento
11	10	8,65	А	
90	10	6,22	А	В
4	10	4,795		В
14	10	4,649		В
8	10	4,208		В

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Após a otimização do dispositivo venturi (11 graus) e da pressão de operação (600 kPa), foram realizados experimentos para compreender o efeito do pH na extensão da degradação da matriz melanoidina. A Figura 14 mostra o estudo do parâmetro pH através de cinco valores diferentes, desde uma condição mais ácida (pH = 2,50) até uma condição mais neutra (pH = 7,37).

Diante desta figura é possível observar que o aumento no valor do pH reduz a eficiência de degradação da melanoidina. Em condição mais ácida obtém-se a máxima degradação ( $\approx$  60%). Com o aumento do pH de 2,50 para 3,35 a degradação deste composto é reduzida de, aproximadamente, 60% para 30%. Ou seja, o aumento de 0,85 no valor do pH a partir de 2,50 reduz em 50% a eficiência de degradação. Entre os pHs 4,20 e 6,50 a eficiência se mantém em torno de 8,00% e, em pH 7,37 não há degradação da matriz melanoidina.





Outros trabalhos também identificam maior eficiência de degradação de compostos em faixas mais ácidas. Rajoriya, Bargole e Saharan (2017a, 2017b) estudaram a degradação de azul reativo 13 usando CH com diferentes dispositivos e diferentes aditivos oxidantes. Eles verificaram que em pressão de operação de 400 kPa, concentração inicial de 30 ppm e em pH 2,00 é obtida a descolorização máxima do composto. Nos estudos de degradação de Imidacloprida usando CH com POAs, Patil et al. (2014) também identificaram o aumento na degradação deste composto em condições mais ácidas. Utilizando um venturi fenda com ângulo divergente de 5,5 graus, concentração inicial de 20 ppm, pressão de operação de 400 kPa, durante 120 minutos, em pH 2,5 e 3,0 obtiveram, aproximadamente, 21% e 24% de degradação, respectivamente.

Fonte: Do Autor, 2020

A explicação para estes resultados se deve ao fato de que, como já mencionado antes, em condições mais ácidas há maior produção de radicais hidroxila e esta condição ácida impede a recombinação dos mesmos, aumentando o potencial oxidativo.

Além disso, o aumento na extensão da degradação depende muito da presença do poluente no estado molecular ou iônico. Para muitos compostos, em condições ácidas eles se localizam na interface cavidade/água devido sua natureza hidrofóbica, onde a concentração de radicais · OH é maxima, aumentando a degradação. Entretanto, em condições básicas estes compostos podem tornar-se hidrofílicos e permanecerem dissolvidos na solução, onde a presença dos radicais é menor (RAJORIYA; BARGOLE; SAHARAN, 2017a, 2017b)

O peróxido de hidrogênio foi utilizado como fonte adicional de radicais hidroxila de modo a intensificar o processo de degradação. Foram investigados quatro volumes de  $H_2O_2$ , variando de 5 a 35 ml, todos em pH 2,50, cujos efeitos são mostrados na Figura 15.





Fonte: Do Autor, 2020

Diante desta figura é possível observar um aumento na extensão da degradação de, aproximadamente, 35% para 60% com o aumento de 5 ml para 15 ml de  $H_2O_2$ . Além disso, verifica-se que volumes maiores do que 15 ml de peróxido tiveram redução na eficiência de degradação, como foram os casos das aplicações de 25 e 35 ml, que tiveram, aproximadamente, 5% e 13% de redução, respectivamente, quando comparados com a eficiência de degradação utilizando 15 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estes resultados indicam que diante dessas condições, o volume ideal de aplicação deste reagente é de 15 ml.

Resultados similares são encontrados nos estudos de Mishra & Gogate (2010), Wang et al. (2011), Gore et al. (2014), Raut-Jadhav et al. (2016) e Rajoriya, Bargole & Saharan (2017a) (2017b), que identificaram que além de uma proporção molar ideal entre o composto e o peróxido de hidrogênio, efeitos prejudiciais são observados devido à recombinação ou eliminação de radicais  $\cdot$  OH pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente.

Deste modo, a etapa experimental é concluída e os parâmetros otimizados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resumo dos parâmetros otimizados						
Venturi	Venturi Pressão de		H2O2	Eficiência de		
Operação				Degradação		
(graus)	(kPa)	-	(mL)	(%)		
11	600	2,50	15	61,0		
a	1 50				-	

Concentração inicial: 50 ppm.

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020

Diante desses resultados, é possível afirmar que a cavitação hidrodinâmica aliada ao peróxido de hidrogênio possui grande potencial para tratar o composto melanoidina proveniente das indústrias alimentícias e destilarias, em comparação com outras técnicas já investigadas. Com o uso da cavitação hidrodinâmica e peróxido de hidrogênio, foi possível atingir, em 30 minutos, um valor de eficiência de degradação de 61% em mg L<sup>-1</sup>, de carbono orgânico total.

Dwyer e Lant (2008) realizaram um tratamento preliminar em um efluente a base de melanoidina por irradiação UV/ $H_2O_2$  para avaliar a biodegradabilidade subsequente de carbono orgânico dissolvido e outros fatores. Utilizando apenas a técnica de irradiação com peróxido de hidrogênio, a eficiência de degradação de 60% foi atingida após 2 dias, aproximadamente, do início do tratamento.

