



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA DE OZONIZAÇÃO BASEADO EM COLUNA DE BORBULHAMENTO

Autor: José Ricardo Pacheco

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P115a Pacheco, José Ricardo
Avaliação de um sistema de ozonização baseado em
coluna de borbulhamento / José Ricardo Pacheco. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Marco Aurélio Cremasco.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ozonização. 2. Ozônio. 3. Água - Purificação -
Ozonização. 4. Água residuais - Purificação -
Ozonização. I. Cremasco, Marco Aurélio. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Evaluation of an ozonation system based on bubble column

Palavras-chave em Inglês: Ozonation, Ozone, Water - Purification - Ozonation, Waste
water - Purification - Ozonation

Área de concentração: Engenharia de Processo

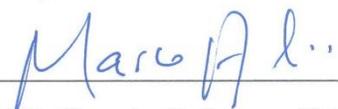
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Mauro da Silva Sá Ravagnani, Edson Tomaz

Data da defesa: 28-02-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação defendida por José Ricardo Pacheco e aprovada em 28 de fevereiro de 2012
pela banca examinadora constituída pelos doutores:



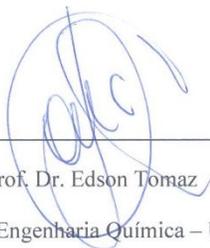
Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco (Orientador)

Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP



Prof. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani

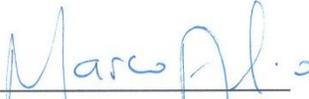
Departamento de Engenharia Química – UEM



Prof. Dr. Edson Tomaz

Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE/DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO JOSÉ RICARDO PACHECO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. MARCO AURÉLIO CREMASCO


Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

CAMPINAS, 28 de FEVEREIRO de 2012

Dedico este trabalho à minha esposa, Ana Lúcia, e as minhas filhas Mariana e Maria Fernanda, pelo suporte e sacrifício. Obrigado Mamãe do Céu, Nossa Senhora de Aparecida, pela intercessão.

AGRADECIMENTOS

O meu sincero agradecimento ao Prof. Marco Aurélio Cremasco que ao longo destes anos de trabalho foi um amigo, conselheiro e incentivador nas horas mais difíceis. Ganhei um grande amigo para sempre.

Agradeço ao Prof. Edson Tomaz que acompanhou praticamente toda a evolução do trabalho e o Prof. Mauro Ravagnani pela leitura atenta, sugestões e comentários pertinentes ao trabalho.

Obrigado à Vanessa Mochi que foi uma companheira e auxiliar na troca de experiências e informações.

Aos meus pais Aquilino e Regina que sempre me incentivaram para a realização deste trabalho. Meus segundos pais Aristeu e Edna pelo suporte durante todo este tempo.

Agradeço aos amigos Fernando Landi e Ana Lúcia pelo incentivo e interesse.

Agradeço à minha esposa Ana Lúcia e minhas filhas Mariana e Maria Fernanda pelo sacrifício que fizeram, pelo apoio, e pelo incentivo.

RESUMO

A gestão dos recursos hídricos, englobando uso de água para fins potáveis e processos industriais, tornou-se de vital importância e ganhou visibilidade na última década do século vinte. Dentre as tecnologias e processos de tratamento de água potável e residuária destaca-se a ozonização. Diante deste contexto a presente dissertação de mestrado visou construir e avaliar um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento. Foi construída uma célula de geração de ozônio para se estudar a eficiência de geração, com três gases de alimentação: ar úmido; ar seco e oxigênio. O ar úmido foi captado diretamente da atmosfera, o ar seco e oxigênio foram fornecidos através de um secador de ar e um concentrador de oxigênio respectivamente. O processo de fornecimento de ar seco e oxigênio foi o de “PSA” (pressure swing adsorption) no qual o ar atmosférico passou por uma coluna recheada com zeólita capaz de reter a umidade e moléculas de nitrogênio. A célula geradora de ozônio teve então as condições de descarga elétrica fixas e os três gases de alimentação foram passados pela mesma. A eficiência de geração de ozônio foi então comparada entre os três gases de alimentação. Os valores obtidos apresentaram consistência em relação aos valores de outros autores. Para avaliação da ozonização em fase líquida foi construída uma coluna de borbulhamento onde o ozônio foi borbulhado na parte inferior da coluna usando-se água destilada. Foram realizados experimentos: a) com recirculação da água da parte inferior da coluna até o topo; b) sentido contra-corrente água/gás; c) sentido co-corrente água/gás. Nos experimentos realizados foram levantadas as curvas de ozônio dissolvido versus tempo e foi apresentada uma metodologia para cálculo dos coeficientes de transferência de massa ($K_L a + k_d$) através das curvas obtidas. Foram apresentadas através da revisão bibliográfica várias correlações para o cálculo dos parâmetros fluidodinâmicos de colunas de borbulhamento e também os valores do coeficiente global de transferência de massa e a constante cinética de decomposição do ozônio. Através das correlações da literatura foram calculados os parâmetros fluidodinâmicos e os coeficientes de transferência de massa, usando-se planilhas de cálculo e programas em código fonte Fortran. Os valores obtidos experimentalmente do par ($K_L a + k_d$) foram então comparados com os valores obtidos através de correlações da literatura.

Palavras-chave: ozônio, coeficiente global de transferência de massa, coeficiente de autodecomposição do ozônio, coluna de borbulhamento, eficiência de geração.

ABSTRACT

The management of water resources embracing the use of water for potable and industrial processes, has become of vital importance and has gained visibility in the last decade of the twentieth century. Among the technologies and processes for treatment of drinking water and wastewater, ozonation plays an important role. Considering this context the dissertation work aimed to construct and evaluate a system based on bubble column ozonation. An ozone generation cell was built to study the generation yield with three feed gases: humid air; dry air and oxygen. The humid air was captured directly from the atmosphere, dry air and oxygen were supplied by an air dryer and one oxygen concentrator respectively. The feed gas preparation process to supply dry air and oxygen is called “pressure swing adsorption”, which the atmospheric air is passed through a column filled with a zeolite compound which retains moisture and nitrogen molecules. Ozone generation cell discharge electrical conditions were fixed, after the three feed gases were passed through the cell. Then ozone generation efficiency was measured and compared between the three feed gases. The values obtained were consistent with those obtained by other authors. To evaluate ozonation in the liquid phase a bubble column was constructed, where gaseous ozone was bubbled into the column bottom. Distilled water was chosen as the liquid medium. Experiments were carried out in the following conditions: a) recirculating water from the bottom to the top of the column; b) countercurrent flow directions between gas/liquid; c) concurrent flow directions between gas/liquid. In the experiments, dissolved ozone values versus time, were recorded for each run, and was presented a methodology for calculating the mass transfer coefficients ($K_L a + k_d$) from the curves. The literature review presented a set of correlations for calculation bubble column fluid dynamic parameters, mass transfer overall coefficient and ozone kinetic decomposition rate constant. All the correlations presented in the literature review were used to calculate the column parameters and mass transfer coefficients, using spreadsheets and programs in Fortran source code. The experimental values of the pair ($K_L a + k_d$) were then compared with those values obtained within the correlations of the literature.

Keywords: ozone, global mass transfer coefficient, ozone decomposition coefficient, bubble column, ozone generation efficiency.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
SUMÁRIO.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xxiii
SÍMBOLOS GREGOS.....	xxvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 A importância da água	5
2.2 A importância do tratamento de água	7
2.3 Formação de subprodutos de desinfecção	12
2.4 Oxidantes e desinfetantes usados nas estações de tratamento de água	15
2.4.1 Cloro.....	16
2.4.2 Cloraminas.....	18
2.4.3 Dióxido de cloro.....	20
2.4.4 Radiação ultravioleta.....	21
2.4.4.1 Mecanismos de inativação.....	24
2.4.4.2 Fatores que afetam a aplicação da radiação UV.....	25
2.5 Ozônio.....	25
2.5.1 História do ozônio.....	25
2.5.2 Propriedades do ozônio.....	26
2.5.3 Solubilidade do ozônio em água pura.....	27
2.5.4 Influência da temperatura na solubilidade do ozônio em água pura.....	31

2.5.5	Influência do pH e de forças iônicas na solubilidade do ozônio em soluções aquosas salinas.....	32
2.5.6	Colunas de borbulhamento.....	36
2.5.7	Parâmetros fluidodinâmicos de colunas de borbulhamento.....	40
2.5.8	Transferência de massa entre fases sem reação química.....	45
2.5.8.1	Transferência de massa com reação química.....	49
2.5.9	Coefficiente volumétrico de transferência de massa $K_L a$	51
2.5.10	Reações químicas do ozônio em água.....	56
2.5.11	Decomposição do ozônio na água.....	58
2.5.12	Modelos de transferência de massa.....	61
2.5.12.1	Modelo da composição do gás de entrada cte.....	61
2.5.12.2	Modelo de mistura completa (“CSTR”).....	62
2.5.12.3	Modelo de reator tubular (“plug flow”).....	63
2.5.12.4	Modelo dispersão na fase líquida (“ADM”).....	64
2.6	Geração do ozônio	65
2.6.1	Preparação dos gases de alimentação.....	67
2.6.2	Sistemas de destruição de ozônio	70
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
3.1	Experimento para medição da eficiência de geração de ozônio.....	72
3.1.1	Sistema de preparação dos gases de alimentação.....	75
3.1.2	Célula de geração de ozônio.....	76
3.1.3	Medição do ozônio em fase gasosa.....	76
3.1.4	Destruição do ozônio.....	78
3.2	Montagem de uma coluna de ozonização.....	78
3.2.1	Construção da unidade experimental de transf. de massa.....	79
3.2.2	Coluna de borbulhamento.....	79
3.2.3	Concentrador de oxigênio.....	80
3.2.4	Rotâmetro.....	80
3.2.5	Célula geradora de ozônio.....	85
3.2.6	Difusor poroso.....	85
3.2.7	Bomba peristáltica.....	86

3.2.8	Filtro de carvão ativado.....	86
3.2.9	Filtro de cartucho.....	86
3.2.10	Destruidor de ozônio.....	87
3.2.11	Sensor de ozônio dissolvido.....	87
3.2.12	Metodologia para ensaios das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo.....	88
3.3	Metodologia para a obtenção dos coeficiente experimental de capacidade global de transferência de massa	89
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
4.1	Eficiência de geração de ozônio.....	91
4.2	Ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo.....	93
4.2.1	Medição de ozônio na fase gasosa.....	94
4.2.2	Ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo.....	94
4.3	Valores experimentais do coeficiente de capacidade global de transferência de massa.....	99
4.4	Valores do coeficiente de capacidade global de transferência de massa obtido por meio de correlações da literatura.....	100
4.5	Valores do coeficiente de capacidade global de transferência de massa por meio de correlações da literatura para os ensaios experimentais de Mochi, (2010).....	104
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	107
5.1	Eficiência de geração.....	107
5.2	Construção e operação de uma coluna de borbulhamento	108
5.3	Históricos de concentração de ozônio dissolvido versus tempo.....	108
5.4	Obtenção dos coeficientes globais.....	109
5.5	Sugestões para próximos trabalhos.....	110
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
7.	APÊNDICES.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Pontos de aplicação de desinfetantes nas ETA's.....	15
Figura 2.2: Efeito da radiação UV no DNA do microorganismo.....	24
Figura 2.3: Configuração espacial da molécula de ozônio.....	27
Figura 2.4: Esquemático da coluna de borbulhamento.....	37
Figura 2.5: Comportamento da fase líquida.....	38
Figura 2.6: Distribuição das bolhas.....	39
Figura 2.7: Teoria do duplo filme.....	46
Figura 2.8: Representação das resistências globais.....	48
Figura 2.9: Mecanismos de reação do ozônio em solução aquosa	58
Figura 2.10: Geração de ozônio por descarga de corona.....	66
Figura 2.11: Rendimento na produção de ozônio em relação à umidade.....	69
Figura 2.12: Produção de ozônio versus % de oxigênio na mistura.....	70
Figura 3.1: Unidade experimental para medição da eficiência da geração.....	73
Figura 3.2: Montagem das unidades para gases de alimentação.....	74
Figura 3.3: Concentrador de oxigênio e o secador de ar.....	75
Figura 3.4: Célula geradora de ozônio.....	76
Figura 3.5: Arranjo de montagem da unidade experimental para os ensaios 1 e 2.....	81
Figura 3.6: Arranjo de montagem da unidade experimental para os ensaios 3 e 4.....	82
Figura 3.7: Arranjo de montagem da unidade experimental para os ensaios 5 e 6.....	83
Figura 3.8: Montagem da coluna de borbulhamento.....	84
Figura 3.9: Célula geradora de ozônio.....	85
Figura 3.10: Sensor de ozônio dissolvido.....	87
Figura 3.11: Montagem do sensor na célula de fluxo.....	88

Figura 4.1: Ensaio experimental 1.....	95
Figura 4.2: Ensaio experimental 2.....	96
Figura 4.3: Ensaio experimental 3.....	96
Figura 4.4: Ensaio experimental 4.....	97
Figura 4.5: Ensaio experimental 5.....	97
Figura 4.6: Ensaio experimental 6.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Porcentagem da população atendida por redes da água e esgoto no Brasil.....	6
Tabela 2.2: Potenciais redox de agentes oxidantes químicos.....	9
Tabela 2.3: Principais fontes de desreguladores endócrinos em águas superficiais.....	10
Tabela 2.4: Tecnologias para remoção dos desreguladores endócrinos.....	11
Tabela 2.5: Vantagens e desvantagens dos oxidantes no tratamento de água.....	14
Tabela 2.6: Principais propriedades do cloro.....	16
Tabela 2.7: Dosagem de cloro e amônia para formação de cloraminas.....	19
Tabela 2.8: Dosagem de UV para inativação de 90% do microorganismo.....	23
Tabela 2.9: Propriedades físicas, químicas e físico-químicas do ozônio.....	26
Tabela 2.10: Diferentes formas para expressar a solubilidade de um gás.....	29
Tabela 2.11: Diferentes formas para expressar a constante de Henry.....	30
Tabela 2.12: Relações entre as formas para expressar a constante de Henry.....	30
Tabela 2.13: Solubilidade de gases em água pura.....	31
Tabela 2.14: Influência da temperatura na solubilidade do ozônio em água.....	32
Tabela 2.15: Equações para cálculo da constante de Henry (H) para água pura.....	35
Tabela 2.16: Equações para os valores de ϵ_G	42
Tabela 2.17: Equações para os valores de u_s	43
Tabela 2.18: Equações para valores de diâmetro de bolha.....	44
Tabela 2.19: Equações para valores de a	45
Tabela 2.20: Equações para valores e k_L	52
Tabela 2.21: Equações para os valores de $k_L a$	53
Tabela 2.22: Potenciais redox de alguns agentes oxidantes.....	57

Tabela 2.23: Constantes de velocidades de reação.....	57
Tabela 2.24: Ordem de reação do ozônio e do íon hidroxila.....	59
Tabela 2.25: Equações para os valores de k_d	60
Tabela 4.1: Condições operacionais de execução dos ensaios experimentais para medição da eficiência de geração.....	91
Tabela 4.2: Ensaios para medição da eficiência da geração.....	92
Tabela 4.3: Razões da produção de ozônio versus gases de alimentação.....	92
Tabela 4.4: Resumo da medições de ozônio na fase gasosa	94
Tabela 4.5: Resumo das condições de teste para obtenção das curvas de ozônio dissolvido.....	95
Tabela 4.6: Valores experimentais $(K_L a+k_d)$	100
Tabela 4.7: Resumo das correlações com menores desvios em relação aos dados experimentais de $(k_L a+k_d)$	102
Tabela 4.8: Valores obtidos na literatura e experimentais de $(k_L a+k_d)$	103
Tabela 4.9: Desvios dos valores obtidos na literatura e experimentais de $(k_L a+k_d)$	103
Tabela 4.10: Resumo das condições de ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido por Mochi (2010)	105
Tabela 4.11: Valores obtidos com as Equações da Tabela 4.7 para os dados experimentais de Mochi (2010) $(K_L a+k_d) \text{ min}^{-1}$	105
Tabela 4.12: Desvios dos valores obtidos pelas Equações da Tabela 4.7 e valores experimentais de Mochi (2010) para $(K_L a+k_d)$	106

LISTA DE ABREVIATURAS

ALC	Alcalinidade
COT	Carbono orgânico total
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EPA	Agência de proteção ambiental
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
IBGE	Instituto brasileiro de geografia e estatística
MON	Matéria orgânica natural
ONU	Organização das nações unidas
OSHA	Agência de segurança ocupacional e saúde
POP	Produto orgânico persistente
RNA	Ácido ribonucléico
SPD	Subproduto de desinfecção
THM	Trihalometanos
UV	Ultra violeta

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área interfacial específica (cm^{-1})
B_o	Número de Bond (-)
$C_{A,L}^*$	Concentração de equilíbrio da espécie A na fase líquida (mol.m^{-3})
$C_{A,G}$	Concentração da espécie A na fase gasosa (mol.m^{-3})
$C_{O_3,L}$	Concentração de ozônio no seio da fase líquida (mol.m^{-3})
$C_{O_3,Li}$	Concentração de ozônio na interface gás líquido (mol.m^{-3})
$C_{O_3,P}$	Concentração de ozônio no regime permanente (mol.m^{-3})