Oliveira et al. (2018) sintetizaram ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e aplicaram como catalizador na reação de ozonização para degradação da melanoidina. Seus resultados mostram que sem o catalizador, a eficiência de degradação de 60% é alcançada em 120 minutos de tratamento, ao passo que, com o catalizador, essa mesma eficiência é atingida em 60 minutos.

## 4.3. NÚMERO DE CAVITAÇÃO E A EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO

A Figura 16 mostra o número de cavitação em função da pressão de operação, como apresentado anteriormente (Figura 10), porém dividida em três regiões distintas. Tais regiões indicam diferentes médias de eficiência de degradação.

Figura 16 – Relação entre Cv e médias de eficiência de degradação (região I, 3%, região II, 6% e região III, 12%)



Fonte: do Autor, 2020

Foi possível identificar que a região I, com Cv entre 1,20 e 0,50 apresentou menor média de degradação, apenas 3%. A região II, com Cv entre 0,50 e 0,20 teve 6% de média. Já a região III, com Cv entre 0,20 e 0,13 teve a maior média, de 12%.

Alguns trabalhos também relataram uma maior degradação de seus compostos em regiões de Cv próximas da que foi aqui encontrada. Nos estudos de Kuldeep e Saharan (2016) o Cv ótimo é obtido na faixa de 0,10 e 0,20 para os dispositivos de cavitação estudados por eles. Bagal e Gogate (2014) na degradação de diclofenaco sódico através de CH e fotocatálise heterogênea identificaram que o Cv entre 0,28 e 0,22 promoveu uma maior eficiência de degradação. Capocelli et al. (2014), nos estudos de degradação de p-nitrofenol, identificaram uma faixa ideal de Cv entre 0,30 e 0,25. Saharan et al. (2011) identificaram um Cv entre 0,15 e

0,25 como sendo ideal para a degradação de corante vermelho 120 reativo usando a cavitação hidrodinâmica.

Além do número de cavitação, os perfis de pressão ajudam a explicar a ocorrência do fenômeno nos dispositivos venturi. A formação e o crescimento das cavidades se dão quando a pressão do líquido atinge valores menores do que a sua pressão de vapor. Devido às condições geométricas destes dispositivos, a pressão do líquido se recupera e as cavidades entram em colapso adiabático liberando uma grande quantidade de energia e poder oxidativo (GOGATE, 2010; MAHULKAR; PANDIT, 2010).

## 4.4. ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CAVITAÇÃO HIDRODINÂMICA

#### 4.4.1. Teste de independência de malhas

A Figura 17 apresenta os resultados do teste de independência de malhas (Tabela 1) validado em função do perfil de pressão.



Figura 17 – Análise de sensibilidade de malha

Fonte: Do Autor, 2020

Verifica-se que o refinamento das malhas altera o perfil de pressão ao longo do eixo X do venturi, destacando a importância e a necessidade do teste. A malha 1, que apresenta o menor número de elementos e não utiliza as funções *Face Sizing* e *Inflation*, revela um perfil de pressão muito diferente dos demais, justificando o uso de tais funções para o refinamento das malhas nesse trabalho. Além disso, nota-se que as malhas 4, 5 e 6 indicam perfis de pressão satisfatórios, uma vez que seus comportamentos e suas regiões de recuperação de pressão se assemelham. As malhas 5 e 6 são as que mais se ajustaram ao longo do perfil de pressão. Como consequência de um menor número de elementos e, portanto, menor custo computacional para solução numérica, a malha 5  $(3,63 \times 10^6$  elementos) foi escolhida como a malha independente.

#### 4.4.2. Simulação dos dispositivos

A Figura 18A mostra os contornos de pressão de cada venturi em função da pressão de operação. Pode-se observar o aumento na extensão da região de baixa pressão em virtude do aumento da pressão de operação e da redução do ângulo divergente. Diversos estudos também relatam um aumento dessa extensão com o aumento da pressão de entrada (ASHRAFIZADEH; GHASSEMI, 2015; KULDEEP; SAHARAN, 2016; ZHANG et al., 2018).

A recuperação da pressão ocorre de maneira gradativa nos venturis com ângulo divergente entre 4 e 14 graus, porém de maneira abrupta e pontual no venturi de 90 graus, visto que para esse venturi a região de baixa pressão se localiza majoritariamente na seção de constrição. Para as pressões de 760 e 600 kPa, as zonas de cavitação foram mais intensas em relação às zonas de cavitação das pressões de 440 e 300 kPa, que se apresentam como intermediárias. Já a zona de cavitação da pressão de 150 kPa aponta menor intensidade.

A Figura 18B mostra o perfil de pressão dos dispositivos venturi na zona de baixa pressão. Para a construção desses perfis, os dados foram coletados no centro de massa dos dispositivos. Nota-se que próximo de 0,06 m, contados a partir do início de cada dispositivo, a pressão cai drasticamente, resultado da passagem do fluido pela constrição. Como mencionado anteriormente, o aumento na pressão de operação e a redução no ângulo divergente aumentam a extensão da região de baixa pressão.

Além disso, observa-se que em todas as pressões de operação o aumento no ângulo divergente aumenta a taxa de recuperação da pressão. Por exemplo, diante da pressão de 760 kPa a recuperação da pressão no venturi de 4 graus se estende em, aproximadamente, 0,02 m (entre 0,09 m e 0,11 m), já no venturi de 14 graus em, aproximadamente, 0,015 m (entre 0,065 e 0,08 m.



Figura 18 – A - Contorno de pressão dos venturis em função da pressão de operação. B - Perfil de pressão dos venturis na zona de baixa pressão

Fonte: Do Autor, 2020

# 4.5. PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS DE PERFIL DE PRESSÃO E VOLUME DE CAVIDADES

A Figura 19 mostra o perfil de pressão na zona de baixa pressão dos venturis de 4, 8, 11 e 90 graus em suas pressões de operação de 760, 150, 600 e 760 kPa, juntamente com o resultado de eficiência de degradação que cada par venturi-pressão obteve, sendo de 4,91%, 1,54%, 14,32% e 10,79%, respectivamente.

Os perfis de pressão dos venturis com ângulo divergente de 4 e 90 graus delimitam o intervalo da zona de baixa pressão de todos os dispositivos, que se estende por 5 centímetros entre 0,06 e 0,11 m.

Pode-se observar que o venturi de 90 graus com pressão de 760 kPa apresentou a menor extensão da zona de baixa pressão, porém atingiu uma alta eficiência de degradação. Com uma extensão um pouco maior da zona de baixa pressão, o venturi de 8 graus e pressão de 150 kPa foi o que obteve a menor eficiência de degradação. Ao lado deste, têm-se o venturi de 11 graus em pressão de 600 kPa, que obteve a maior eficiência de degradação. Por fim, o venturi de 4 graus com pressão de 760 kPa, que apresentou a maior extensão da zona de baixa pressão, porém, uma baixa eficiência de degradação.



Figura 19 - Relação entre o perfil de pressão e a eficiência de degradação

Fonte: Do Autor, 2020

Diante destes resultados, verifica-se que na extensão de 5 centímetros de zona de baixa pressão são encontradas diferentes eficiências de degradação e que não necessariamente a menor eficiência encontra-se no perfil mais curto ou alongado e vice-versa.

Essa aleatoriedade está relacionada à influência de diversos outros fatores atuando em conjunto, tais como, pressão de entrada, ângulo divergente do dispositivo, número de cavitação, entre outros.

A Figura 20 mostra a eficiência de degradação da melanoidina e a porcentagem de cavidades em função do ângulo divergente dos venturis e da pressão de operação do sistema.

Diante desta figura, é possível notar que o aumento na pressão de operação do sistema causa um aumento na porcentagem de cavidades em todos os venturis. Além disso, há uma grande redução na porcentagem de cavidades com o aumento do ângulo divergente.

O venturi com ângulo divergente de 4 graus foi o que teve a maior porcentagem de cavidades, variando entre 0,04 e 0,74 %, seguido do venturi de 8 graus, que variou entre 0,002 e 0,085 %. A partir do venturi de 11 graus, é observado que os valores de porcentagem de cavidades ficam muito menores, independentemente da pressão aplicada no sistema.

Estes resultados indicam que a porcentagem de cavidades mesmo sendo pequena evidencia o fenômeno e que a aleatoriedade da eficiência de degradação advém, assim como no resultado anterior do perfil de pressão, da influência de diversos outros parâmetros.

Figura 20 – Volume de cavidades nos dispositivos venturi (linha) e eficiência de degradação (barra) em função da pressão de operação.





Fonte: Do Autor, 2020

## 5. CONCLUSÃO

Este trabalho investigou por meio da cavitação hidrodinâmica a eficiência de degradação do composto melanoidina. Foi estabelecida a concentração inicial do composto em 50 ppm e tempo de atividade cavitacional de 30 minutos. Os experimentos foram realizados em um sistema de circuito fechado, onde o fenômeno de cavitação hidrodinâmica ocorreu pela passagem do composto nos dispositivos venturi. A simulação numérica computacional foi desenvolvida para investigar os parâmetros hidrodinâmicos deste fenômeno. Os principais resultados evidenciam que:

- A cavitação hidrodinâmica foi eficiente em degradar o composto melanoidina. Os parâmetros que influenciaram diretamente a eficiência de degradação são: ângulo divergente do dispositivo venturi, pressão de operação, pH e peróxido de hidrogênio.
- O venturi com ângulo divergente de 11 graus e a pressão de 600 kPa apresentou a melhor eficiência de degradação para este composto, de aproximadamente 14%.
- Em condições mais ácidas (pH inicial de 2,50) foi obtida a máxima eficiência de degradação.
- O efeito sinérgico produzido pela combinação de peróxido de hidrogênio e cavitação hidrodinâmica elevou a eficiência de remoção de melanoidina de 14% (somente cavitação hidrodinâmica) para 61%.
- O número de cavitação (Cv) apresentou faixa ótima de trabalho entre 0,13 e 0,20.
- O teste de independência de malhas demonstrou ser essencial para o estudo do fenômeno por meio de CFD. A malha independente possui 3,63×106 elementos.
- O modelo bifásico apresentou confiabilidade em seus resultados para todas as faixas de pressão de operação adotadas. O aumento na pressão de operação do sistema e a redução no ângulo divergente dos dispositivos causaram um aumento na extensão da região de baixa pressão. O aumento no ângulo divergente aumentou a taxa de recuperação da pressão;
- A eficiência de degradação analisada pelos parâmetros hidrodinâmicos de perfil de pressão e volume de cavidades apresentou aleatoriedade, pois é influenciada por diversos outros parâmetros tais como: pressão de entrada, ângulo divergente, número de cavitação, entre outros.