$C_{G_{IN}}$	Concentração do gás na entrada do reator ($\text{mol.m}^{-3}; \text{g.m}^{-3}$)
$C_{G_{OUT}}$	Concentração do gás na saída do reator ($\text{mol.m}^{-3}; \text{g.m}^{-3}$)
C_S	Concentração molar do sal (mol.m^{-3})
D	Coefficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}; \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
d_b	Diâmetro da bolha (mm; cm; m)
d_c	Diâmetro da coluna (cm)
d_T	Diâmetro do propulsor da turbina (m)
d_s	Diâmetro da bolha de Sauter (cm)
E	Fator de aceleração (-)
E_L	Coefficiente de dispersão axial da fase líquida (-)
f_i^G	Fugacidade da espécie i na fase gasosa (Pa)
f_i^L	Fugacidade da espécie i na fase líquida (Pa)
Fr	Número de Froude (-)
g	Aceleração da gravidade (cm.s^{-2})
Ga	Número de Galileo (-)
H	Constante de Henry (-)
Ha	Número de Hatta (-)
H_{ele}	Constante de Henry para a solução eletrolítica (-)
H_0	Constante de Henry para o solvente puro (-)
h_i	Constante de contribuição dos íons para o eletrólito (L.mol^{-1})
h_g	Constante de contribuição do gás (mol.L^{-1})
h_0	Altura de coluna (Equação 2.88) (m)
I_i	Tensão do íon individual (mol.L^{-1})

k	Constante cinética de reação química (L.mol.s^{-1})
k_d	Constante de decomposição do ozônio (min^{-1})
K_G	Coefficiente global de transferência de massa da fase gasosa (m.s^{-1})
K_L	Coefficiente global de transferência de massa da fase líquida (m.s^{-1})
k_G	Coefficiente individual de transferência de massa da fase gasosa (m.s^{-1})
k_L	Coefficiente individual de transferência de massa da fase líquida (m.s^{-1})
K_s	Constante de Sechenov (L.mol^{-1})
K_{La}	Coefficiente volumétrico de transferência de massa (min^{-1})
L	Coefficiente de Ostwald (-)
L	Comprimento da coluna (cm)
L_B	Nível da coluna durante o borbulhamento (m)
L_R	Nível da coluna sem o borbulhamento (m)
m	Coefficiente de divisão (-)
m^0	Ordem de reação (-)
M	Massa molar do solvente (g.mol^{-1})
M_L	Massa molar da água (g.mol^{-1})
N_{Az}	Fluxo global do soluto na fase leve (mol.m.s^{-1})
P	Pressão total do sistema (Pa)
P'	Consumo de energia por unidade de volume (W.m^{-3})
Pe	Número de Péclet (-)
p_{O_3}	Pressão parcial do ozônio na fase gasosa (Pa)
$p_{O_{3i}}$	Pressão parcial do ozônio na interface (Pa)
R	Constante universal dos gases ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Re	Número de Reynolds (-)

Sc	Número de Schimidt (-)
Sh	Número de Sherwood (-)
T	Temperatura (°C; K)
u_G	Velocidade do gás (cm.s^{-1} ; m.s^{-1})
u_L	Velocidade do líquido (cm.s^{-1} ; m.s^{-1})
u_s	Velocidade superficial ou terminal da bolha (cm.s^{-1} ; m.s^{-1})
V_{bo3}	Volume molar do ozônio ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
x	Fração molar na fase líquida (-)
y	Fração molar na fase gasosa (-)

SÍMBOLOS GREGOS

λ	Comprimento de onda (nm)
α	Coefficiente de Bunsen (-)
α_0	Coefficiente de Bunsen para o solvente puro (-)
α_{ele}	Coefficiente de Bunsen para a solução eletrolítica (-)
β	Coefficiente de absorção (-)
γ_{O_3}	Coefficiente de atividade do ozônio na fase líquida
$\Delta\rho$	Varição de densidade entre gás e líquido (g.m^{-3})
δ_G	Espessura do filme gasoso (m)
δ_L	Espessura do filme líquido (m)
ε_G	Retenção gasosa (-)
ε_L	Retenção líquida (-)

ξ	Parâmetro de associação do solvente (-)
μ_L	Viscosidade dinâmica do líquido ($\text{kg. cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
ν_L	Viscosidade cinemática do líquido ($\text{kg. cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
ρ_L	Massa específica do solvente (kg.m^{-3})
σ_L	Tensão superficial do líquido (kg.s^{-2})
$\Phi_{\text{O}_3}^G$	Coefficiente de fugacidade do ozônio na fase gasosa (-)

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O aplicação de ozônio usado para desinfecção de água potável, é uma tecnologia estabelecida desde 1893 na Europa, sendo a França, o país que liderou em quantidade de plantas de tratamento de água potável instaladas. A ozonização foi aplicada com o propósito da desinfecção final. O uso do ozônio evoluiu também para a remoção de gosto, odor, remoção de ferro, manganês e cor em estações de tratamento de água (ETA). Na década de 1960 foram desenvolvidas aplicações de pré ozonização para auxílio da floculação para água potável. Na América do Norte a motivação para o desenvolvimento e aplicação do ozônio foi a prevenção na formação de subprodutos de oxidação do cloro, denominados trihalometanos, devido à descoberta dos efeitos prejudiciais que tais substâncias causavam à saúde humana que ocorreram na década de setenta (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

A aplicação do ozônio em plantas de tratamento de esgoto sanitário de cidades é também uma necessidade, pois os requisitos de legislação sobre a qualidade da água que será devolvida ao corpo receptor tem aumentado. Além disso, em regiões onde prevalece a escassez de fontes de água para consumo, existe a necessidade de se incrementar a qualidade do tratamento com uma tecnologia como o ozônio. A ozonização de efluentes de esgoto sanitário tem como vantagens o alto poder de desinfecção, descolorização, desodorização, e degradação de compostos orgânicos através da oxidação (NISHIMURA et. al., 2007).

A oxidação por meio de ozonização é uma tecnologia promissora para remoção de fármacos, como os desreguladores endócrinos (EDC's) em plantas de tratamento de esgoto sanitário (RIED; MIELCKE; WIELAND, 2007). A questão dos esteróides e produtos farmacêuticos existentes no esgoto não ganhou atenção significativa até 1990, quando a ocorrência de hormônios esteróides naturais e sintéticos no esgoto foi relacionada a

impactos reprodutivos em certas espécies de peixes (SNYDER; WERT; VANDERFORD, 2007).

As águas de abastecimento público e respectivos lençóis freáticos também sofrem os efeitos da poluição industrial e doméstica. A literatura reporta a contaminação das águas subterrâneas por meio de compostos como aromáticos voláteis incluindo benzeno, tolueno e xilenos (BTX); éter metil-terciário butílico (MTBE); e compostos voláteis organo-clorados. A ozonização e os processos oxidativos avançados (POA) têm se provado como tecnologias eficientes na remoção destes poluentes da água (BELTRÁN, 2004).

Além das aplicações do ozônio como agente para desinfecção, oxidação de metais e compostos orgânicos as tecnologias envolvendo processos oxidativos avançados (POA) tem ganhado reconhecimento no mercado. O crescimento se deve a dois fatores: (a) aumento dos poluentes orgânicos persistentes (POP'S) encontrados nos corpos hídricos da Europa e América do Norte; (b) os fabricantes de soluções que envolvem processos oxidativos avançados desenvolveram um mercado para ser explorado em aplicações tradicionais como remoção de gosto e odor em água potável (LOBO; RIED, 2007).

Dentre os aspectos importantes a se considerar quando se emprega o ozônio para oxidação ou desinfecção é possível citar: (a) concentração de ozônio em fase gasosa; (b) o conhecimento da solubilidade do ozônio no líquido a ser tratado; (c) princípios de transferência de massa com reação química; (d) o fenômeno de transferência de massa entre fases; (e) operação unitária a ser eleita para a operação de ozonização; (f) tipo e características do sistema de ozonização (colunas, acessórios, destruidor de ozônio) a ser empregado em tal operação. Como exemplo, pode-se mencionar que em um sistema de ozonização mal projetado e/ou mal operacionalizado pode gerar *off-gas* (ozônio em fase gasosa em alta concentração que não foi absorvido no reator) em excesso na saída do reator acarretando prejuízo ao meio ambiente.

Perante o exposto, o objetivo central desta Dissertação de Mestrado é o de construir e avaliar um sistema de ozonização, baseado em coluna de borbulhamento, utilizando-se água pura. Pode-se mencionar como objetivos adicionais:

- * avaliação de um sistema de geração de ozônio utilizando-se ar úmido, ar seco e uma mistura gasosa contendo, majoritariamente, oxigênio;
- * obtenção das curvas de cinética de ozônio dissolvido na fase líquida (água);
- * obtenção de coeficientes globais de transferência de massa;
- * comparação dos valores dos coeficientes globais de transferência de massa com aqueles advindos de correlações encontradas na Literatura.

A presente Dissertação, além deste capítulo, está assim disposta:

Capítulo dois: a) refere-se a uma breve revisão bibliográfica sobre a importância de tratamento de águas residuárias e efluentes industriais, incluindo as diversas técnicas de desinfecção e oxidação empregadas para tanto, assim como informações gerais sobre o ozônio e a sua aplicação. b) discussão sobre colunas de borbulhamento e seus parâmetros fluidodinâmicos e correlações para cálculos dos mesmos. c) transferência de massa entre fases com e sem reação química. d) decomposição do ozônio em fase líquida. e) apresenta-se correlações de literatura para cálculo dos coeficientes de transferência de massa e decomposição do ozônio. f) discussão de modelos de transferência de massa para colunas de borbulhamento. g) faz-se uma revisão de trabalhos de outros autores sobre a eficiência da geração de ozônio, por descarga elétrica, utilizando-se ar seco, ar úmido e oxigênio como gases de alimentação no gerador.

Capítulo três: Neste capítulo está descrita a metodologia e os materiais usados para: a) estudo experimental sobre a eficiência da geração de ozônio, por descarga elétrica, utilizando-se ar seco, ar úmido e oxigênio como gases de alimentação no gerador. b) montagem do sistema de ozonização, tendo uma coluna de borbulhamento como o equipamento eleito para avaliar o fenômeno de transferência de massa do ozônio da fase

gasosa, na qual o ozônio está em mistura com oxigênio, para a fase líquida, sendo esta água destilada. c) apresentação das metodologias para: ensaio do ozônio dissolvido ao longo do tempo; obtenção do coeficiente experimental de capacidade global.

Capítulo quatro: a) apresentam-se neste capítulo os resultados obtidos nos ensaios de eficiência de geração de ozônio e os dados obtidos são comparados com os oriundos da literatura. b) históricos de concentração de ozônio dissolvido na fase líquida, utilizando-se os contatos em paralelo e contracorrente entre as fases líquida e gasosa; dos quais são obtidos os coeficientes de transferência de massa e decomposição do ozônio. Determinação do coeficiente global de transferência de massa por meio das correlações da literatura. Os valores experimentais para o coeficiente de transferência de massa são comparados com aqueles oriundos da literatura. c) são obtidos, através de correlações da literatura, os coeficientes de transferência de massa e decomposição de ozônio referente ao trabalho de Mochi (2010), os mesmos são comparados com os resultados experimentais obtidos pelo autor.

Capítulo cinco: serão apresentadas as principais conclusões decorrentes desta Dissertação de Mestrado, assim como sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A importância da água

A gestão dos recursos hídricos, englobando uso da água para fins potáveis e processos industriais, tornou-se de vital importância e ganhou visibilidade a partir da última década do século vinte. Prover água e esgoto tratados é o desafio de todos os países em desenvolvimento. De acordo com o relatório sobre o desenvolvimento humano da Organização das Nações Unidas (ONU, 2006), no mundo, 1,1 bilhões de pessoas não têm acesso à água tratada e 2,6 bilhões de pessoas não têm acesso ao esgoto tratado. As crianças são as que mais sofrem ao consumir água não tratada, sendo a diarreia responsável pela morte de 1,8 milhão de crianças/ano no mundo.

Os males de saúde associados com a falta de água e esgoto tratados acabam por afetar a produtividade e o crescimento econômico de regiões e países reforçando as grandes desigualdades que caracterizam os padrões de globalização (ONU, 2006).

Nos países em desenvolvimento o uso de água está distribuído da seguinte forma: 80% na agricultura, 10% na indústria e 10% no uso doméstico, enquanto que nos países desenvolvidos a divisão é diferente, sendo 40% na agricultura, 40 % na indústria e 20% no uso doméstico (ONU, 2006).

No Brasil, a porcentagem da população coberta por rede de distribuição de água potável está em 76% com a região sudeste obtendo o maior percentual 84,6%; mas quando se fala em tratamento de esgoto sanitário a situação é precária, pois mesmo regiões com alto desenvolvimento econômico como a região sul apresenta apenas 26% da população com cobertura de rede de tratamento de esgoto, conforme pesquisado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2004).

A Tabela 2.1 apresenta a porcentagem da população do Brasil que é atendida com a rede de água e esgoto.

Tabela 2.1: Porcentagem da população atendida por redes de esgoto no Brasil. Fonte: (IBGE, 2004).

Grandes regiões e unidades da Federação	Porcentagem da população atendida por rede de água	Porcentagem da população atendida por rede de esgoto
<i>Norte</i>	51,9	2,8
Rondônia	36,8	1,7
Acre	40,1	8,4
Amazonas	64,7	1,8
Roraima	72,7	12,0
Pará	46,4	2,7
Amapá	53,0	3,8
Tocantins	69,6	1,3
<i>Nordeste</i>	63,9	17,7
Maranhão	45,6	7,8
Piauí	65,3	3,7
Ceará	61,2	20,2
Rio Grande do Norte	73,4	12,3
Paraíba	72,5	22,8
Pernambuco	62,5	21,1
Alagoas	51,9	10,1
Sergipe	67,1	23,2
Bahia	70,7	21,7
<i>Sudeste</i>	84,6	63,6
Minas Gerais	76,9	52,4
Espírito Santo	77,9	32,3
Rio de Janeiro	69,6	54,0
São Paulo	95,0	75,3
<i>Sul</i>	80,3	26,1
Paraná	82,5	31,4
Santa Catarina	74,4	13,4
Rio Grande do Sul	81,5	27,7
<i>Centro Oeste</i>	77,5	33,1
Mato Grosso do Sul	86,7	10,3
Mato Grosso	62,8	12,4
Goiás	75,9	30,6
Distrito Federal	92,0	87,7

No Brasil, o cloro destaca-se como o principal desinfetante usado nas estações de tratamento de água (ETAs). Atualmente tem crescido o interesse pelo uso de desinfetantes alternativos, em decorrência da possibilidade da formação de subprodutos da desinfecção, tais como os trihalometanos, ácidos haloacéticos, halopicrinas, haloacetoneitrilas, halocetonas, aldeídos e compostos halogenados, que podem causar riscos à saúde pública e verificados quando o cloro livre está presente em águas que contém os chamados precursores, normalmente matéria orgânica natural, em geral substâncias húmicas, (BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.2. A importância do tratamento de água

A água pode conter determinadas substâncias, elementos químicos e microorganismos que devem ser eliminados ou reduzidos a concentrações que não sejam prejudiciais à saúde humana. A industrialização e o aumento populacional dos centros urbanos têm intensificado a contaminação dos mananciais, tornando-se indispensável o tratamento da água destinada ao consumo humano (BERNARDO; DANTAS, 2005).

No Brasil, estima-se que 60% das internações hospitalares estejam relacionadas às deficiências do saneamento básico, que geram outras consequências de impacto extremamente negativo na qualidade e na expectativa de vida da população, havendo estudos que indicam que cerca de 90% dessas doenças se devem à ausência de água em quantidade satisfatória ou à sua qualidade imprópria para consumo (BERNARDO; DANTAS, 2005).

O processo para eliminação das substâncias prejudiciais é chamado de desinfecção. No tratamento de água potável para cumprir a função de desinfecção são usados agentes químicos ou não químicos.

A desinfecção é um processo que usa um agente químico ou não químico e que tem por objetivo a inativação de microorganismos patogênicos presentes na água, incluindo

bactérias, protozoários e vírus, além de algas, por meio da ocorrência de um ou mais dos seguintes mecanismos: (a) destruição da estrutura celular; (b) interferência no metabolismo com inativação de enzimas; (c) interferência na biossíntese e no crescimento celular, evitando a síntese de proteínas, ácidos nucléicos e co-enzimas. Dentre os agentes químicos utilizados na desinfecção em geral, têm-se os oxidantes: cloro, bromo, iodo, dióxido de cloro, ozônio, permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido peracético, ferrato de potássio e os íons metálicos prata e cobre, enquanto dentre os agentes físicos destacam-se o calor e a radiação ultra violeta (BERNARDO; DANTAS, 2005).

Além da inativação de organismos, os desinfetantes também são usados com outros objetivos no tratamento de água tais como: (a) minimização da formação de subprodutos da desinfecção; (b) oxidação de ferro e manganês; (c) prevenção do crescimento e da manutenção da estabilidade biológica nos sistemas de reservação e distribuição; (d) remoção de sabor e odor pela oxidação química; (e) melhoria da eficiência de coagulação e filtração; (f) prevenção do crescimento de algas em decantadores e filtros; (g) remoção de cor (BERNARDO; DANTAS, 2005).

A Tabela 2.2 mostra uma comparação entre o potencial de oxidação de algumas espécies químicas utilizadas para desinfecção e oxidação no tratamento de água,

Outra grande preocupação quanto à qualidade da água tratada nos grandes centros é com relação às substâncias chamadas desreguladores endócrinos (EDCs), pois são substâncias que alteram as funções do sistema endócrino e conseqüentemente causam danos em um organismo sadio, em seus descendentes ou em outros grupos de organismos vivos.

Os efeitos causados em organismos vivos podem resultar em características hermafroditas em peixes e anfíbios; inibição do crescimento testicular, inibição de espermatogênese; decréscimo de capacidade de fertilização de ovos e alteração no comportamento reprodutivo dos seres vivos (CORDEIRO, 2005).

Tabela 2.2: Potenciais redox de agentes oxidantes químicos. Fonte: (BERNARDO; DANTAS, 2005).

Espécie	E° (volts)	Meia reação de redução
Cloro	1,36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$
Ácido hipocloroso	1,49	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$
Hipoclorito	0,90	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$
Monocloramina (meio básico)	0,75	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$
Dicloramina (meio básico)	0,79	$\text{NHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$
Dicloramina (meio ácido)	1,34	$\text{NHCl}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$
Tricloramina (meio ácido)	1,40	$\text{NH}_3\text{Cl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$
Ozônio (meio ácido)	2,07	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ozônio (meio básico)	1,24	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$
Peróxido de hidrogênio (ácido)	1,78	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Peróxido de hidrogênio (básico)	0,85	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 3\text{OH}^-$
Dióxido de cloro	1,71	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$
Permanganato (meio ácido)	1,68	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
	1,49	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$
Permanganato (meio básico)	0,58	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$
Oxigênio (meio ácido)	1,23	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
Oxigênio (meio básico)	0,40	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$

Nota: E° (volts): Potencial de eletrodo padrão a 25 °C.