## RECOMENDAÇÃO

A cavitação hidrodinâmica, juntamente com peróxido de hidrogênio, apresentou grande potencial para tratar compostos proveniente das indústrias alimentícias e destilarias devido à elevada eficiência de degradação do composto melanoidina. Este trabalho sugere que mais estudos sejam feitos nas áreas experimental e computacional de modo a ampliar o conhecimento do fenômeno e suas potencialidades na degradação de compostos.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, An; BORRELLI, Rosa Cinzia; FOGLIANO, Vincenzo; KIMPE, Norbert de. Thermal Degradation Studies of Food Melanoidins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 10, p. 4136-4142, maio 2005. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf047903m.

ADHIKARI, Ram; VAZ, Jerson; WOOD, David. Cavitation Inception in Crossflow Hydro Turbines. **Energies**, v. 9, n. 4, p. 1-12, 24 mar. 2016. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/en9040237.

ANASTASIOU, Natasa; MONOU, Maria; MANTZAVINOS, Dionissios; KASSINOS, Despo. Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. **Desalination**, v. 248, n. 1-3, p.836-842, nov. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.11.006.

ARAUJO, Matheus Neves de; SOEIRA, Thiago Vinicius Ribeiro; POLETO, Cristiano; REZENDE, Elias Gabriel Fernandes de; CAPPA, Otávio Augusto Puglieri; FERREIRA, Deusmaque Carneiro; ROCHA, Vinícius Carvalho; GONÇALVES, Julio Cesar de Souza Inácio. Removal of natural organic matter in waters using hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (HC-H2O2). **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 24, Ed. Especial, p. 1-17, dez. 2020

ASHRAFIZADEH, Seyed Mehdi; GHASSEMI, Hojat. Experimental and numerical investigation on the performance of small-sized cavitating venturis. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 42, p. 6-15, abr. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2014.12.007.

BADVE, Mandar P.; BHAGAT, Mihir N.; PANDIT, Aniruddha B.. Microbial disinfection of seawater using hydrodynamic cavitation. **Separation and Purification Technology**, v. 151, p. 31-38, set. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.020.

BAGAL, Manisha V.; GOGATE, Parag R.. Degradation of 2,4-dinitrophenol using a combination of hydrodynamic cavitation, chemical and advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 5, p. 1226-1235, set. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.02.004.

BAGAL, Manisha V.; GOGATE, Parag R.. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1035-1043, maio 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.10.020.

BASHIR, Tausif A. et al. The CFD driven optimisation of a modified venturi for cavitational activity. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Mumbai, v. 89, n. 6, p.1366-1375, 17 mar. 2011. Wiley Online Library. https://doi.org/10.1002/cjce.20500

BATISTA, Marylia Duarte et al. Use of Hydrodynamic Cavitation for Algae Removal: Effect on the Inactivation of Microalgae Belonging to Genus Scenedesmus. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, n. 11, p.1-8, nov. 2017. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11270-017-3624-x.

BRENNEN, Christopher Earls. Cavitation and bubble dynamics. **Oxford**: Oxford University Press, 1995. 254 p.

BRINKHORST, S.; VON LAVANTE, E.; WENDT, G. Numerical investigation of cavitating Herschel Venturi-Tubes applied to liquid flow metering. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 43, p. 23-33, jun. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2015.03.004.

CÄMMERER, B.; KROH, L.w.. Investigation of the influence of reaction conditions on the elementary composition of melanoidins. **Food Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 55-59, jan. 1995. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0308-8146(95)95786-6

CÄMMERER, Bettina; JALYSCHKO, Walentina; KROH, Lothar W.. Intact Carbohydrate Structures as Part of the Melanoidin Skeleton. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 2083-2087, mar. 2002. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf011106w.

CAÑIZARES, P.; HERNÁNDEZ, M.; RODRIGO, M. A.; SAEZ, C.; BARRERA, C. E.; ROA, G. Electrooxidation of Brown-Colored Molasses Wastewater. Effect of the Electrolyte Salt on the Process Efficiency. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 3, p.1298-1301, 4 fev. 2009. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ie801038t.

CAPOCELLI, Mauro; PRISCIANDARO, Marina; LANCIA, Amedeo; MUSMARRA, Dino. Hydrodynamic cavitation of p-nitrophenol: a theoretical and experimental insight: A theoretical and experimental insight. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 1-8, out. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.102.

CARPENTER, Jitendra et al. Hydrodynamic cavitation: an emerging technology for the intensification of various chemical and physical processes in a chemical process industry: an emerging technology for the intensification of various chemical and physical processes in a chemical process industry. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 5, p. 1-37, 1 jan. 2017. Walter de Gruyter GmbH. http://dx.doi.org/10.1515/revce-2016-0032.

CHANDRA, Ram; BHARAGAVA, Ram Naresh; RAI, Vibhuti. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p.4648-4660, jul. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.057.

CHAVAN, Kanchan; BHINGOLE, B; RAUT, J; PANDIT, A B. Numerical Optimization of converging diverging miniature cavitating nozzles. **Journal of Physics**: Conference Series, v. 656, n. 1, p. 1-4, 3 dez. 2015. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/656/1/012138.

CHRISTOFORAKOS, Nikolaos Pr; LAZARIDIS, Nikolaos K. Melanoidin removal from aqueous systems by a hybrid flotation-filtration technique. **Journal of Chemical Technology** & **Biotechnology**, v. 93, n. 8, p.2422-2428, 2 mar. 2018. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5591. DAHIYA, Jagroop; SINGH, Dalel; NIGAM, Poonam. Decolourisation of synthetic and spentwash melanoidins using the white-rot fungus Phanerochaete chrysosporium JAG-40. **Bioresource Technology**, v. 78, n. 1, p.95-98, maio 2001. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00119-x.

DASTANE, Gaurav G.; THAKKAR, Harsh; SHAH, Rushabh; PERALA, Sivaramakrishna; RAUT, Janhavi; PANDIT, A.b.. Single and multiphase CFD simulations for designing cavitating venturi. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 149, p. 1-12, set. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2019.06.036.

DULAR, Matevž et al. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p.577-588, mar. 2016. Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010

DWYER, Jason; GRIFFITHS, Peter; LANT, Paul. Simultaneous colour and DON removal from sewage treatment plant effluent: Alum coagulation of melanoidin. **Water Research**, v. 43, n. 2, p.553-561, fev. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.053.

DWYER, Jason; LANT, Paul. Biodegradability of DOC and DON for UV/H2O2 pre-treated melanoidin based wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p.47-54, out. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.05.016.

ECHAVARRÍA, A. P.; PAGÁN, J.; IBARZ, A.. Melanoidins Formed by Maillard Reaction in Food and Their Biological Activity. **Food Engineering Reviews**, v. 4, n. 4, p. 203-223, 10 ago. 2012. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s12393-012-9057-9.

GOGATE, Parag R.. Application of cavitational reactors for water disinfection: current status and path forward: Current status and path forward. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n. 4, p. 801-815, dez. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.001.

GOGATE, Parag R.. Hydrodynamic Cavitation for Food and Water Processing. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 6, p. 996-1011, 12 ago. 2010. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11947-010-0418-1.

GOGATE, Parag R.; KABADI, Abhijeet M.: A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 60-72, abr. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2008.10.006.

GOGATE, Parag R.; PATIL, Pankaj N.. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 25, p. 60-69, jul. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.016.

GORE, Mohan M.; SAHARAN, Virendra Kumar; PINJARI, Dipak V.; CHAVAN, Prakash V.; PANDIT, Aniruddha B.. Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 3, p. 1075-1082, maio 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.015.

HELLWIG, Michael; HENLE, Thomas. Baking, Ageing, Diabetes: a short history of the maillard reaction: A Short History of the Maillard Reaction. **Angewandte Chemie** International Edition, v. 53, n. 39, p. 10316-10329, 9 jul. 2014. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/anie.201308808.

HERZFELD, Judith; RAND, Danielle; MATSUKI, Yoh; DAVISO, Eugenio; MAK-JURKAUSKAS, Melody; MAMAJANOV, Irena. Molecular Structure of Humin and Melanoidin via Solid State NMR. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 19, p. 5741-5745, 19 maio 2011. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jp1119662.

HODGE, J. E.. Dehydrated Foods, Chemistry of Browning Reactions in Model Systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 1, n. 15, p.928-943, out. 1953. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf60015a004.

HOFMANN, Thomas. Studies on the Influence of the Solvent on the Contribution of Single Maillard Reaction Products to the Total Color of Browned Pentose/Alanine Solutions: A Quantitative Correlation Using the Color Activity Concept. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 3912-3917, out. 1998. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf980478a.

KIM, Ji-sang; LEE, Young-soon. FT-IR and X-Ray Diffraction Characterization of Melanoidins Formed from Glucose and Fructose with Amino Acid Enantiomers in the Maillard Reaction. **Food Science and Biotechnology**, v. 18, n. 2, p. 546-551, nov. 2009.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S.. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p.1133-1140, jun. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.019.

KOTSIOPOULOU, Nikoletta G.; LIAKOS, Theodoros I.; LAZARIDIS, Nikolaos K.. Melanoidin chromophores and betaine osmoprotectant separation from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 496-502, abr. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.063.

KULDEEP; SAHARAN, Virendra Kumar. Computational study of different venturi and orifice type hydrodynamic cavitating devices. **Journal of Hydrodynamics**, v. 28, n. 2, p.293-305, abr. 2016. Elsevier BV. https://doi.org/10.1016/S1001-6058(16)60631-5

LEDL, Franz; SCHLEICHER, Erwin. New Aspects of the Maillard Reaction in Foods and in the Human Body. Angewandte **Chemie** International Edition in English, v. 29, n. 6, p. 565-594, jun. 1990. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/anie.199005653.

LIAKOS, Theodoros I.; LAZARIDIS, Nikolaos K.. Melanoidin removal from molasses effluents by adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, v. 10, p.156-164, abr. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.02.006.

LIAKOS, Thodoros I.; LAZARIDIS, Nikolaos K.. Melanoidins removal from simulated and real wastewaters by coagulation and electro-flotation. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p.269-277, abr. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.003.

LÓPEZ, Iván; BORZACCONI, Liliana; PASSEGGI, Mauricio. Anaerobic treatment of sugar cane vinasse: treatability and real-scale operation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, n. 5, p.1320-1327, 1 dez. 2017. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5493.