As principais fontes de desreguladores endócrinos em águas superficiais são apresentadas na Tabela 2.3,

Tabela 2.3: Fontes de desreguladores endócrinos. Fonte: (Adaptado de Pádua, (2009).

Fonte	Desregulador Endócrino
Efluente industrial	Hormônios naturais e sintéticos, alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína, pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), retardantes de chama, pesticidas, dioxinas.
Esgoto doméstico	Hormônios naturais e sintéticos, alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína.
Desflúvio pecuário	Hormônios naturais e sintéticos, antibióticos, fármacos veterinários.

Com o crescente interesse pelo tema de desreguladores endócrinos, vários estudos sobre a eficiência de sua remoção em sistemas de tratamento de água têm sido desenvolvidos, mostrando que o sistema convencional apresenta limitações, sendo necessária a utilização de processos alternativos ou complementares (PÁDUA, 2009).

A Tabela 2.4 apresenta algumas das tecnologias para remoção dos seguintes desreguladores endócrinos: estradiol, etinilestradiol, nonilfenol, bisfenol A, dietilsftalato e bis(2etilhexil)ftalato,

Tabela 2.4: Tecnologias para remoção de desreguladores endócrinos.
Fonte: (Adaptado de Pádua (2009)).

Tecnologia	D.E estudado	Remoção
Carvão ativado em pó: (20 mg.l ⁻¹ e 4 horas de contato)	E2	>95%
Carvão ativado granular	NP e DP	90 a 100%
Carvão ativado em pó	BPA, E2 e EE2	>99%
Carvão ativado (5 mg.l ⁻¹ e 4 horas de contato)	E2, EE2	77% (EE2) 84% (E2)
Ultrafiltração	EE2, NP	> 90%
Nanofiltração	NP e BPA	67 a 98% (BPA) 70 a 97% (NP)
Osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração	DEP e BEHP	95,1 a 99,9% (DEP) 99,6 a 99,9% (BEHP)
Filtro biológico com MnO ₂ Vazão: 1,2 l.h ⁻¹	EE2	81,7%
Tratamento convencional	PE, BHEP, DEP	0 a 7%(PE) 53% (BHEP) 46% (DEP)
Tratamento convencional	E2, EE2	25% (E2, EE2)
Cloração 1 mg.l ⁻¹ Cl ₂	BPA, NP	58% (BPA) 5% (NP)

Tecnologia	D.E estudado	Remoção
Cloração	NP, BPA	> 99% (NP, BPA)
Ozonização	NP, BPA	> 99% (NP, BPA)
Ozonização	BPA, NP	60% (BPA) 89% (NP)
Ozonização	E2, EE2, NP	53% (E2) 71% (EE2) 21% (NP)
Ozonização (5-6 mg.l ⁻¹ O ₃ contato de 10 min.)	E2, EE2, BPA	> 97% (todos)

Nota: NP: nonilfenol / E2: estradiol / EE2: etinilestradiol / BPA: bisfenol /
DEP: dietilftalato / BEHP: bis(2-etilhexil)ftalato

2.3. Formação de subprodutos de desinfecção

A formação de subprodutos de desinfecção que são prejudiciais ou tóxicos ao consumidor é outra preocupação quando se emprega um determinado tipo de desinfetante. Vários oxidantes fortes, tais como, ozônio e permanganato de potássio podem ser usados para controlar os precursores dos subprodutos de desinfecção (EPA, 1999).

Os principais produtos da desinfecção são: (a) residuais dos desinfetantes: cloro livre (ácido hipocloroso e íon hipoclorito; cloraminas; dióxido de cloro; (b) subprodutos da oxidação de compostos orgânicos; haloaldeídos; ácidos carboxílicos; carbono orgânico assimilável; (c) subprodutos orgânicos halogenados: trialometanos; ácidos haloacéticos; haloacetoneitrilas; haloacetonas.

Subprodutos halogenados são frequentemente formados quando a água apresenta matéria orgânica natural (“MON”) que reage com cloro ou bromo livre. A formação de subprodutos de desinfecção (SPD) depende principalmente dos seguintes fatores: (a) tipo de desinfetante; (b) íon brometo; (c) temperatura; (d) concentração de nitrogênio orgânico e de nitrato; (e) tempo de contato; (f) pH.

A remoção dos precursores carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD) reduz consideravelmente a formação de SPD's (BERNARDO; DANTAS, 2005).

Dentre as formas de redução da formação de SPD's destacam-se algumas tecnologias, tais como: filtração por carvão ativado com alto tempo de contato, filtração por membranas de ultra-filtração, ozonização seguida de filtração biologicamente ativa e dióxido de cloro (EPA, 1999).

Para se minimizar a formação dos subprodutos de desinfecção pode-se recorrer ao uso de desinfetantes alternativos ao cloro ou uma combinação de desinfetantes. Qualquer que seja o desinfetante alternativo deve-se atentar para que: a) seja efetivo na inativação de bactérias, vírus, protozoários e outros organismos patogênicos; b) sua aplicação seja confiável e feita por meio de equipamentos não complexos, tendo em vista o grau de desenvolvimento da comunidade; c) não produza qualquer composto secundário que cause risco à saúde pública; d) apresente atributos semelhantes aos do cloro, como fornecer residual persistente na água, ter sua concentração facilmente medida, não acarretar sabor e odor na água e estar disponível no mercado a custos razoáveis (BERNARDO; DANTAS, 2005).

A Tabela 2.5 mostra as principais vantagens e desvantagens dos oxidantes usados no tratamento de água incluído a formação de subprodutos,

Tabela 2.5: Vantagens e desvantagens dos oxidantes usados no tratamento de água. Fonte: (BERNARDO; DANTAS, 2005).

Oxidante	Vantagens	Desvantagens
Cloro	Oxidante poderoso; sistema de dosagem relativamente simples; residual persistente; uso comum.	Forma compostos organo-halogenados quando a água apresente precursores; problemas de sabor e odor; influência do pH na formação das espécies de cloro.
Cloraminas	Não forma compostos organo-halogenados; residual persistente; sistema de dosagem relativamente simples	Oxidante fraco; influência do pH na formação dos tipos de cloraminas; problemas com sabor e odor.
Ozônio	Oxidante poderoso; geralmente forma quantidades pequenas de compostos organo-halogenados; não apresenta problemas de odor e sabor; pequena influência do pH; ajudante de coagulação.	Dificuldade de se obter residuais durante um tempo longo; geração no local da uso; consumo de energia elétrica; produz alguns compostos biodegradáveis, medição complexa dos residuais, corrosivo.
Dióxido de cloro	Oxidante poderoso, residual relativamente persistente, geralmente forma quantidades pequenas de compostos organo-halogenados; pequena influência do pH.	Formação de alguns compostos organo-halogenados(diferentes do trialometanos); possíveis subprodutos (clorito e clorato); geração no local da ETA.
Permanganato de potássio	Fácil de aplicar na água, não forma trialometanos	Oxidante moderado; confere cor rosa à água; pequena ação desinfetante.
Peróxido de hidrogênio	Fácil de aplicar na água; forma radicais hidroxila (com alto poder de oxidação)	Oxidante moderado; formação de subprodutos ainda desconhecidos.

2.4. Oxidantes e desinfetantes usados nas estações de tratamento da água

Dentre os principais desinfetantes usados nas estações de tratamento de água destacam-se os seguintes: cloro, cloraminas e os desinfetantes alternativos, tais como: dióxido de cloro, ultra-violeta e ozônio.

A Figura 2.1 mostra os fluxogramas típicos de estações de tratamento de água e os pontos de aplicação dos desinfetantes,

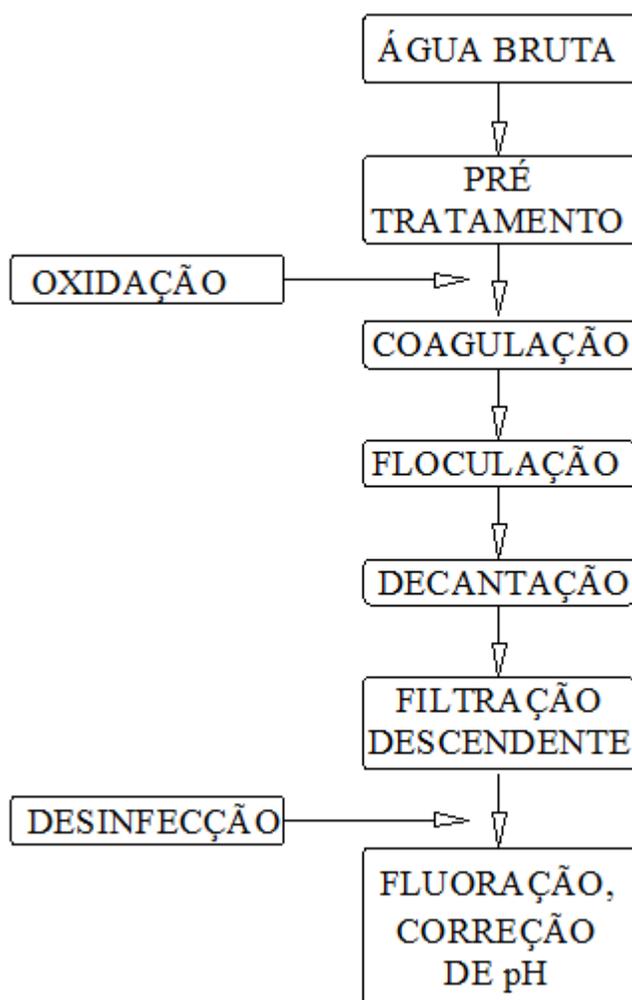


Figura 2.1: Pontos de aplicação de desinfetantes nas ETA's (Adaptado de, Bernardo; Dantas (2005)).

Quando a aplicação do desinfetante ocorre após o pré-tratamento a operação é normalmente chamada de oxidação.

2.4.1 Cloro

Além do cloro gasoso, é comum o uso de sais de cloro, principalmente o hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio. Nas condições atmosféricas normais o cloro é um gás amarelo esverdeado facilmente detectável pelo seu cheiro irritante e penetrante. Irrita as vias respiratórias em concentrações da ordem de 3 mL/m³ de ar e chega a ser fatal na concentração de 1 L/m³. A Tabela 2.6 apresenta as principais propriedades do cloro,

Tabela 2.6: Principais propriedades do cloro. Fonte: (BERNARDO; DANTAS, 2005).

Propriedade	Característica
Ponto de fusão	- 101 ° C (pressão atmosférica normal)
Ponto de ebulição (líquido)	-34 ° C (pressão atmosférica normal)
Temperatura crítica	143,5 ° C
Massa específica crítica	0,57 g.cm ⁻³
Massa específica (líquido)	1,57 g.cm ⁻³ (T= -34 ° C)
Massa específica (em relação ao ar)	2,5 vezes maior (gás)
Massa específica (em relação à água)	1,5 vezes maior (líquido)
Solubilidade em água	± 7 g.m ⁻³ a 20 ° C e 1 atm
1 litro de cloro líquido	Transforma-se em cerca de 460 litros de gás à pressão atmosférica normal

Quando usado na forma de sais, as seguintes reações podem ocorrer na água, como mostrado nas Equações de 2.1 a 2.2:



Em ambas as equações os sais dissociam-se na água gerando-se o ácido hipocloroso, conforme mostra a Equação 2.3:



Quando o pH está maior, ou seja, com tendência alcalina a prevalência é da espécie do íon hipoclorito (que, por sinal, tem baixo poder de oxidação em relação ao ácido hipocloroso), quando o pH está com tendência de neutro para ácido a prevalência é da espécie do ácido hipocloroso.

As principais vantagens do uso do cloro são: inativa eficientemente uma grande variedade de microorganismos patogênicos encontrados na água, produz residual de ácido hipocloroso na água facilmente medido e controlado, é facilmente encontrado no mercado, manuseio relativamente simples. Os principais usos do cloro são: controle de sabor e odor; prevenção do crescimento de algas nas unidades da ETA, oxidação do ferro e manganês, destruição do sulfeto de hidrogênio, redução da cor e controle do crescimento de filmes biológicos em tubulações (BERNARDO;DANTAS, 2005).

As desvantagens do uso do cloro são: formação de compostos halogenados e subprodutos, a água final pode ter problemas de gosto e odor dependendo de sua qualidade, o cloro é um gás corrosivo e perigoso, tipicamente hipoclorito de sódio e cálcio são mais caros do que o cloro gasoso, altas concentrações podem formar cloratos como subprodutos (EPA, 1999).

2.4.2 Cloraminas

O cloro livre combina-se com amônia e compostos amoniacais presentes na água, formando compostos clorados ativos, como as cloraminas. Quando a amônia é de origem orgânica, as cloraminas orgânicas formadas apresentam pequeno poder de desinfecção, razão pela qual, em muitos países, a dosagem de cloro adotada é superior à mínima necessária para oxidação do nitrogênio amoniacal, resultando, daí em diante, somente o cloro residual livre. Quando a amônia é de origem inorgânica (sulfato de amônia, cloreto de amônia, amônia gasosa etc.) há formação de cloraminas inorgânicas, as quais podem ser usadas como desinfetantes em algumas situações (BERNARDO; DANTAS, 2005).

As Equações de 2.4 a 2.6 mostram as reações de formação de mono, di e tricloraminas:



As cloraminas são formadas pela reação do ácido hipocloroso e amônia conforme mostrado pelas Equações 2.4 a 2.6. A Tabela 2.7 mostra as doses teóricas de cloro e amônia baseadas nestas fórmulas. A monocloramina é a espécie preferida para o uso na desinfecção de água potável devido aos problemas com gosto e odor associados com a dicloramina e

tricloraminas. Para garantir que estes compostos não serão formados é comum limitar a razão cloro/amônia em 3:1 (EPA, 1999).

Tabela 2.7: Dosagem de cloro e amônia para formação de cloraminas:Fonte (EPA ,1999).

Reação	mg Cl₂/mg NH₃
Monocloramina (NH ₂ Cl)	4,2
Dicloramina (NHCl ₂)	8,4
Tricloramina (NCl ₃)	12,5
Nitrogenio (N ₂)	6,3
Nitrato (NO ₃)	16,7
Residual de cloro livre	9,0

A preocupação crescente na década de 1990, com os compostos organoclorados em plantas de tratamento e distribuição de água, aumentou o interesse no uso das cloraminas, devido a sua habilidade de formação de poucos subprodutos de desinfecção (EPA, 1999).

As vantagens do uso das cloraminas são: as cloraminas não são tão reativas quanto o cloro livre com compostos orgânicos na formação de subprodutos de desinfecção, o residual de monocloramina é mais estável e tem duração maior do que o cloro livre na água, as ETA's que usam monocloraminas acabam tendo menos problemas de gosto e odor, as cloraminas são baratas e são fáceis de obter. As desvantagens do uso de cloraminas são: baixo poder de oxidação em relação ao cloro livre, ozônio e dióxido de cloro, as cloraminas não tem poder de oxidação de ferro, manganês e sulfeto, o excesso de amônia na rede de distribuição pode levar a problemas de nitrificação, as monocloraminas tem menor poder de desinfecção em altos pH do que em baixo pH, as cloraminas devem ser geradas no local de uso.

2.4.3 Dióxido de cloro

O dióxido de cloro é um composto neutro de cloro. Ele desinfeta pela oxidação da membrana celular dos microorganismos, no entanto, ele não clora. É uma molécula pequena, volátil, de alta energia e um radical livre em soluções aquosas diluídas. O dióxido de cloro funciona como um oxidante altamente seletivo devido ao seu mecanismo de transferência de um elétron onde o mesmo se reduz a clorito (ClO_2^-) (EPA,1999).

As reações de doação de elétrons são mostradas nas Equações de 2.7 a 2.10,



O clorito e o clorato são os subprodutos finais das reações de oxidação do dióxido de cloro com aproximadamente 50 a 70% sendo convertidos em clorito (ClO_2^-) e 30% em clorato (ClO_3^-) e cloreto (Cl^-).

Uma das mais importantes propriedades do dióxido de cloro é sua alta solubilidade na água, particularmente em água fria. Em contraste com a hidrólise do cloro em água, o dióxido de cloro não hidrolisa, mas permanece em solução como gás dissolvido. O dióxido de cloro é aproximadamente 10 vezes mais solúvel do que o cloro (acima de 11 °C), o mesmo pode ainda ser removido da água facilmente com uma aeração ou correção de pH com dióxido de carbono (BERNARDO; DANTAS, 2005).

O dióxido de cloro não pode ser comprimido ou armazenado comercialmente como gás porque sobre pressão ele é explosivo acima de 10 % de concentração em volume no ar. Desta forma ele precisa ser produzido no local de consumo. Um dos métodos de geração de dióxido de cloro para água potável é através da reação do clorito de sódio reagindo com cloro gasoso, ácido hipocloroso ou ácido clorídrico. As reações são apresentadas conforme as Equações 2.11 a 2.13,



As principais vantagens do uso do dióxido de cloro são as seguintes: (a) o dióxido de cloro é mais efetivo do que o cloro e cloraminas para inativação de *Cryptosporidium*, e *Giardia*; (b) oxidação de ferro, manganês e sulfetos; (c) redução de cor; (d) não formação de subprodutos halogenados; (e) formação de residuais.

E as principais desvantagens: (a) formação de clorito e clorato; (b) a eficiência do gerador e dificuldades de otimização podem causar excesso de cloração o que acaba causando subprodutos de desinfecção; (c) os custos de controle, treinamento e ensaios de laboratório para o clorito e clorato são altos; (d) decomposição à luz do sol.