MACHADO, Polyane Ribeiro; SOEIRA, Thiago Vinícius Ribeiro; PAGAN, Fausto de Souza; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; GONÇALVES, Julio Cesar de Souza Inácio; FERREIRA, Deusmaque Carneiro. Synergistic bromothymol blue dye degradation with hydrodynamic cavitation and hydrogen peroxide (HC-H2O2). **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 15, n. 3, p. 1-14, 2 jun. 2020. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). http://dx.doi.org/10.4136/ambiagua.2518.

MADDIKERI, Ganesh L.; GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B.. Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil. **Fuel**, v. 137, p. 285-292, dez. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.013.

MAHULKAR, A.; PANDIT, A.. Analysis of hydrodynamic and acoustic cavitation reactors. Saarbrücken, Germany: Vdm Verlag, 2010. 200 p.

MEZULE, L. et al. A simple technique for water disinfection with hydrodynamic cavitation: Effect on survival of Escherichia coli. **Desalination**, v. 248, n. 1-3, p.152-159, nov. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.051.

MISHRA, Kashyap P.; GOGATE, Parag R.. Intensification of degradation of Rhodamine B using hydrodynamic cavitation in the presence of additives. **Separation and Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 385-391, nov. 2010. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.09.008.

MOHOLKAR, Vijayanand S.; PANDIT, Aniruddha B.. Bubble behavior in hydrodynamic cavitation: effect of turbulence: Effect of turbulence. **Aiche Journal**, v. 43, n. 6, p. 1641-1648, jun. 1997. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/aic.690430628.

MOHSIN, Ghassan Faisal; SCHMITT, Franz-josef; KANZLER, Clemens; EPPING, Jan Dirk; FLEMIG, Sabine; HORNEMANN, Andrea. Structural characterization of melanoidin formed from d-glucose and l-alanine at different temperatures applying FTIR, NMR, EPR, and MALDI-ToF-MS. **Food Chemistry**, v. 245, p.761-767, abr. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.115.

MORALES, Francisco J.; SOMOZA, Veronika; FOGLIANO, Vincenzo. Physiological relevance of dietary melanoidins. **Amino Acids**, v. 42, n. 4, p. 1097-1109, 15 out. 2010. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s00726-010-0774-1.

NIKOLOV, Plamen Y.; YAYLAYAN, Varoujan A.. Thermal Decomposition of 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyde (HMF) and Its Further Transformations in the Presence of Glycine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 18, p. 10104-10113, 28 set. 2011. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf202470u. OLIVEIRA, Jivago Schumacher de; SALLA, Julia da Silveira; KUHN, Raquel Cristine; JAHN, Sérgio Luiz; FOLETTO, Edson Luiz. Catalytic Ozonation of Melanoidin in Aqueous Solution over CoFe2O4 Catalyst. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1-9, 8 nov. 2018. FapUNIFESP (SciELO). http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2018-0405.

OLIVEIRA, M.; QUEDA, C.; DUARTE, E.. Aerobic treatment of winery wastewater with the aim of water reuse. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 5, p.1217-1223, 1 maio 2009. IWA Publishing. http://dx.doi.org/10.2166/wst.2009.558.

ONYANGO, Maurice; KITTINYA, Jacob; HADEBE, Nomcebo; OJIJO, Vincent; OCHIENG, Aoyi. Sorption of melanoidin onto surfactant modified zeolite. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 4, p.385-395, 2011. National Library of Serbia. http://dx.doi.org/10.2298/ciceq1101250250.

PATIL, Mohan Narayan; PANDIT, Aniruddha B.. Cavitation – A novel technique for making stable nano-suspensions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 5, p. 519-530, jul. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.10.007.

PATIL, Pankaj N.; BOTE, Sayli D.; GOGATE, Parag R.. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p.1770-1777, set. 2014.

PATIL, Pankaj N.; GOGATE, Parag R.. Degradation of methyl parathion using hydrodynamic cavitation: effect of operating parameters and intensification using additives. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 172-179, jul. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.019.

PAWAR, Sandip K.; MAHULKAR, Amit V.; PANDIT, Aniruddha B.; ROY, Kuldeep; MOHOLKAR, Vijayanand S.. Sonochemical effect induced by hydrodynamic cavitation: comparison of venturi/orifice flow geometries. **Aiche Journal**, v. 63, n. 10, p. 4705-4716, 12 jun. 2017. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/aic.15812.

PELIZER, Lúcia Helena; PONTIERI, Márcia Helena; MORAES, Iracema de Oliveira. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS AGRO-INDUSTRIAIS EM PROCESSOS BIOTECNOLÓGICOS COMO PERSPECTIVA DE REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL. Journal of Technology Management & Innovation, Santiago, Chile, v. 2, n. 1, p. 118-127, mar. 2007.

PEÑA, M.; COCA, M.; GONZÁLEZ, G.; RIOJA, R.; GARCÁA, M.t.. Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p.893-900, jun. 2003. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(03)00159-0.

PRADHAN, Amey A.; GOGATE, Parag R.. Removal of p-nitrophenol using hydrodynamic cavitation and Fenton chemistry at pilot scale operation. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 77-82, 1 jan. 2010. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.042.

RAJORIYA, Sunil et al. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p.1109-1115, fev. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.005. RAJORIYA, Sunil; BARGOLE, Swapnil; SAHARAN, Virendra Kumar. Degradation of reactive blue 13 using hydrodynamic cavitation: effect of geometrical parameters and different oxidizing additives. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 37, p. 192-202, jul. 2017a. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.01.005.

RAJORIYA, Sunil; BARGOLE, Swapnil; SAHARAN, Virendra Kumar. Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: reaction mechanism and pathway. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 183-194, jan. 2017b. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.028.

RAMEZANI, Ali; DARZI, Ghasem Najafpour; MOHAMMADI, Maedeh. Removal of melanoidin from molasses spent wash using fly ash-clay adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p.1035-1041, 30 mar. 2011. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11814-010-0474-2.

RAPPERT, S.; MÜLLER, R.. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries. **Waste Management**, v. 25, n. 9, p.887-907, jan. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2005.07.008.

RAUT-JADHAV, Sunita; BADVE, Mandar P.; PINJARI, Dipak V.; SAINI, Daulat R.; SONAWANE, Shirish H.; PANDIT, Aniruddha B.. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H2O2 and ozone). **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 326-335, jul. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.019.

RAUT-JADHAV, Sunita; SAHARAN, Virendra K.; PINJARI, Dipak V.; SAINI, Daulat R.; SONAWANE, Shirish H.; PANDIT, Aniruddha B.. Intensification of degradation of imidacloprid in aqueous solutions by combination of hydrodynamic cavitation with various advanced oxidation processes (AOPs). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 850-857, dez. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.07.029.

RUBINSZTAIN, Y.; YARIV, S.; IOSELIS, P.; AIZENSHTAT, Z.; IKAN, R.. Characterization of melanoidins by IR spectroscopy—I. Galactose-glycine melanoidins. **Organic Geochemistry**, v. 9, n. 3, p. 117-125, jan. 1986. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(86)90101-4.

SAHARAN, Virendra K.; PINJARI, Dipak V.; GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B.. Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment. **Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse**, p. 141-191, 2014. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-099968-5.00003-9.

SAHARAN, Virendra Kumar; BADVE, Mandar P.; PANDIT, Aniruddha B.. Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 100-107, dez. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.018.

SAHARAN, Virendra Kumar; RIZWANI, Manav A.; MALANI, Aqeel A.; PANDIT, Aniruddha B.. Effect of geometry of hydrodynamically cavitating device on degradation of orange-G. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 345-353, jan. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.011.

SÁNCHEZ, I.m. Román; RUIZ, J.m. Molina; LÓPEZ, J.l. Casas; PÉREZ, J.a. Sánchez. Effect of environmental regulation on the profitability of sustainable water use in the agro-food industry. **Desalination**, v. 279, n. 1-3, p.252-257, set. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.015.

SANTAL, Anita Rani; SINGH, N.p.; SAHARAN, Baljeet Singh. Biodegradation and detoxification of melanoidin from distillery effluent using an aerobic bacterial strain SAG5 of Alcaligenes faecalis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p.319-324, out. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.068.

SAXENA, Shivendu; SAHARAN, Virendra Kumar; GEORGE, Suja. Enhanced synergistic degradation efficiency using hybrid hydrodynamic cavitation for treatment of tannery waste effluent. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 1406-1421, out. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.135.

SEKOULOV, I.. Sustainable development of wastewater treatment strategies for the food industries. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 12, p.315-320, 1 jun. 2002. IWA Publishing. http://dx.doi.org/10.2166/wst.2002.0440.

SIMPSON, Alister; RANADE, Vivek V.. Modeling hydrodynamic cavitation in venturi: influence of venturi configuration on inception and extent of cavitation. **Aiche Journal**, v. 65, n. 1, p. 421-433, 5 out. 2018. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/aic.16411

TAO, Y., CAI, J., HUAI, X., LIU, B., GUO, Z. Application of Hydrodynamic Cavitation to Wastewater Treatment. **Chemical Engineering & Technology Journal**, v. 39, p. 1363-1376. 13 de abril de 2016.

THANEKAR, Pooja; PANDA, Mihir; GOGATE, Parag R.. Degradation of carbamazepine using hydrodynamic cavitation combined with advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 567-576, jan. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.08.001.

TRESSL, Roland; WONDRAK, Georg T.; GARBE, Leif-a.; KRÜGER, Ralph-peter; REWICKI, Dieter. Pentoses and Hexoses as Sources of New Melanoidin-like Maillard Polymers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 5, p. 1765-1776, maio 1998. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/jf970973r.

WANG, Jingang et al. Degradation of reactive brilliant red K-2BP in aqueous solution using swirling jet-induced cavitation combined with H2O2. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 2, p. 494-500, mar. 2011. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.08.006.

YAYLAYAN, V.a.; KAMINSKY, E.. Isolation and structural analysis of maillard polymers: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system: caramel and melanoidin formation in glycine/glucose model system. **Food Chemistry**, v. 63, n. 1, p. 25-31, set. 1998. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0308-8146(97)00237-9.

ZHANG, Yunge; TIAN, Yiping; ZHANG, Zhitao; LIN, Shaoyun. Experimental and numerical study of cavitating flow with suction in a mixing reactor for water treatment.
**Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 796-804, dez. 2018. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.183.

ZHOU, Yu; LIANG, Zhen; WANG, Yanxin. Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate. **Desalination**, v. 225, n. 1-3, p.301-311, maio 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.010.