2.4.4 Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta (UV) não inativa microorganismos por interação química. A radiação UV inativa organismos pela absorção de luz a qual causa uma reação fotoquímica que altera os componentes moleculares essenciais para as funções celulares. Quando os raios de UV penetram na parede celular dos microorganismos a energia reage com os ácidos nucléicos e outros componentes vitais, resultando em dano ou morte das

células expostas. No entanto, existem algumas preocupações referentes à saúde pública com respeito à eficiência geral da radiação UV para desinfetar água potável (EPA,1999).

A radiação UV está situada na faixa de ondas eletromagnéticas de 100 a 400 nanômetros de comprimento (entre os raios X e os espectros de luz visível). A radiação UV pode ser classificada em: UV vácuo (100-200 nm), UV-C, onda curta (200-280 nm); UV-B, onda média (280-315 nm); UV-A, onda longa (315-400 nm). Para efeito germicida a melhor faixa da radiação UV está entre 245 e 285 nm. A radiação UV utiliza as seguintes lâmpadas: baixa pressão que emite a máxima energia no comprimento de onda de 253,7 nm; média pressão que emite a máxima energia no comprimento de onda entre 180 e 1370 nm; ou lâmpadas que emitem energia em outros comprimentos de onda na forma de pulsos de alta intensidade (EPA,1999).

A eficiência de destruição ou inativação de microorganismos pela radiação UV está diretamente relacionada à dosagem de UV, a qual é calculada pela Equação 2.14:

$$\text{Dosagem} = \text{Intensidade} \times \text{Tempo} \quad (2.14)$$

A dosagem de UV pode ser expressa em (m.W.s.cm^{-2}) ; a intensidade da radiação UV pode ser em m.W.cm^{-2} e o tempo de exposição pode ser expresso em (s).

A Tabela 2.8 mostra a dosagem de radiação UV para se obter a inativação de 90% de diversos microorganismos com um comprimento de onda de 253,7 nm,

Tabela 2.8: Dosagem de UV para inativação de 90% e 100% do microorganismo com $\lambda=253,7$ nm. Fonte: (EPA, 1999).

Microorganismo	Dosagem necessária (mW.s.cm ⁻²)	
	Inativação de 90%	Inativação de 100%
Bactéria		
- <i>Bacillus paratyphosus</i>	3,2	6,1
- <i>Clostridium tetani</i>	12,0	22
- <i>Coccynebacterium diphiteriae</i>	3,4	6,5
- <i>Eberthella typhosa</i>	2,1	4,1
- <i>E. colli</i>	3,0	6,6
- <i>Legionella pneumophila</i>	0,38	2,76
- <i>Microbacterium tuberculosis</i>	5,4	10
- <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	5,5	10,5
- <i>Pseudomona fluorescens</i>	3,5	8,6
- <i>Salmonella enteritides</i>	4,0	7,6
- <i>Salmonella typhimurium</i>	8,0	15,2
- <i>Sarcina sutea</i>	17,9	26,4
- <i>Shihella paradysenteriae</i>	1,7	3,4
- <i>Staphilococcus aureus</i>	4,95	6,6
- <i>Streptococcus viridans</i>	2,0	3,8
Vírus		
- Bacteriófago da E. colli	3,6	6,6
-Influenza	3,6	6,6
-Poliovírus	28,0	42
Protozoários		
- <i>Giardia lamblia</i>	63,0	-
- <i>Paramecium</i>	110,0	220
Nemátodo		
Ovo	51,0	92
Fungos	24,0	45

Como a radiação UV não envolve a aplicação de produtos químicos a geração de subprodutos de desinfecção é mínima.

2.4.4.1 Mecanismos de Inativação

Os efeitos germicidas das lâmpadas UV envolvem danos fotoquímicos no DNA e RNA dos microorganismos. Os ácidos nucleicos dos microorganismos são os mais importantes absorvedores da energia fornecida pela luz UV nos comprimentos de onda de 240 a 280 nm. O DNA e RNA carregam informações genéticas necessárias para reprodução dos microorganismos, danos a qualquer destas substâncias podem efetivamente esterilizar o microorganismo. Os danos são o resultado da dimerização das moléculas pirimídicas. A citosina (encontrada no DNA e RNA), timina (encontrada no DNA) e uracila (encontrada no RNA) são os três tipos primários das moléculas pirimídicas. A replicação do ácido nucleico torna-se muito difícil uma vez que as moléculas pirimídicas são ligadas juntamente devido à distorção hélice do DNA devido à radiação UV.

A Figura 2.2 mostra o efeito da radiação UV na molécula de DNA do microorganismo,

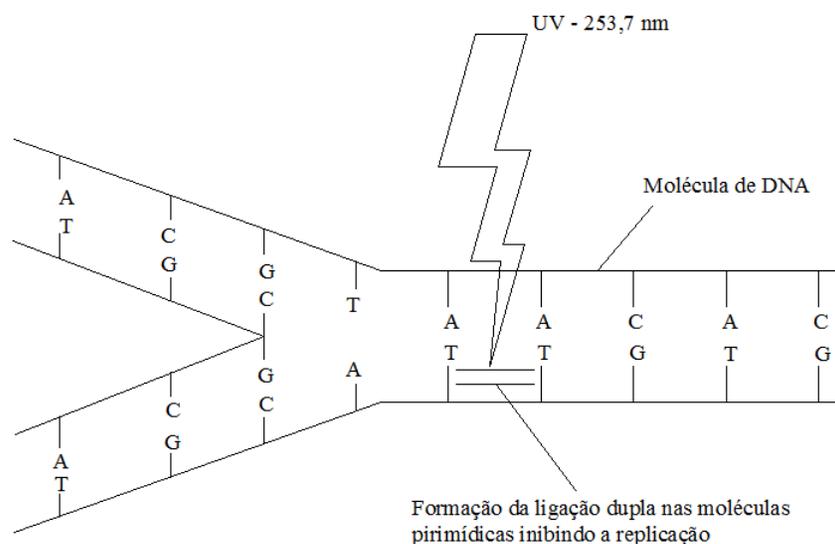


Figura 2.2: Efeito da radiação UV no Microorganismo. Fonte: (EPA , 1999).

2.4.4.2 Fatores que afetam a aplicação da radiação UV

Para se atingir a inativação dos microorganismos a radiação UV deve ser absorvida pelos microorganismos. Desta forma qualquer fator que afete a absorção da luz pelo microorganismo vai diminuir a eficiência da desinfecção. Muitos fatores podem afetar a eficiência da desinfecção, dentre eles destacam-se os seguintes: (a) filmes químicos e biológicos que se desenvolvem na superfície das lâmpadas; (b) material orgânico dissolvido; (c) microorganismos agregados; (d) turbidez e cor.

2.5 Ozônio

2.5.1 História do ozônio

O ozônio foi descoberto por Schönbein em 1840. Ele observou um odor peculiar durante experimentos de eletrólises e descargas elétricas. Ele chamou a nova substância de ozônio, derivada da palavra grega, “ozein”, significando cheiro, odor (RICE, 1979). Schönbein foi quem pesquisou os mecanismos de reação do ozônio e matéria orgânica.

Após 1840, o primeiro gerador de ozônio foi fabricado em Berlim por Von Siemens. Esse fabricante escreveu um livro sobre a aplicação de ozônio na água. O químico francês Marius Paul Otto foi a primeira pessoa a fundar uma companhia especializada em fabricação de instalações de ozônio: “Compagnie des Eaux et de l’Ozone” em 1897. A primeira instalação de tratamento de água utilizando ozônio para desinfecção de água potável foi construída em 1893 na Holanda em Oudshoorn, outra unidade foi instalada em Nice, França em 1906 (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

O cloro ainda é preferido em relação ao ozônio para desinfecção de água. No entanto a partir de 1970, as aplicações de ozônio nos Estados Unidos e Europa começaram a aumentar novamente. Este aumento aconteceu devido à descoberta dos trihalometanos

(THM's) que são subprodutos tóxicos resultantes das reações de desinfecção do cloro em 1973 (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

Em meados de 1960 um considerável número de estudos em plantas piloto e laboratórios foram realizados usando ozônio para desinfecção em plantas de tratamento de esgoto. Até 1981 havia 38 plantas operacionais para tratamento de esgoto nos Estados Unidos (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

2.5.2 Propriedades do ozônio

As principais propriedades do ozônio estão listadas na Tabela 2.9 e a estrutura molecular do mesmo está esquematizada na Figura 2.3. A uma temperatura igual a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$, o ozônio se condensa em um líquido azul escuro que explode facilmente. Misturas concentradas de ozônio-oxigênio (acima de 20% de ozônio, em base mássica) podem explodir facilmente por faíscas, ou mudanças repentinas de pressão ou temperatura.

Tabela 2.9: Propriedades físicas, químicas e físico-químicas do ozônio.
Fonte: (SILVA, 2006).

Propriedade	Valor
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	47,998
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	-119,0
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	-192,7
Massa volumétrica a 0°C e 1 atm ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	2,144
Entalpia a partir de O_2 ($\text{kJ}/\text{mol O}_3$)	142,12
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm
Potencial de oxidação a 25°C (V)	2,07
Temperatura crítica ($^{\circ}\text{C}$)	-12,1
Pressão crítica (MPa)	5,46

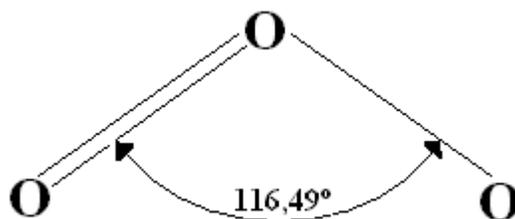


Figura 2.3 - Configuração espacial da molécula de ozônio. Fonte:(LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

2.5.3 Solubilidade do ozônio em água pura

As concentrações típicas de ozônio na fase gasosa usadas no tratamento de água potável são menores que 5% em massa, o que limita a força motriz para a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida. Como conseqüência, as concentrações de ozônio dissolvido na fase líquida encontradas em um tratamento de água de ETA's encontram-se na faixa de 0,1 a 1 mg.L⁻¹ (EPA, 1999).

Outros fatores que afetam a solubilidade do ozônio na água são: concentração do ozônio na fase gasosa, pressão total do sistema gás/líquido, temperatura da água e presença de agentes químicos redutores na água.

No equilíbrio entre duas fases de um sistema, cada componente tem a mesma fugacidade em ambas as fases, logo a uma temperatura T e a uma pressão P, para um componente i, esta fugacidade é representada por (BIN, 2006):

$$f_i^G(T,P,y)=f_i^L(T,P,x) \quad (2.15)$$

Em que y e x são as frações molares do componente i na fase gasosa e líquida respectivamente.

As fugacidades em ambas as fases, para o componente i sendo o ozônio, podem ser escritas como:

$$f_{O_3}^G(T,P,y) = y_{O_3} P \Phi_{O_3}^G \quad (2.16)$$

$$f_{O_3}^L(T,P,x) = \gamma_{O_3} x_{O_3} H_{O_3} \quad (2.17)$$

Em que, x_{O_3} e y_{O_3} são as frações molares do ozônio na fase líquida e gasosa, respectivamente; P é pressão total (Pa); $\Phi_{O_3}^G$ é o coeficiente de fugacidade do ozônio na fase gasosa; H_{O_3} é a constante de Henry para solubilidade do componente da água (Pa); e, γ_{O_3} é o coeficiente de atividade do ozônio na fase líquida.

O ozônio gasoso pode ser assumido ideal à pressão moderada, então o coeficiente de fugacidade do ozônio $\Phi_{O_3}^G$ pode ser considerado como sendo igual a um. Na fase líquida os valores do coeficiente de atividade do soluto γ_{O_3} dependem da temperatura e composição da fase líquida. Para ozônio dissolvido em água pura o valor do coeficiente de atividade é igual a um. No caso de soluções aquosas contendo sais ou compostos não iônicos o valor é diferente de um (BIN, 2006).

Assim, para ozônio dissolvido em água pura a uma pressão moderada, a Equação 2.15 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$f_{O_3}^G(T,P,y) = y_{O_3} P = p_{O_3} = x_{O_3} H_{O_3} \quad (2.18)$$

Em que, p_{O_3} é a pressão parcial do ozônio na fase gasosa (Pa).

A solubilidade do ozônio em solução aquosa pode ser expressa de várias maneiras as quais estão apresentadas na Tabela 2.10. A Tabela 2.11 mostra as diferentes formas de se expressar a constante de Henry. A Tabela 2.12 mostra algumas relações entre as constantes de Henry.

TABELA 2.10: Diferentes formas para expressar a solubilidade de um gás. Fonte: Adaptado de (BIN, 2006).

Solubilidade do gás	Símbolo	Unidade (adimensional)	Notas
coeficiente de Ostwald	L_A		Ambos os volumes medidos na mesma temperatura.
coeficiente de Bunsen	α_A		Volume do gás, reduzido a 273,15 K e 1,013 bar, absorvido por unidade de volume do solvente à uma temperatura estabelecida sobre a pressão parcial do gás de 1,013 bar.
coeficiente de Absorção	β_A	$\frac{\text{cm}^3_{\text{gás absorvido}}}{\text{cm}^3_{\text{líquido de absorção}}}$	Usualmente definido como o volume do gás a 273,15 K e 1,013 bar, o qual é absorvido por unidade de volume do solvente à temperatura estabelecida sobre a pressão total (Pressão parcial do gás + Pressão parcial do solvente) de 1,013 bar.
coeficiente de divisão	m	$m = \frac{C_{A,L}^*}{C_{A,G}}$	É igual à relação de equilíbrio entre a concentração de ozônio dissolvido e sua concentração na fase gasosa. Este valor de m é o inverso da constante de Henry adimensional.

TABELA 2.11: Diferentes formas para expressar a constante de Henry. Fonte: Adaptado de (BIN, 2006).

Solubilidade do gás	Símbolo	Unidade	Notas
Lei de Henry	$H_1 = \frac{p_A}{x_A}$	Pa	p_A : pressão parcial de A na solução (Pa). x_A : fração molar de A na solução (adimensional).
	$H_2 = \frac{p_A}{C_{A,L}^*}$	$\text{Pa.m}^3.\text{kmol}^{-1}_A$	p_A : pressão parcial de A na solução (Pa). $C_{A,L}^*$: concentração de A em equilíbrio na solução ($\text{kmol}_A.\text{m}^{-3}$).
	$H_3 = \frac{C_{A,G}}{C_{A,L}^*}$	$\frac{(\text{mol A.m}^{-3})_G}{(\text{mol A.m}^{-3})_L}$	$C_{A,G}$: concentração de A no gás. $C_{A,L}^*$: concentração de A em equilíbrio no líquido.

TABELA 2.12: Relações entre as formas para expressar a constante de Henry.

Fonte: Adaptado de (BIN, 2006).

Relações entre as constantes de Henry	Notas
$H_2 = \frac{H_1 M}{\rho_L}$	M : massa molar do solvente kg.mol^{-1} . ρ_L : massa específica do solvente à temperatura kg.m^{-3} .
$H_3 = \frac{H_2}{RT}$	R : constante universal dos gases ($8,3144 \text{ Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$) T : temperatura (K)
$\alpha_A = m \left(\frac{273,15}{T} \right)$	T : temperatura (K)

O ozônio em sua forma gasosa é aproximadamente 13 vezes mais solúvel que o oxigênio em água à pressão e temperatura nas CNTP, conforme mostra a Tabela 2.13 que compara a solubilidade de vários gases em água pura.

TABELA 2.13: Solubilidade de gases em água pura (CNTP). Fonte: (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

Solubilidade do gás	ozônio	oxigênio	nitrogênio	dióxido de carbono	cloro	dióxido de cloro
β (v/v)	0,64	0,049	0,0235	1,71	4,54	+/-60
β_{O_3}	1	13,3	27,7	0,38	0,14	+/-0,01
$\beta_{gás}$						

2.5.4 Influência da temperatura na solubilidade do ozônio em água pura

Dentre os vários fatores que influenciam a solubilidade do ozônio em solução aquosa, um dos mais importantes é o efeito da temperatura da água.

Dentre os vários autores que propuseram relações entre a solubilidade do ozônio em água pura, Beltrán (2004), definiu a Equação 2.19 usando valores de solubilidade obtidos por outros autores para uma faixa de temperatura de 0°C a 60 °C. O pH não foi considerado no trabalho.

$$\log_{10} m = -0,25 - 0,013T \quad (2.19)$$

Em que T é a temperatura (°C).

A partir dos valores de m obtidos a partir da Equação 2.19, foi construída a Tabela 2.14 para mostrar as diversas formas de se expressar a solubilidade do ozônio em função da temperatura. Silva (2006) apresentou no seu trabalho uma tabela similar,

TABELA 2.14: Influência da temperatura na solubilidade do ozônio em água.

Temperatura (°C)	m (adimensional)	H_1 (Pa)	H_2 (Pa.m³.kmol_A⁻¹)	H_3 (adimensional)	α_A (adimensional)
0	0,560	2,25E10 ⁸	4055,497	1,786	0,560
10	0,420	3,11E10 ⁸	5605,291	2,381	0,405
20	0,310	4,37E10 ⁸	7862,472	3,226	0,289
30	0,230	6,09E10 ⁸	10958,741	4,348	0,207
40	0,170	8,51E10 ⁸	15315,614	5,882	0,148

2.5.5 Influência do pH e de forças iônicas na solubilidade do ozônio em soluções aquosas salinas

Em adição à temperatura, outros parâmetros, como por exemplo, a presença de sais no meio aquoso pode influenciar a constante de Henry. De acordo com Bin (2006), sabe-se que as substâncias dissolvidas (iônicas ou não iônicas) afetam a solubilidade de um gás em uma solução líquida.

A presença destas moléculas de sais dissolvidos em solução aquosa pode contribuir na modificação do coeficiente de atividade γ_{O_3} , que pode tornar-se diferente de 1. Quando superior a 1, significa diminuição da solubilidade do ozônio.