Vo		Hidrónliag					Computacional			Experimental						
ver	ituri		rnui aunca				Computacional			#1			#2			Eficiência
Ângulo	Volume	P1	P2	Q-exp	σ	Cv	Q-cpu	Vol. Cavidades	% Vol. Cav.	ТОС- 0	TOC- 30	Eficiência- 1	ТОС- 0	TOC- 30	Eficiência- 2	Média
	mm <sup>3</sup>	kPa	kPa	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	-	-	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	mm <sup>3</sup>	%	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	%	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>.</sup>	%	Δ
4	39038	150	7,16	4,93E-05	8,49E-07	0,80	5,88E-05	15,947	0,040850	55,95	54,11	3,29	55,27	54,08	2,15	2,72
4	39038	300	8,14	6,09E-05	8,29E-07	0,52	7,49E-05	62,378	0,159787	49,74	48,97	1,55	55,19	54,34	1,54	1,54
4	39038	440	9,22	7,34E-05	2,12E-06	0,36	8,53E-05	137,193	0,351434	35,05	33,09	5,59	35,00	31,59	9,74	7,67
4	39038	600	9,51	8,29E-05	7,01E-07	0,28	1,13E-04	215,378	0,551714	36,08	35,15	2,58	35,62	34,69	2,61	2,59
4	39038	760	9,90	9,50E-05	2,00E-06	0,21	1,29E-04	289,969	0,742787	28,59	28,59	0,00	33,33	32,08	3,75	1,88
8	70848	150	6,86	4,05E-05	2,08E-06	1,18	5,88E-05	1,536	0,002168	46,77	44,09	5,73	52,47	47,56	9,36	7,54
8	70848	300	7,55	4,97E-05	5,60E-07	0,79	7,49E-05	6,453	0,009108	50,25	47,61	5,25	50,44	49,38	2,10	3,68
8	70848	440	7,26	5,77E-05	1,06E-06	0,58	8,70E-05	16,410	0,023162	43,21	39,12	9,46	44,08	41,06	6,85	8,16
8	70848	600	8,53	7,00E-05	5,81E-07	0,40	9,95E-05	33,682	0,047541	50,78	48,72	4,06	50,09	49,24	1,70	2,88
8	70848	760	9,12	8,16E-05	1,56E-06	0,29	1,11E-04	59,797	0,084402	51,02	48,73	4,49	50,55	48,73	3,60	4,04
11	78308	150	7,94	6,32E-05	1,40E-06	0,48	5,88E-05	0,739	0,000943	50,14	47,98	4,31	42,15	40,44	4,06	4,18
11	78308	300	9,17	8,49E-05	6,33E-06	0,27	7,48E-05	1,601	0,002045	43,78	41,68	4,80	53,62	50,97	4,94	4,87
11	78308	440	10,20	9,16E-05	2,11E-06	0,23	8,73E-05	3,275	0,004182	39,65	38,76	2,24	45,77	44,35	3,10	2,67
11	78308	600	11,28	1,02E-04	3,08E-06	0,18	9,95E-05	7,528	0,009614	41,80	39,97	4,38	43,48	40,55	6,74	5,56
11	78308	760	11,77	1,21E-04	1,86E-06	0,13	1,10E-04	14,155	0,018076	39,52	35,87	9,24	40,82	38,16	6,51	7,87
14	81318	150	7,16	4,41E-05	2,28E-06	0,99	5,88E-05	0,532	0,000654	49,88	46,78	6,21	47,09	45,67	3,02	4,62
14	81318	300	7,85	5,97E-05	5,41E-07	0,54	7,48E-05	0,938	0,001153	40,17	38,08	5,20	50,33	47,64	5,35	5,27
14	81318	440	8,43	7,21E-05	1,55E-06	0,37	8,72E-05	1,332	0,001638	35,67	30,10	15,62	37,77	32,85	13,03	14,32
14	81318	600	8,92	8,11E-05	7,83E-07	0,29	9,95E-05	2,078	0,002555	40,22	36,24	9,90	43,26	39,25	9,27	9,58
14	81318	760	9,41	9,24E-05	1,86E-06	0,23	1,10E-04	3,943	0,004848	37,35	34,51	7,60	47,13	44,58	5,41	6,51
90	97778	150	7,16	5,27E-05	8,21E-06	0,70	5,12E-05	0,000	0,000000	43,07	40,76	5,36	47,58	45,46	4,46	4,91
90	97778	300	8,14	6,57E-05	7,82E-07	0,45	7,25E-05	0,002	0,000002	43,09	40,58	5,82	40,67	38,42	5,53	5,68
90	97778	440	9,02	7,70E-05	7,41E-08	0,33	8,81E-05	0,024	0,000025	40,02	35,78	10,59	38,70	34,62	10,54	10,57
90	97778	600	9,51	8,14E-05	3,62E-06	0,29	1,03E-04	0,230	0,000235	42,87	41,52	3,15	40,08	39,24	2,10	2,62
90	97778	760	10,20	9,76E-05	6,66E-07	0,20	1,15E-04	0,507	0,000519	36,78	32,64	11,26	39,53	35,45	10,32	10,79

## **APÊNDICE A – DADOS HIDRÁULICOS, COMPUTACIONAIS E EXPERIMENTAIS**

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2020