A Equação de Sechenov foi proposta para relacionar as constantes de Henry ou o coeficiente de Bunsen quando a solução for eletrólita de baixa concentração (BIN, 2006). A Equação 2.20 mostra esta relação:

$$\log\left(\frac{H_{ele}}{H_0}\right) = \log\left(\frac{\alpha_0}{\alpha_{ele}}\right) = K_s C_s = \sum_n h_i I_i \quad (2.20)$$

Em que H_{ele} é a constante de Henry da solução eletrolítica; H_0 é a constante de Henry do solvente puro; α_{ele} é o coeficiente de Bunsen da solução eletrolítica; α_0 é o coeficiente de Bunsen do solvente puro; K_s é a constante de Sechenov ($L.mol^{-1}$); C_s é a concentração molar do sal ($mol.L^{-1}$); h_i é a constante iônica específica em função do tipo de gás e temperatura ($L.mol^{-1}$); e, I_i é a tensão do íon individual ($mol.L^{-1}$).

O valor de K_s pode ser calculado pelas Equações 2.21 e 2.22 propostas por Bin (2006),

$$K_s = \sum_n (h_i + h_G) \cdot x_i \quad (2.21)$$

$$\log \frac{H_{ele}}{H_0} = K_s \cdot C_s \quad (2.22)$$

Em que x_i é o índice do íon i na fórmula do sal, H_{ele} é a constante de Henry para a solução eletrolítica e H_0 é a constante de Henry para o solvente puro. Como, por exemplo, para Na_2SO_4 , o valor de x_i para Na^+ é 2 e para SO_4^{2-} é 1.

O valor de h_G pode ser calculado pela Equação 2.23, (BIN, 2006), para um gás específico (ozônio) para a faixa de temperatura de 278 a 298 K.

$$h_G = h_{G,0} + h_T(T - 298,15) \quad (2.23)$$

Em que $h_{G,0} = 0,00396 \text{ L.mol}^{-1}$ e $h_T = 0,00179 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Sotelo (1989) determinou a constante de Henry para várias soluções de água e ozônio na presença de sais. Esta equação prevê a influência do pH, temperatura e tensão iônica do sal. A Equação 2.24 é a compilação das equações obtidas.

$$H \approx \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \cdot \exp(B \cdot I) \cdot (\text{OH}^-)^C \quad (2.24)$$

Em que A, B e C são as constantes específicas para cada tipo de sal presente e válidas para uma faixa de temperatura, tensão iônica I e pH.

A Tabela 2.15 apresenta algumas formas para calcular a constante de Henry para água pura.

TABELA 2.15: Equações para o cálculo da constante de Henry (H) para ozônio em água pura

Autor	Equação Proposta para H (adimensional)	Comentários	Eq.
BIN (2006)	$H=A.exp(BT)$	T: temp. (°C) A = 1,599 B = 0,0473	2.25
BIN (2006)	$\log H=A+\frac{B}{T}$	T: temp. (K) A = 6,5987 B = -1752	2.26
ROTH E SULLIVAN (1981)	$H = \frac{3,84 \cdot 10^7 [\text{OH}^-]^{0,035} \exp\left(\frac{-2428}{T}\right) \cdot \frac{M}{\rho_L} \cdot \frac{1}{R \cdot T}}{9,869 \cdot 10^{-6}}$	<p>[OH⁻]: concentração de hidroxila (mol.L⁻¹).</p> <p>T: temp. (K)</p> <p>R: 8,3144 (Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹)</p> <p>M: Massa molar do solvente (kg.mol⁻¹)</p> <p>ρ_L: massa específica do solvente (kg.m⁻³)</p> <p>T : Temperatura (K)</p>	2.27
LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, (1991)	$H = e^{(22,3 - \frac{4030}{T})} \cdot \frac{1}{9,869E^{-6}} \cdot \frac{M}{\rho_L} \cdot \frac{1}{R \cdot T}$	<p>R: 8,3144 (Pa.m³.mol⁻¹.K⁻¹)</p> <p>M: Massa molar do solvente (kg.mol⁻¹)</p> <p>ρ_L: massa específica do solvente (kg.m⁻³)</p>	2.28

2.5.6 Colunas de borbulhamento

A função do equipamento de transferência de massa é promover a mistura e contato entre as fases e o fluxo de massa do soluto de uma fase para a outra da maneira mais eficiente possível. Dentre os equipamentos de transferência de massa existentes destacam-se os seguintes: colunas de borbulhamento, contatores, torres de recheio, torres de spray.

As colunas de borbulhamento são equipamentos de transferência de massa nos quais um ou vários gases são colocados em contato com a fase líquida e podem ou não reagir com a mesma ou reagem com outros componentes dissolvidos na mesma. As etapas da transferência de massa, sob certas condições, determinam a taxa na qual todo o processo se desenvolve, e podem acontecer antes ou depois das reações químicas propriamente ditas. Desta forma o objetivo é o de se criar condições que assegurem a alta taxa de transferência de massa, por exemplo, a criação de áreas interfaciais e áreas de turbulência com altos níveis de intensidade (DECKWER, 1991).

Descrevendo de forma mais simples, a coluna de borbulhamento é um cilindro vertical como mostrado na Figura 2.4. O gás entra no fundo da coluna através de um difusor ou distribuidor de gás. A fase líquida pode estar em contra-corrente ou co-corrente com a fase gasosa.

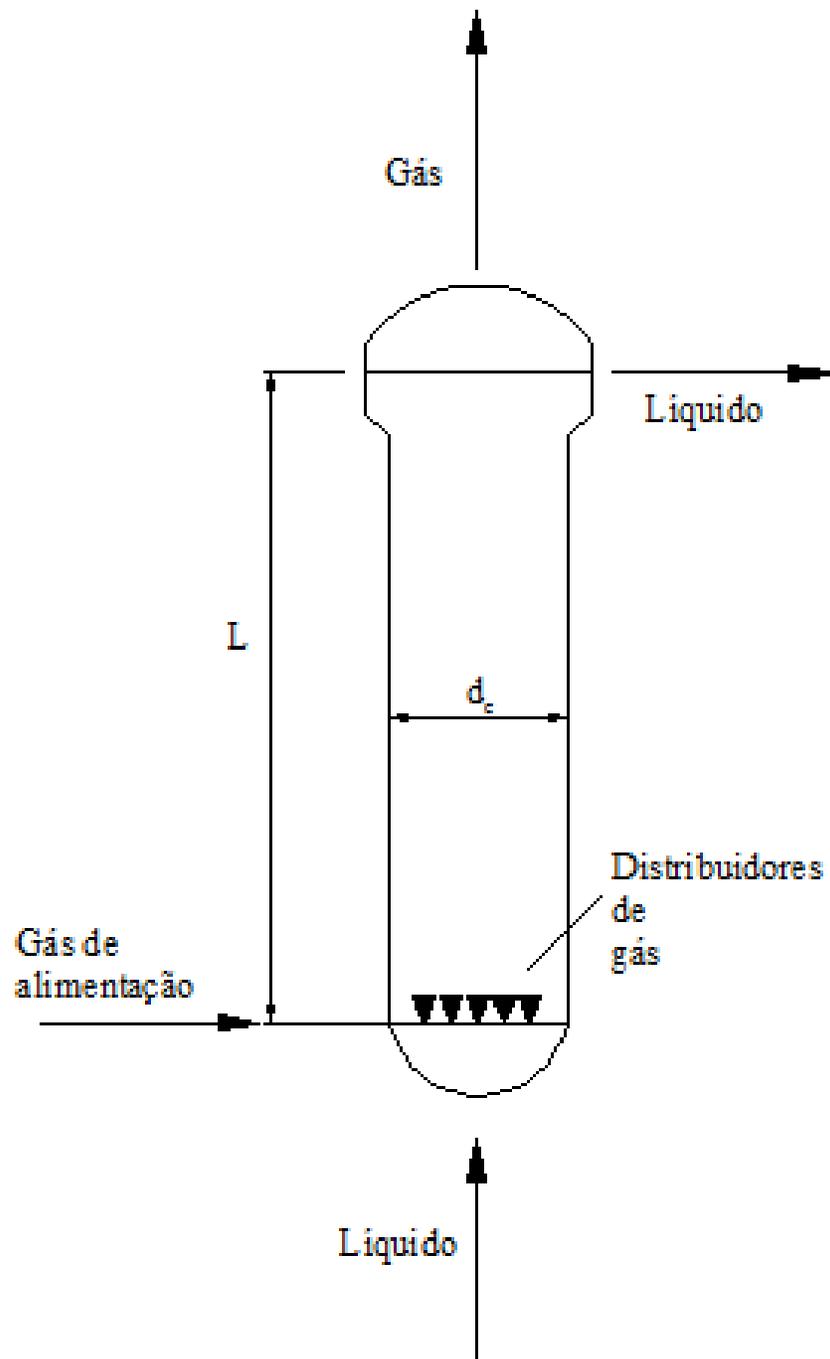


Figura 2.4: Esquemático coluna de borbulhamento. Fonte: (DECKWER , 1991).

O topo da coluna é frequentemente alargado para facilitar a posterior separação do gás. A coluna de borbulhamento é caracterizada pela falta de qualquer agitação mecânica. O razão L/d_c , em que L é o comprimento da coluna e d_c é o diâmetro da coluna pode variar enormemente. Os valores mais comuns para esta razão estão compreendidos na faixa de 3 a 6. O volume do reator varia de acordo com a necessidade de uso da coluna. Valores de 100 m^3 - 200 m^3 são considerados grandes para a indústria química, no entanto volumes muito maiores podem ser usados em processos biotecnológicos, por que são geralmente processos que requerem mais tempo. Versões com 3.000 m^3 são usadas para produção de proteínas com células simples para metanol e colunas com 20.000 m^3 são usadas para efluentes de tratamento biológico (DECKWER, 1991).

As condições de operação das colunas de borbulhamento estão ligadas às formas que o fluxo das bolhas percorre a coluna. A velocidade do gás u_G é um dos fatores mais importantes e conjuntamente com coalescência que é um fenômeno que ocorre na fase líquida determinam a área interfacial para a transferência de massa. Velocidades usuais variam de 3 cm.s^{-1} a 12 cm.s^{-1} , no entanto pode se encontrar velocidades de até 1 m.s^{-1} (DECKWER, 1991).

Com o movimento do gás de baixo para cima no reator e pelo centro o líquido tende a descer pelas laterais e subir novamente. A Figura 2.5 mostra este comportamento.

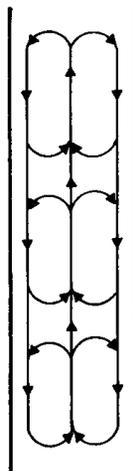


Figura 2.5: Comportamento da fase líquida. Fonte: (DECKWER, 1991).

As bolhas estarão uniformemente distribuídas no líquido quando as vazões de gás forem baixas. A distribuição das bolhas neste caso é bem definida e sobe uniformemente pela coluna. Este fluxo é o chamado fluxo homogêneo.

Quando os gases têm vazões maiores e conseqüentemente velocidades maiores, as bolhas se agregam e bolhas maiores são formadas e estas sobem mais rapidamente que as bolhas menores. Este fluxo é chamado heterogêneo. O coeficiente de transferência de massa é maior no caso destas bolhas maiores, mas a área interfacial não aumenta e não é proporcional ao fluxo do gás. No entanto a conversão do soluto da fase gasosa para a fase líquida, nos casos de fluxo heterogêneo é sempre menor que em fluxo homogêneo (DECKWER, 1991).

Quando são usadas colunas de diâmetros reduzidos (estreitas), as bolhas maiores formadas na zona heterogênea são estabilizadas pelas paredes da coluna e sobem como se fossem um pistão. Essas bolhas alongadas preenchem toda a secção da coluna e coletam bolhas menores no seu caminho. A Figura 2.6 mostra os três tipos de fluxo descritos acima.

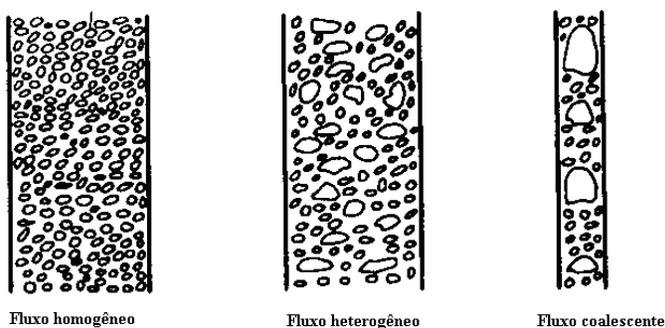


Figura 2.6: Distribuição das bolhas. Fonte: (DECKWER, 1991).

2.5.7 Parâmetros fluidodinâmicos da coluna de borbulhamento

Os parâmetros fluidodinâmicos da coluna de borbulhamento que afetam os coeficientes de transferência de massa são os seguintes: ε_G : retenção gasosa, ε_L : retenção líquida, d_b : diâmetro da bolha, u_G : velocidade do gás, u_L : velocidade do líquido, u_s : velocidade superficial ou terminal da bolha, d_c : diâmetro interno da coluna, ρ_L : massa específica do líquido, σ_L : tensão superficial do líquido, μ_L : viscosidade dinâmica do líquido, ν_L : viscosidade cinemática do líquido, a : área interfacial específica.

A retenção gasosa pode ser expressa pela Equação 2.29, apresentada por Roustan, Wang e Wolbert (1996):

$$\varepsilon_G = \frac{L_B - L_R}{L_B} \quad (2.29)$$

Em que L_B , é o nível da coluna durante o borbulhamento (m), L_R , é o nível da coluna sem o borbulhamento. ε_G é adimensional. A relação entre ε_G e ε_L , que é a retenção líquida pode ser expressa pela Equação 2.30:

$$\varepsilon_G + \varepsilon_L = 1 \quad (2.30)$$

Um dos métodos para se obter o diâmetro das bolhas é a obtenção das imagens via fotografia ou filmagem e após se proceder com a contagem da quantidade de bolhas e

medição do diâmetro das mesmas em um certo trecho da coluna. A estimativa estatística do diâmetro da bolha pode então ser calculada pela Equação 2.31, conhecida por diâmetro da bolha de Sauter (ROUSTAN; R.Y.WANG; D.WOLBERT, 1996):

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (2.31)$$

Em que, d_i é o diâmetro da bolha (m) e n_i é o número de bolhas de diâmetro d_i .

A Tabela 2.16 apresenta as equações para cálculo da retenção gasosa ϵ_G . A Tabela 2.17 apresenta as equações para cálculo da velocidade superficial da bolha u_s . A Tabela 2.18 apresenta as equações para cálculo do diâmetro da bolha d_b . A Tabela 2.19 apresenta as equações para cálculo da área interfacial a .

TABELA 2.16: Equações para ε_G

Autor	ε_G (adimensional)	Comentários	Eq.
HUGHMARK (1967)	$\varepsilon_g = \frac{u_G}{u_s}$	-----	2.32
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$\varepsilon_G = 1,1E^{-3} u_G$	Sentido gás/líquido co-corrente	2.33
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$\varepsilon_G = 1,2E^{-3} u_G$	Regime batelada	2.34
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$\varepsilon_G = 1,3E^{-3} u_G$	Sentido gás/líquido contra-corrente	2.35
DECKWER (1991)	$a.d_c = \frac{1}{3} \left[\frac{g \cdot d_c^2 \rho_L}{\sigma} \right]^{0,5} \cdot \left[\frac{g \cdot d_c^3}{v_L^2} \right]^{0,1} \cdot \varepsilon_G^{1,13}$	Colunas de pequeno diâmetro	2.36
DECKWER (1991)	$\varepsilon_G = 1,07 \left[\frac{u_G^2}{g \cdot d_c} \right]$	-----	2.37
DECKWER (1991)	$\frac{u_G}{\varepsilon_G} = 0,175 \cdot Bo^{-1/8} \cdot Ga^{-1/12} \cdot Re^{1/2}$ $(g \cdot d_c)^{1/2} + 3,5E^{-3} \cdot Bo^{3/4} \cdot Re^{2/7}$ $(1 + 0,85\varepsilon_G) \cdot (u_L + u_G)$ $Bo = \frac{g \cdot d_c^2 \rho_L}{\sigma}$ $Ga = \frac{g \cdot d_c^3}{v_L^2}$	-----	2.38
DECKWER (1991)	$\varepsilon_G = \frac{u_G}{0,3 + 2u_G}$	-----	2.39
LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, (1991)	$\varepsilon_G = 0,91 \cdot Fr^{1,19}$ $Fr = \frac{u_G}{\sqrt{g \cdot d_s}}$	Difusores sinterizados e perfurados	2.40

Nota:Equação 2.32: u_G : velocidade do gás, $m.s^{-1}$ (vazão/área); u_s : velocidade superficial da bolha, $m.s^{-1}$. Equações 2.33, 2.34 ,2.35: u_G : velocidade do gás, $m.h^{-1}$. Equação 2.36:

a : área interfacial, cm^{-1} ; d_c :diâmetro da coluna, cm ; g : aceleração da gravidade, $cm.s^{-2}$; σ :Tensão superficial, $kg.s^{-2}$; ρ_L :massa específica, $kg.cm^{-3}$; ν_L :viscosidade cinemática, $cm.s^{-2}$. Equação 2.37: u_G : velocidade do gás, $cm.s^{-1}$; g : aceleração da gravidade, $cm.s^{-2}$;

d_c : diâmetro da coluna, cm . Equação 2.38: u_G : velocidade do gás, $cm.s^{-1}$; u_L : velocidade do líquido, $cm.s^{-1}$; u_s : velocidade terminal da bolha, $cm.s^{-1}$; g : aceleração da gravidade, $cm.s^{-2}$; d_c :diâmetro da coluna, cm ; σ :Tensão superficial, $kg.s^{-2}$; ρ_L :massa específica, $kg.cm^{-3}$; ν_L :viscosidade cinemática, $cm^2.s^{-1}$. Equação 2.39: u_G : velocidade do gás, $cm.s^{-1}$. Equação 2.40: u_G : velocidade do gás, $cm.s^{-1}$; g :aceleração da gravidade, $cm.s^{-2}$; d_s :diâmetro da bolha de Sauter, cm .

TABELA 2.17: Equações para u_s

Autor	u_s ($cm . s^{-1}$)	Comentários	Eq.
BIN (2001)	$u_s = \frac{u_G}{\epsilon_G} \pm \frac{u_L}{1-\epsilon_G}$	Sinal positivo: Sentido co- corrente. Sinal negativo: Sentido contra- corrente.	2.41
EIGER <i>et al.</i> (1998)	$u_s = (20 + 33,8e^{-4,88d_b}) \cdot \frac{1,004}{\mu}$	-----	2.42

Nota: Equação 2.41: u_G : velocidade do gás, $cm.s^{-1}$ (vazão/área); u_L : velocidade do líquido, $cm.s^{-1}$; ϵ_G : adimensional. Equação 2.42: μ : viscosidade dinâmica da água ,cP; d_b : diâmetro da bolha, cm .

TABELA 2.18: Equações para d_b

Autor	d_b	Comentários	Eq.
HUGHMARK (1967)	$d_b = \frac{0,25}{12} \left(\frac{\sigma}{72} \right)^{0,6} \left(\frac{62,4}{\rho_L} \right)^{0,2} \cdot 304,8$	Características do difusor não indicadas.	2.43
BELTRAN <i>et al.</i> (1997)	$d_b^2 = C \frac{\sigma_L}{\rho_L g} \left(\frac{u_G}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right)^{-1/2} \cdot \left(\frac{\sigma_L^3 \rho_L}{\mu_L^4 g} \right)^{-1/8}$	Difusor poroso	2.44
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$d_b = 2,935 \cdot u_G^{0,751}$	Difusor poroso. Tamanho de poro não indicado	2.45
DECKWER (1991)	$\frac{d_b}{d_c} = 26 \left(\frac{d_c^2 g \rho_L}{\sigma_L} \right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{g d_c^3}{v_L^2} \right)^{-0,12} \cdot \left(\frac{u_G}{(g d_c)^{0,5}} \right)^{-0,12}$	Difusor de pratos perfurados	2.46
BIN (2001)	$d_b = 2,15 \cdot 10^{-3} (\rho_L \cdot g \cdot u_G)^{0,16}$	Características do difusor não indicadas.	2.47

Nota: Equação 2.43: d_b : diâmetro da bolha, mm; σ : Tensão superficial, mN.m⁻¹; ρ_L : massa específica, lbf . ft⁻³. Equação 2.44: d_b : diâmetro da bolha, cm; C: 6,25 para líquidos puros e 2,1 para soluções eletrólitos; σ : Tensão superficial, kg.s⁻²; ρ_L : massa específica, kg . cm⁻³; g : aceleração da gravidade, cm.s⁻²; u_G : velocidade do gás, cm.s⁻¹ ;(vazão/área); μ : viscosidade dinâmica da água , kg.cm⁻¹.s⁻¹. Equação 2.45: d_b : diâmetro de bolha, mm; u_G : velocidade do gás, m.h⁻¹(vazão/área). Equação 2.46: d_b : diâmetro de bolha, cm; d_c : diâmetro da coluna, cm; σ : Tensão superficial, kg.s⁻²; ρ_L : massa

específica, $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$; g : aceleração da gravidade, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$; u_G : velocidade do gás, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (vazão/área); ν_L : viscosidade cinemática, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Equação 2.47: d_b : diâmetro de bolha, m; ρ_L : massa específica, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; g : aceleração da gravidade, $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$; u_G : velocidade do gás, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (vazão/área).

TABELA 2.19: Equações para a

Autor	$a(\text{cm}^{-1})$	Comentários	Eq.
BAAWAIN <i>et al.</i> (2007)	$a=6\frac{\varepsilon_G}{d_b}$	-----	2.48
EIGER <i>et al.</i> (1998)	$a=\frac{6\cdot u_G}{(u_s+u_L)\cdot d_b}$	-----	2.49
RHIM; YOON, (2005)	$a=6\frac{\varepsilon_G}{d_b(1-\varepsilon_G)}$	----	2.50

Nota: Equação 2.48: d_b : diâmetro de bolha, cm. Equação 2.49: d_b : diâmetro de bolha, cm; u_G : velocidade do gás, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (vazão/área); u_L : velocidade do líquido, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$; u_s : velocidade terminal da bolha, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.5.8 Transferência de massa entre fases sem reação química

Quando um gás, tal como o ozônio, é transferido do seio da fase gasosa para o seio da fase líquida ocorre o fenômeno físico de absorção com a presença ou não de uma reação química. Segundo Sotelo (1989) a taxa global de transferência depende da difusão do ozônio na água, da decomposição do ozônio e a reação química com os poluentes dissolvidos. Dentre as teorias existentes para explicar o fenômeno, duplo filme, penetração e renovação de superfície, a teoria do duplo filme é a mais utilizada para descrever a transferência de massa do ozônio na fase gasosa para a água na fase líquida.

A teoria dos dois filmes, desenvolvida por Lewis e Whitman em 1924, é baseada na difusão do soluto nas duas fases através de dois filmes estagnados, um filme de gás e um filme de líquido na interface entre o gás e o líquido. A Figura 2.7 ilustra esta teoria.

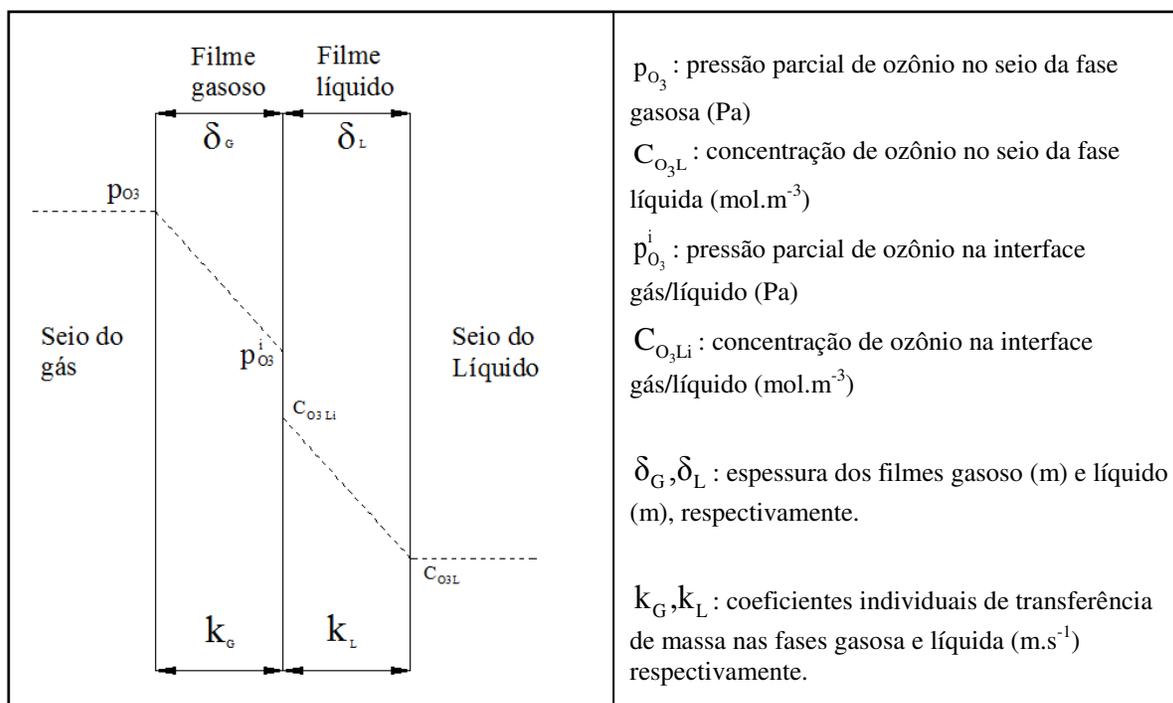


Figura 2.7: Teoria do duplo filme

O fluxo global do soluto na fase leve ou gasosa pode ser descrito através da Equação 2.51,

$$N_{A,z} = k_G (p_{O_3} - p_{O_3}^i) \quad (2.51)$$

Em que, k_G é o coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa ou leve. Na fase pesada ou líquida o fluxo global do soluto pode ser descrito como mostra a Equação 2.52.

$$N_{A,z} = k_L (C_{O_3Li} - C_{O_3L}) \quad (2.52)$$

Em que k_L é o coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida ou pesada. O termo individual é devido à esses coeficientes estarem relacionados à resistência específica de uma fase ao transporte do soluto.

Como as concentrações na interface não são possíveis de se definir experimentalmente e assumindo o equilíbrio espontâneo entre o gás-líquido pode-se considerar válida a lei de Henry.

A Equação 2.53 mostra a relação de equilíbrio termodinâmico entre a pressão parcial e a concentração molar na interface:

$$p_{O_3}^i = H \cdot C_{O_3Li} \quad (2.53)$$

Os coeficientes individuais de transferência de massa na interface não têm como serem determinados experimentalmente e, além disso, a determinação dos mesmos não é trivial, desta forma os coeficientes globais de transferência de massa são uma alternativa para se determinar o fluxo de massa. As Equações 2.54 e 2.55 descrevem o fluxo de massa utilizando-se os coeficientes globais e eliminando-se as concentrações na interface,

$$N_{A,z} = K_G (p_{O_3} - p_{O_3}^*) \quad (2.54)$$

$$N_{A,z} = K_L (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) \quad (2.55)$$

A Figura 2.8 mostra a representação das resistências globais junto à reta de equilíbrio,

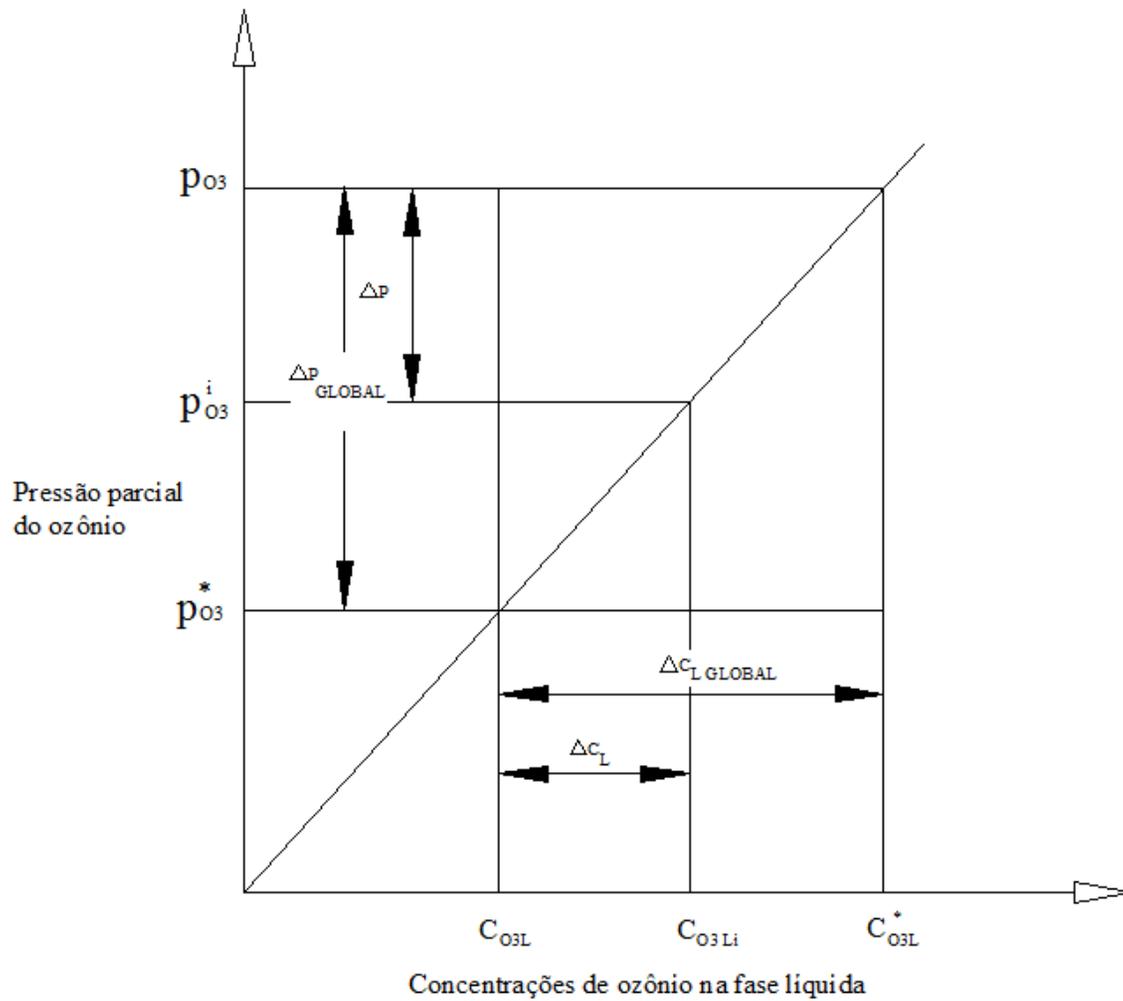


Figura 2.8 - Representação das resistências globais. Fonte: Adaptado de Cremasco, (2002)

Os coeficientes de transferência de massa global das fases líquida e gasosa podem ser escritos e relacionados com os coeficientes individuais de acordo com as Equações 2.56 e 2.57,

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \quad (2.56)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (2.57)$$

Considerando-se as Equações 2.56 e 2.57 que mostram a resistência global, existem dois casos de interesse: o primeiro é o caso quando se tem um gás altamente solúvel ($H \ll 1$), em que, o valor de k_G é significativo e deve ser levado em conta no modelo; e o segundo é o de gases menos solúveis (como ozônio, e oxigênio, por exemplo), em que o valor de k_G é insignificante e a resistência ao fluxo é uma função do valor de k_L . Tendo em vista a baixíssima solubilidade do ozônio em água, a resistência à sua transferência de massa, em ambas as fases, concentra-se basicamente na fase líquida. Pode-se então escrever que $K_L = k_L$, ou seja, nesta condição o coeficiente global de transferência de massa pode ser igualado ao coeficiente local da fase líquida.

2.5.8.1 Transferência de massa com reação química

Quando ocorre o fenômeno de absorção do ozônio na fase líquida as condições de transferência de massa podem ser afetadas por compostos orgânicos ou inorgânicos presentes na fase líquida e também pela própria decomposição do ozônio. Com a presença de outra espécie na solução ou somente existindo o ozônio pode ocorrer a reação química com a espécie em questão ou decomposição própria. Isto pode acarretar no aumento da transferência de massa. Esse aumento pode ser expresso como um fator de aceleração, designado pela letra E (SILVA, 2006).

Outras espécies em solução podem ser as seguintes: (a) compostos orgânicos, ex: matéria orgânica natural, microorganismos; (b) compostos inorgânicos, ex: ferro; manganês; sulfeto.

Desta forma as Equações 2.56 e 2.57 podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L E} + \frac{1}{H k_G} \quad (2.58)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{Ek_L} \quad (2.59)$$

Se a absorção for acompanhada por uma reação química irreversível na fase líquida, esta reação pode ocorrer no seio da fase líquida (regime cinético lento) ou no filme (regime cinético rápido). A razão entre a maior taxa de reação química desenvolvida no filme e a taxa de absorção física é chamada número de Hatta (SOTELO, 1989), que está apresentado na Equação 2.60:

$$Ha = \frac{\left[\left(\frac{2}{m^0 + 1} \right) D \cdot k \cdot [C_{O_3L}^*]^{m^0 - 1} \right]^{0.5}}{k_L} \quad (2.60)$$

Em que Ha é o número de Hatta (adimensional); k , (l.mol.s^{-1}) é a constante de velocidade de reação entre o gás e outro composto presente na solução; D , ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão da espécie do gás dissolvida na fase líquida; $[C_{O_3L}^*]$ é a concentração do gás em equilíbrio na fase líquida (mol.l^{-1}); m^0 é ordem da reação em relação ao gás; e, k_L ($\text{m}.\text{s}^{-1}$) é o coeficiente local de transferência de massa.

Se $Ha < 0,3$ verifica-se que a reação é lenta e ocorre inteiramente no seio da fase líquida, neste caso ($E=1$). Se $0,3 < Ha < 3$ verifica-se que a reação é rápida ocorrendo parte no filme e em parte no seio da fase líquida. Quando $Ha > 3$ a reação é muito rápida ocorrendo inteiramente no filme, neste caso o valor de E fica sendo o mesmo do número de Hatta ($E=Ha$) (SILVA, 2006).

2.5.9 Coeficiente volumétrico de transferência de massa $k_L a$

O produto do coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida k_L , e a área interfacial específica a , é conhecido como coeficiente volumétrico individual de transferência de massa ($k_L a$). A medição da área superficial de um grande grupo de bolhas irregulares é muito difícil. A dificuldade de medição da área interfacial é resolvida então pela medição de $k_L a$ como um parâmetro único ao invés de se medir separadamente k_L e a .

Os valores de $k_L a$ podem ser determinados experimentalmente (quando são conhecidos os modelos matemáticos que se aplicam aos sistemas de absorção em estudo), por meio do levantamento das curvas de concentração no reator. Quando for necessário usar valores estimativos para $k_L a$, o tempo de residência, o arranjo geométrico do reator e as condições de operação do mesmo devem ser conferidos com cuidado (DECKWER, 1991).

A Tabela 2.20 mostra as equações propostas para valores de k_L para colunas de borbulhamento,

TABELA 2.20: Equações para valores de k_L

Autor	k_L (cm.s ⁻¹)	Comentários	Eq.
BELTRAN <i>et al.</i> (1997)	$k_L = 0,42 \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_L D}{\mu_L} \right)^{1/2}$	Para diâmetros de bolhas maiores que 2 mm	2.61
HIGBIE (1935)	$k_L = 2 \left(\frac{D \cdot u_s}{\pi \cdot d_b} \right)^{1/2}$	-----	2.62
CUSSLER (1997)	$\frac{k_L d_b}{D} = 0,31 \left(\frac{d_b^3 \cdot g \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_L}}{v^2} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3}$	Bolhas sem agitação em colunas de borbulhamento	2.63
EIGER (1998)	$k_L = \frac{D \cdot Sh}{d_b}$	-----	2.64

Nota: Equação 2.61: d_b : diâmetro de bolha; D: Coeficiente de difusão cm².s⁻¹; g :aceleração da gravidade, cm.s⁻²; ρ_L : massa específica, Kg.cm⁻³; μ : viscosidade dinâmica da água, kg.cm⁻¹.s⁻¹. Equação 2.62: d_b : diâmetro de bolha, cm; D: Coeficiente de difusão molecular, cm².s⁻¹; u_s : velocidade terminal da bolha, cm.s⁻¹. Equação 2.63: D: coeficiente de difusão molecular, cm².s⁻¹; g: aceleração da gravidade, cm.s⁻²; ρ_L : massa específica, Kg.cm⁻³; d_b : diâmetro de bolha, cm; μ : viscosidade dinâmica da água, kg.cm⁻¹.s⁻¹; v_L : viscosidade cinemática, cm².s⁻¹. $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ mudança de densidade fracional gás/líquido (-). Equação 2.64: D: Coeficiente de difusão molecular, cm².s⁻¹; d_b : cm; S_h : Número de Sherwood.

A Tabela 2.21 apresenta as relações para cálculo direto de $k_L a$, especificamente para uma coluna de borbulhamento que foi usada nos experimentos de ROUSTAN *et al.*, (1996),

TABELA 2.21: Equações para os valores de $k_L a$

Autor	$k_L a$ (min^{-1})	Comentários	Eq.
	$k_L a = 0,092 \cdot u_G^{0,516}$	Fluxo: co-corrente. Re: 680	2.65
	$k_L a = 0,105 \cdot u_G^{0,564}$	Fluxo: contra-corrente. Re: 680	2.66
ROUSTAN <i>et. al.</i> (1996)	$k_L a = 0,110 \cdot u_G^{0,615}$	Fluxo: co-corrente. Re: 1912-2986	2.67
	$k_L a = 0,055 \cdot u_G^{0,932}$	Fluxo: contra-corrente. Re: 1912-2986	2.68

Nota: Altura da coluna: 2,5 m; diâmetro da coluna: 0,15 m; tipo de difusor: poroso; vazão do líquido: 0,3 a 1,32 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$; vazão do gás: 0,12 a 1,32 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. u_G : velocidade do gás, $\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$.

Rhim e Yoon (2005) calcularam o valor de $k_L a$, através do cálculo individual dos valores de k_L e a ; o estudo se baseou na determinação do coeficiente de difusão molecular do ozônio em condições de fluxo e posterior comparação do mesmo coeficiente obtido através da medição na coluna de borbulhamento. O trabalho foi realizado em uma coluna de borbulhamento e o modelo matemático considerado foi o de reator “plug flow” em contra corrente, o diâmetro das bolhas medido através do método fotográfico foi de 0,1 a 0,2 cm, foi adotado pelos autores o diâmetro médio como 0,15 cm. O valor de a foi calculado usando-se a equação 2.50, o valor de k_L foi determinado pela Equação 2.69,

$$\frac{k_L \cdot L}{D} = \text{Sh} = 0,323 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (2.69)$$

Em que, L , (comprimento característico) foi considerado com a altura da coluna (cm), D , é o coeficiente de difusão molecular do ozônio $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, Sh , número de Sherwood (adimensional), Re , número de Reynolds (adimensional) e Sc , número de Schmidt (adimensional). Para o cálculo dos números de Reynolds e Schmidt foram usadas as Equações 2.70 e 2.71 respectivamente; a velocidade foi considerada como a velocidade de descida em contra-corrente da água (vazão/área interna da coluna), o diâmetro característico foi considerado como o diâmetro da bolha medido através de método fotográfico.

$$Re = \frac{L \cdot u_L}{\nu} \quad (2.70)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.71)$$

Em que L , (comprimento característico) foi considerado neste caso como o diâmetro interno da coluna (cm), ν : viscosidade cinemática ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), u_L : velocidade do fluido e D : coeficiente de difusão molecular do ozônio ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

O coeficiente de difusão molecular do ozônio foi D , calculado pela Equação, 2.72, de Wilke e Chang (1955):

$$\frac{D \mu}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\xi M_L)^{1/2}}{V_{b_{O_3}}^{0,6}} \quad (2.72)$$

Em que, T , é a temperatura (K); μ : viscosidade dinâmica do solvente ($\text{g}.\text{cm}^{-1}.\text{s}^{-1} = \text{poise}$), ξ , é o parâmetro de associação do solvente, que é igual a 2,6 para água (adimensional), M_L , massa molar da água ($\text{g}.\text{gmol}^{-1}$) e V_b , o volume molar do ozônio à temperatura normal de ebulição ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

Quiu, Kuo e Zappi (2000), propuseram a Equação 2.73, para calcular o valor de $k_L a$, considerando-se o reator continuamente agitado (“continuous stirred tank”):

$$k_L a = 0,22 u_G^{0,74} P'^{0,4} \quad (2.73)$$

Em que, u_G , é a velocidade superficial do gás ou aparente do gás ($m.s^{-1}$); P' , o consumo de energia por unidade de volume ($W.m^{-3}$). O consumo de energia por unidade de volume da solução foi estimado através da Equação 2.74:

$$P' \cdot V_L = 5\rho N^3 d_T^5 \quad (2.74)$$

Em que, V_L , é o volume do líquido no reator (m^3), ρ , é a massa específica do líquido ($kg.m^{-3}$), N , número de rotações do propulsor (rpm), e d_T , o diâmetro do propulsor da turbina (m).

Eiger, Ferreira Filho e Lage Filho (1998), simularam o modelo de um reator “plug flow”, usando a Equação 2.64 para estimar o valor de k_L ; o diâmetro das bolhas foi considerado como sendo 1,5 mm. A área interfacial, a , foi calculada pela Equação 2.49, proposta pelos autores. Os autores usaram para os cálculos dos números de Sherwood, Reynolds e Schmidt as Equações 2.75, 2.76 e 2.77, respectivamente:

$$Sh = 2 + 0,0187 \left[Re^{0,484} \cdot Sc^{0,339} \cdot \left(\frac{d_b \cdot g^{1/3}}{D^{2/3}} \right)^{0,072} \right]^{1,61} \quad (2.75)$$

$$Re = \frac{d_b \cdot u_s}{\nu_L} \quad (2.76)$$

$$Sc = \frac{v_L}{D} \quad (2.77)$$

Em que d_b , é o diâmetro da bolha, g : aceleração da gravidade, D : Coeficiente de difusão do ozônio, u_s : velocidade ascensional da bolha, ν_L : viscosidade dinâmica da água, vale lembrar que todos os números são adimensionais.

2.5.10 Reações químicas do ozônio em água

O ozônio é um poderoso oxidante, dentre os produtos químicos tipicamente usados no tratamento de água. Em termos de potencial de oxidação é o segundo após o radical hidroxila. Além disto, tem a capacidade de oxidar muitos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água. A Tabela 2.22 mostra uma comparação o potencial de oxidação entre as espécies químicas.

O ozônio se decompõe espontaneamente durante o tratamento de água por um mecanismo complexo que envolve a geração dos radicais hidroxila. Os radicais hidroxila estão entre os mais reativos agentes oxidantes em soluções aquosas, com taxas de reação da ordem de 10^{10} a 10^{11} L.M.⁻¹s⁻¹, sendo inclusive mais reativos que o próprio ozônio.

A Tabela 2.23 mostra uma comparação entre as velocidades de reação entre as espécies ozônio e hidroxila.

TABELA 2.22: Potenciais redox de alguns agentes oxidantes. **Fonte:** (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Espécie	E⁰ (V,25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radicais de perhidroxila	1,70
Permanganato de potássio	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

TABELA 2.23: Constante de velocidade de reação (L.M⁻¹.s⁻¹). **Fonte:** (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Compostos	OH•	O₃
Alcanos clorados	10 ⁹ – 10 ¹¹	10 ⁻¹ – 10 ³
Fenóis	10 ⁹ – 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ – 10 ¹⁰	1 – 10 ²
Cetonas	10 ⁹ – 10 ¹⁰	1
Álcoois	10 ⁸ – 10 ⁹	10 ⁻² – 1
Alcanos	10 ⁶ – 10 ⁹	10 ⁻²

O ozônio pode reagir por dois modos em soluções aquosas: oxidação direta dos compostos via ozônio molecular e oxidação dos compostos pelos radicais hidroxila

produzidos durante a decomposição do ozônio (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991), como apresentado na Figura 2.9.

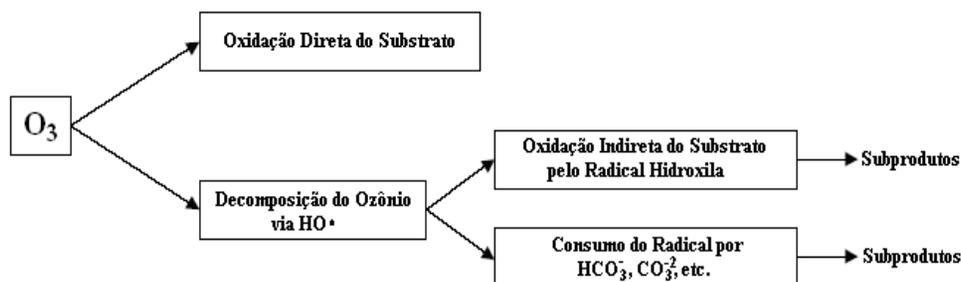


Figura 2.9: Mecanismos de reação do ozônio em solução aquosa. Fonte: (EPA, 1999)

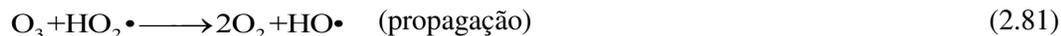
As duas formas de reação competem pelos substratos. A oxidação direta com ozônio aquoso é relativamente lenta (quando comparada à oxidação do radical hidroxila). De outra forma, a reação do radical hidroxila é rápida, mas a concentração do mesmo é relativamente baixa.

Hoigné e Bader (1977) definiram que, em condições ácidas, a oxidação direta com ozônio molecular é de importância primária, e em condições de formação do radical, como pH, exposição à radiação UV, ou adição de peróxido de hidrogênio a oxidação pela hidroxila prevalece. Este segundo mecanismo é utilizado nos processos oxidativos avançados.

2.5.11 Decomposição do ozônio na água

A decomposição do ozônio em água pura produz os radicais hidroxila como um produto intermediário, resultando na produção líquida de 1,5 mol de radicais hidroxila por mol de ozônio. A demanda de ozônio na água está associada ao seguinte: reações com matéria orgânica natural presente na água, sub-produtos orgânicos da oxidação, compostos orgânicos sintéticos, oxidação do íon brometo, e íons bicarbonato e carbonato (EPA, 1999).

O mecanismo de decomposição proposto por Sotelo (1987) é mostrado nas Equações 2.78 a 2.82,



A taxa de reação do processo de ozonização depende da difusão do ozônio na água, da reação química com os poluentes dissolvidos e da decomposição do ozônio (SOTELO *et al.* 1989). Este assunto foi muito estudado por diversos autores, como pode ser visto na Tabela 2.24,

TABELA 2.24: Ordem de reação do ozônio e íon hidroxila em diversas temperaturas e pH. **Fonte:** (SOTELO *et al.* 1987)

pH	Temperatura (°C)	Ordem de reação		Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)
		Ozônio	Íon hidroxila	
2 – 4	0	2	0,37	---
5 – 8	0	2	0,37	---
2 – 8	0	1,5 – 1	0,5 – 1	---
0,5 – 3	0,27	1	0,5	58,6
7,5 – 10,5	1,2-19,8	1	0,75	111,8
0,7	25	1,5	---	---
8 – 10	25	2	0,63	---
10 – 13	25	1	1	---
0 – 2	5-40	1 ou 2	---	59
2	40-50	2	---	81,2
4	30-60	2	---	96,7
6	10-50	1,5-2	---	96,2
8	10-20	1	---	70,5
12 – 13,5	18-27	1	1	96,3
2 – 9	3-35	1,5 – 1	0,28 – 1	77,5
0,5 – 1,0	3,5-60	1	0,12	46,4

Sotelo (1989) deduziu as expressões para explicar a cinética da decomposição do ozônio na água, envolvendo a ação de diferentes espécies que aceleram o processo de decomposição tais como, os radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) e ($\text{OH}_2\bullet$), incluindo a temperatura e pH em uma ampla faixa.

Roth e Sullivan (1981) estudaram a auto decomposição de ozônio em soluções aquosas, e demonstraram que a auto decomposição do ozônio pode ser satisfatoriamente representada por reações de primeira ordem, e que a constante de velocidade de reação é uma função da temperatura e do íon hidroxila. A Tabela 2.25 mostra uma compilação das equações propostas por diversos autores para a decomposição do ozônio.

TABELA 2.25: Equações para a decomposição do ozônio k_d (min^{-1}).

Autor	k_d (min^{-1})	Comentários	Eq.
BIN,(2004)	$k_d = \left[20[\text{OH}^-]^{1/2} + 900[\text{OH}^-] \right] \times 60$	Equação proposta para água bidestilada em pH 2-13 e temperatura 25°C.	2.83
SAUZE <i>et al.</i> (1993)	$k_d = \left[10^{\left[-3,98 + 0,66\text{pH} + 0,61\log(\text{COT}) - 0,42\log\left(\frac{\text{alc}}{10}\right) \right]} \right] \cdot \frac{1}{60}$	-----	2.84
KUNZ <i>et al.</i> (1999)	$k_d = 9,811.E^7 [\text{OH}^-]^{0,123} \times \exp\left(-\frac{5606}{T}\right)$	Relaciona a temperatura e pH da solução com a decomposição do O_3	2.85
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$k_d = 10^{\left[-4 + 0,29\text{pH} + 1,19.\log(\text{COT}) + 0,41.\log(\text{AT}) \right]}$	Temperatura: 15°C.	2.86

Nota: Equação 2.83: $[\text{OH}^-]$: Concentração do íon hidroxila, mol.L^{-1} . Equação 2.84: COT: Concentração de carbono orgânico total (mg.L^{-1}); Alc: alcalinidade da água em (mg.L^{-1} , CaCO_3). pH: mol.L^{-1} . Equação 2.85: T: temperatura (K); $[\text{OH}^-]$: Concentração do íon hidroxila, mol.L^{-1} . Equação 2.86: COT: carbono orgânico total (mg.L^{-1}); AT: alcalinidade Total em (mg.L^{-1} , CaCO_3); $[\text{pH}]$: mol.L^{-1} .

2.5.12 Modelos de transferência de massa

Os modelos matemáticos da transferência de massa são as ferramentas matemáticas propostas para se avaliar e interpretar os resultados de desempenho dos reatores e também para dimensioná-los.

Quando se usam os modelos matemáticos para se avaliar o comportamento das colunas de borbulhamento, as equações diferenciais propostas são divididas para a fase gasosa e líquida, onde são feitos os balanços de massa.

2.5.12.1 Modelo da composição do gás de entrada constante

Esse modelo parte da premissa que a concentração do gás (soluto) no reator é idêntica àquela do gás na entrada do reator $C_G = C_{G_{ENTRADA}}$. Uma vez que o gás entra no reator a concentração do soluto na fase gasosa permanece constante todo o tempo durante o borbulhamento independentemente da posição no reator (QUIU; KUO; ZAPPI, 2000). As Equações 2.87 e 2.88 apresentam os balanços de massa para a fase gasosa e líquida do modelo (BIN, 2004),

Fase gasosa:

$$u_G \frac{dC_G}{d_h} + K_L a (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) = 0 \quad (2.87)$$

Fase líquida:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a \left(\frac{1}{h_0} \int_0^{h_0} (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) \cdot d_h \right) - k_d C_{O_3L}^{m_0} \quad (2.88)$$

Em que, u_G , é a velocidade superficial ou aparente do gás, neste modelo considerada constante ($m.s^{-1}$); C_G é a concentração do gás ($mol.m^{-3}$); $K_L a$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase líquida (s^{-1}); h_0 é a altura da coluna (m), k_d é a constante cinética de auto decomposição do ozônio (s^{-1}); e m^0 é a ordem da reação. C_{O_3L} e $C_{O_3L}^*$ são as concentrações de ozônio no seio da fase líquida e no equilíbrio com a concentração do gás C_G respectivamente ($mol.m^{-3}$).

Roth e Sullivan (1981) estudaram a cinética de absorção e decomposição do ozônio na água e propuseram uma relação para o cálculo de $C_{O_3L}^*$ em relação à concentração do ozônio no regime permanente C_{O_3P} , que pode ser obtida quando a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida fica constante com o passar do tempo. A Equação 2.89 mostra a relação,

$$C_{O_3P} = \frac{K_L a}{K_L a + k_d} C_{O_3L}^* \quad (2.89)$$

2.5.12.2 Modelo da mistura perfeita

Esse modelo assume que as fases estão bem misturadas, enquanto a concentração do soluto varia com o tempo (neste caso o ozônio) devido à contínua difusão do soluto da fase gasosa para a interface e depois para a fase líquida. O balanço de massa para as fases gasosa e líquida é apresentado pelas Equações 2.90 e 2.91 (BIN, 2004):

Fase gasosa:

$$\frac{dC_G}{dt} = \left(\frac{u_G}{\varepsilon_G h_L} \right) (C_{G_{IN}} - C_{G_{OUT}}) - k_L a \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \right) (C_{O_3L_i} - C_{O_3L}) \quad (2.90)$$

Fase líquida:

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) - k_d C_{O_3L}^{m^0} \quad (2.91)$$

Em que, u_G é a velocidade superficial do gás ($m \cdot s^{-1}$); h_L é a altura da coluna (m); ε_G é a retenção gasosa (adimensional); $K_L a$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase líquida, (s^{-1}); $C_{G_{IN}}$ é a concentração molar do gás ($mol \cdot m^{-3}$) na entrada do reator; $C_{G_{OUT}}$ é a concentração molar do gás na saída do reator ($mol \cdot m^{-3}$); $C_{O_3L_i}$ é a concentração de ozônio na interface ($mol \cdot m^{-3}$); C_{O_3L} e $C_{O_3L}^*$ são as concentrações de ozônio no seio da fase líquida e no equilíbrio com a concentração do gás C_G respectivamente ($mol \cdot m^{-3}$); k_d é a constante cinética de auto decomposição do ozônio (s^{-1}) e, m^0 é a ordem de reação.

A concentração na interface $C_{O_3L_i}$ neste modelo é substituída pela concentração do equilíbrio $C_{O_3L}^*$, e o coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida é substituído pelo global.

2.5.12.3 Modelo reator tubular (“plug flow”)

De acordo com este modelo o comportamento do gás é controlado pelo fluxo convectivo ao longo da altura da coluna. Nestas circunstâncias, a fase gasosa pode ser dividida em elementos diferenciais ao longo da altura do líquido na coluna. Os balanços de massa das fases gasosa e líquida então são escritos de acordo com as Equações 2.93 e 2.94, (QUIU; KUO; ZAPPI, 2000):

Fase gasosa:

$$u_G \frac{dC_G}{dh} = K_L a (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) \quad (2.93)$$

Fase líquida:

$$u_L \frac{dC_L}{dh} = K_L a (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) - k_d C_{O_3L}^{m^0} \quad (2.94)$$

Em que u_G e u_L , são as velocidades superficiais do gás e do líquido respectivamente ($m.s^{-1}$), $K_L a$ é o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida (s^{-1}), C_{O_3L} e $C_{O_3L}^*$ são as concentrações de ozônio no seio da fase líquida e no equilíbrio com a concentração do gás C_G respectivamente ($mol.m^{-3}$), k_d é a constante cinética de auto decomposição do ozônio (s^{-1}) e, m^0 é a ordem de reação.

2.5.12.4 Modelo reator de dispersão axial na fase líquida (ADM)

Este modelo prevê para a fase líquida um termo de dispersão axial. O balanço de massa para a fase líquida, pode ser representado pela equação 2.95, Sauze et al.(1993)

Fase líquida:

$$u_L \frac{dC_L}{dh} + E_L \frac{d^2 C_L}{dh^2} = K_L a (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) - k_d C_{O_3L}^{m^0} \quad (2.95)$$

Em que u_G e u_L , são as velocidades superficiais do gás e do líquido respectivamente ($m.s^{-1}$), $K_L a$ é o coeficiente global de transferência de massa da fase líquida (s^{-1}), C_{O_3L} e $C_{O_3L}^*$ são as concentrações de ozônio no seio da fase líquida e no

equilíbrio com a concentração do gás C_G respectivamente (mol.m^{-3}), k_d é a constante cinética de auto decomposição do ozônio (s^{-1}) e, m^0 é a ordem de reação, E_L é o coeficiente de dispersão axial na fase líquida.

O termo E_L é o coeficiente de dispersão axial e pode ser substituído pelo número de Péclet, apresentado na equação 2.96, considerando-se como comprimento característico a altura da coluna.

$$Pe = \frac{u_L L}{D} \quad (2.96)$$

Em que L , (altura da coluna) cm, D , é o coeficiente de difusão molecular do ozônio ($\text{cm}^2.\text{seg}^{-1}$).

2.6 Geração do ozônio

Devido à natureza instável da molécula de ozônio, esta deve ser gerada no ponto de aplicação. Não é possível armazenar ozônio gasoso, pois acima de 20% de concentração em massa, o mesmo tem a tendência de explodir. Desta forma os geradores de ozônio são instalados nas plantas de tratamento de: água; esgoto; efluente.

Em meio às formas de geração de ozônio destacam-se os seguintes: 1) radiação ultravioleta, processo esse que ocorre na estratosfera através da luz solar que dissocia as moléculas de oxigênio formando oxigênio atômico que acaba por se recombinar com outra molécula de oxigênio formando a camada de ozônio; 2) eletrólise de soluções aquosas que se caracteriza por um processo eletroquímico; 3) descarga em barreira dielétrica, também conhecida como “descarga de corona”. Dos processos acima citados a descarga de corona é a forma técnica de geração adotada pelos equipamentos comerciais existentes. O processo consiste na aplicação de uma descarga elétrica em um par de eletrodos separados por material dielétrico. No espaço entre os eletrodos, também chamado de “gap” ou folga, força-se a passagem de um gás de alimentação contendo oxigênio. O oxigênio de passagem recebe a descarga elétrica e dissocia-se em oxigênio atômico que por sua vez liga-se à outra

molécula de oxigênio molecular de passagem formando-se o ozônio. A Figura 2.10 apresenta um esquema desta forma de geração de ozônio.

Os fatores que influenciam o rendimento da produção de ozônio são: composição do gás de alimentação, condições operacionais do gás de alimentação (pressão, temperatura, impurezas e teor de umidade), tempo de residência nas zonas de descarga, espessura do material dielétrico e tamanho da folga ou “gap”, eficiência de resfriamento, características de corrente elétrica (frequência, tipo de onda), concentração do ozônio produzido e tempo de residência do ozônio na zona de descarga (MASSCHELEIN, 1998).

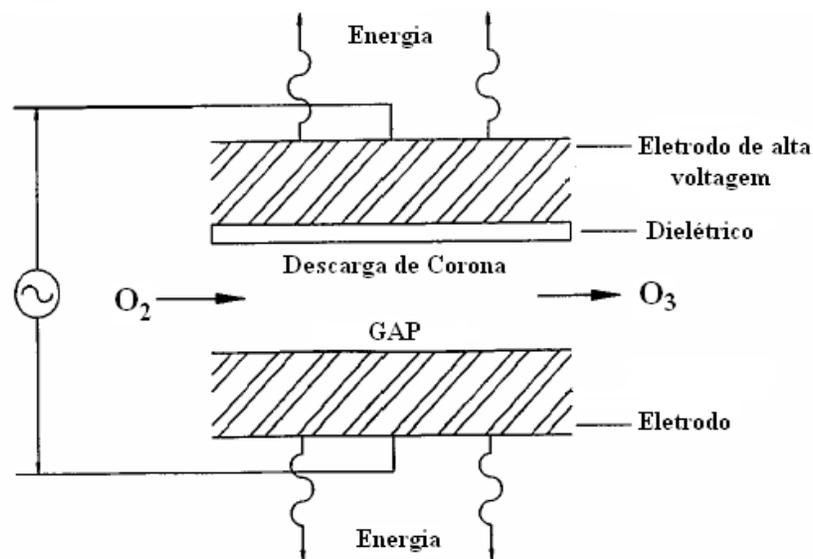
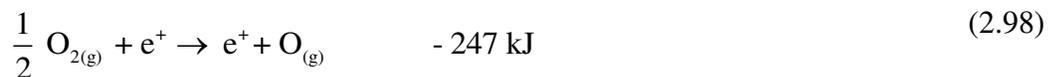


Figura 2.10: Esquema da geração de ozônio por descarga de Corona. **Fonte:** Adaptado de (EPA, 1999)

A reação de formação do ozônio é conhecida por:



Com a variação de entalpia $\Delta H^\circ = -142,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pressão de 1 atmosfera, e variação de entropia $\Delta S^\circ = 69,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grau}$. Na prática a quantidade de energia necessária para a geração de ozônio é maior. As equações e o caminho para a formação do ozônio são apresentados nas Equações 2.98 e 2.99:



O que significa que o máximo rendimento termodinâmico possível é da ordem de 40% a 50% (MASSCHELEIN, 1998). Os valores de referência para geração de ozônio a 100 % de rendimento é 0,82 kw.h por quilograma de ozônio (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

Para muitos equipamentos antigos os valores típicos são de 10 a 25 kw.hora.kg⁻¹O₃. Esses valores dependem muito do gás de alimentação (ar ou oxigênio) e da concentração de ozônio desejada. Os geradores modernos tem valores aproximados de eficiência de 10 kw.hora.kg⁻¹O₃ em ar e 4 kw.hora.kg⁻¹O₃ em oxigênio (KOGELSCHATZ; ELIASSON; HIRTH, 1988).

As concentrações de fornecimento na fase gasosa dos geradores de ozônio podem variar de acordo com a aplicação escolhida, podendo ser classificadas como: baixa concentração 1% a 3 % em massa; concentração média de 4% a 8 % em massa; alta concentração 9% a 14% em massa, (MERZ; GAIA, 1989).

2.6.1 Preparação dos gases de alimentação

O tipo do gás de alimentação para a produção de ozônio exerce efeito significativo não somente no sucesso da ozonização, mas também no uso de energia e custos operacionais da planta. Os três tipos de gases primários de alimentação são: ar; oxigênio fornecido ou armazenado; oxigênio gerado no local. Os fatores importantes para a seleção do gás de alimentação para uma planta são: 1) propriedades do gás (pureza, ponto de orvalho, e pressão); 2) preparação do gás de alimentação (armazenamento e requisitos de manutenção); 3) uso de energia e armazenamento; 4) custo de armazenamento (incluindo custo de capital e custos operacionais) (GEERING, 1999).

Quando se usa ar como gás de alimentação as moléculas dos gases N_2 , O_2 e H_2O recebem a energia da descarga elétrica e o resultado é a geração do ozônio e óxidos de nitrogênio NO_x . O vapor de água modifica a forma da descarga e a sua propagação, bem como a concentração e o número de espécies criadas. Aglomerados de água em torno das moléculas, ou produtos como H_2O_2 , HNO_2 e HNO_3 são as espécies resultantes quando se usa ar como gás de alimentação (PEYROUS, 1989).

A presença da molécula de nitrogênio N_2 , também dissociada pela descarga elétrica, induz a criação de novas espécies secundárias N , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O e N_2O_5 . A presença de vapor de água induz a formação de HNO_2 e HNO_3 (PEYROUS, 1989).

Quando o gás de alimentação é o oxigênio as espécies como O , O^- , O_2 , O^+ e O_2^+ vão tomar parte na formação do ozônio (PEYROUS, 1989).

A Figura 2.11 mostra o rendimento da geração de ozônio em relação à umidade.

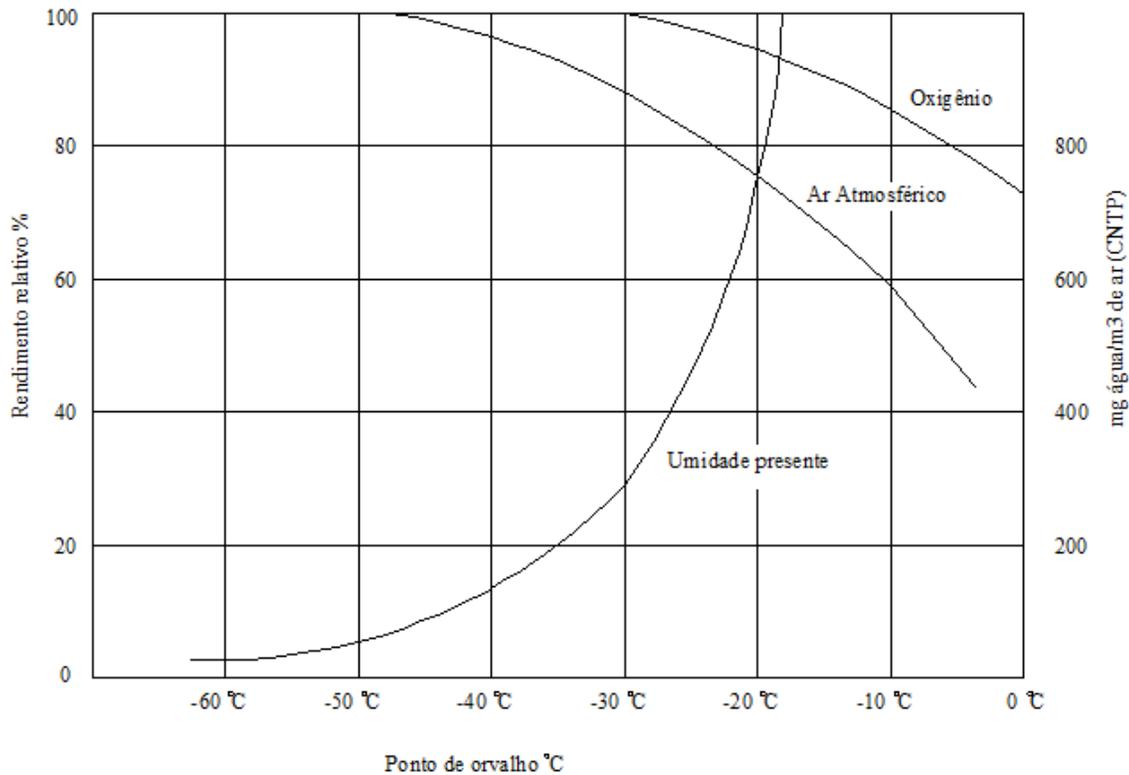


Figura 2.11: Rendimento na produção de ozônio em relação à umidade. **Fonte:** (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

Quando se compara a geração de ozônio usando-se ar seco (com ponto de orvalho de -60°C) e oxigênio puro e desde que todas as condições operacionais permaneçam fixas (tais como: tipo do gerador de ozônio, condições de descarga elétrica, condições de resfriamento) a produção de ozônio é de 2 a 2,5 vezes maior com o uso de oxigênio puro (EVANS, 1972).

A Figura 2.12 mostra a comparação de energia necessária para produção de ozônio versus a quantidade de oxigênio presente na mistura dos gases de alimentação, mostrando que quanto maior a quantidade de oxigênio presente na mistura maior a produção de ozônio com menos consumo de energia.

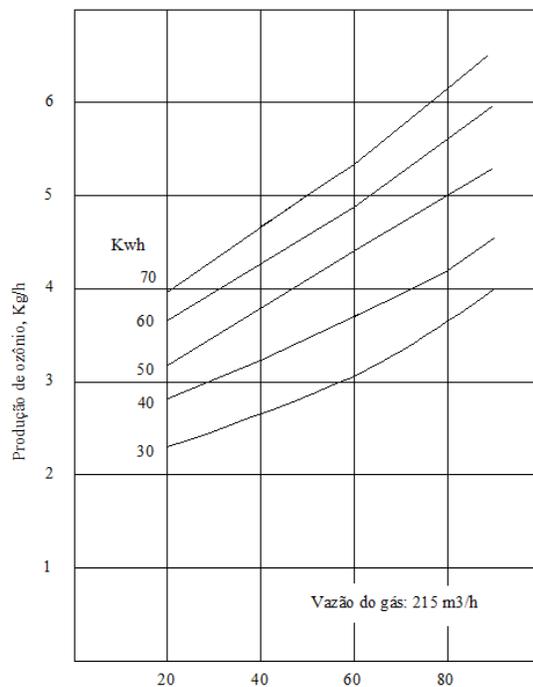


Figura 2.12: Produção de ozônio versus % de oxigênio na mistura.
Fonte: (LANGLAIS; RECKHOW; BRINK, 1991).

2.6.2. Sistemas de destruição de ozônio

A concentração de ozônio nos gases de saída do contator, normalmente, está bem acima da concentração limite de exposição 0,10 ppm (volume). Por exemplo, com uma eficiência de transferência de massa de 90%, e uma concentração mássica de ozônio de 3% em fase gasosa, a concentração de ozônio no gás de saída do contator poderá ser maior que 3000 ppm (volume).

Logo, o ozônio não transferido para a água deve ser coletado e convertido para oxigênio antes da liberação para a atmosfera. O equipamento de tratamento do ozônio não transferido deve ser dimensionado para reduzir a concentração a 0,10 ppm (volume), que é o limite de exposição humana definido pela agência de segurança e saúde no trabalho (OSHA), para uma jornada de 8 horas de trabalho.

As formas de se destruir o ozônio ou convertê-lo em oxigênio são as seguintes: catalítica, térmica, termo-catalítica e absorção em leito de carvão ativado (DIMITRIOU, 1990).

A destruição catalítica usa como meio dióxido de manganês ou paládio, a destruição térmica usa altas temperaturas (aproximadamente 300 °C por um tempo de residência de 3 a 5 segundos), a destruição termo-catalítica usa o mesmo adsorvente que a catalítica só que com uma etapa de pré-aquecimento para evitar condensação no catalisador. No caso do carvão ativado o mesmo reage com ozônio produzindo CO_2 , somente funcionando em aplicações onde se tenham baixas concentrações de ozônio em fase gasosa (DIMITRIOU, 1990).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A parte experimental do trabalho foi desenvolvida e executada na empresa Panozon Ambiental sediada em Piracicaba, SP. As etapas do trabalho experimental que foi realizado foram as seguintes: a) análise da eficiência de geração de ozônio; b) construção de uma unidade experimental de ozonização.

Para os experimentos de eficiência de geração de ozônio foi construída uma célula geradora de ozônio mais um circuito eletrônico para gerar a descarga de corona. Além da célula foram construídos os equipamentos de preparação dos gases de alimentação que foram dois: secador de ar atmosférico e concentrador de oxigênio.

Para os experimentos na unidade de ozonização foram construídos, além dos itens descritos no parágrafo anterior, uma coluna de borbulhamento e um destruidor de ozônio residual em fase gasosa, que serão descritos detalhadamente ao longo deste capítulo.

3.1 Experimento para medição da eficiência de geração de ozônio com ar úmido, ar seco e oxigênio.

Com o objetivo de estudar a eficiência de geração de ozônio com diferentes gases de alimentação, foi realizado o experimento de medição da geração de ozônio com a mesma célula geradora nas mesmas condições de alimentação elétrica e de vazão de gás.

A montagem dos equipamentos para realização do experimento está representada na Figura 3.1. A unidade consiste, além da célula geradora de ozônio (3), de: (2) rotâmetro modelo Omel ($0-20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$); (4) destruidor de ozônio residual; (5) Registro de controle de

vazão; (6) rotâmetro modelo IN-USA (0-2 L.min⁻¹); (7) tubos de ensaio para titulação em solução de KI; (1) entrada do gás de alimentação.

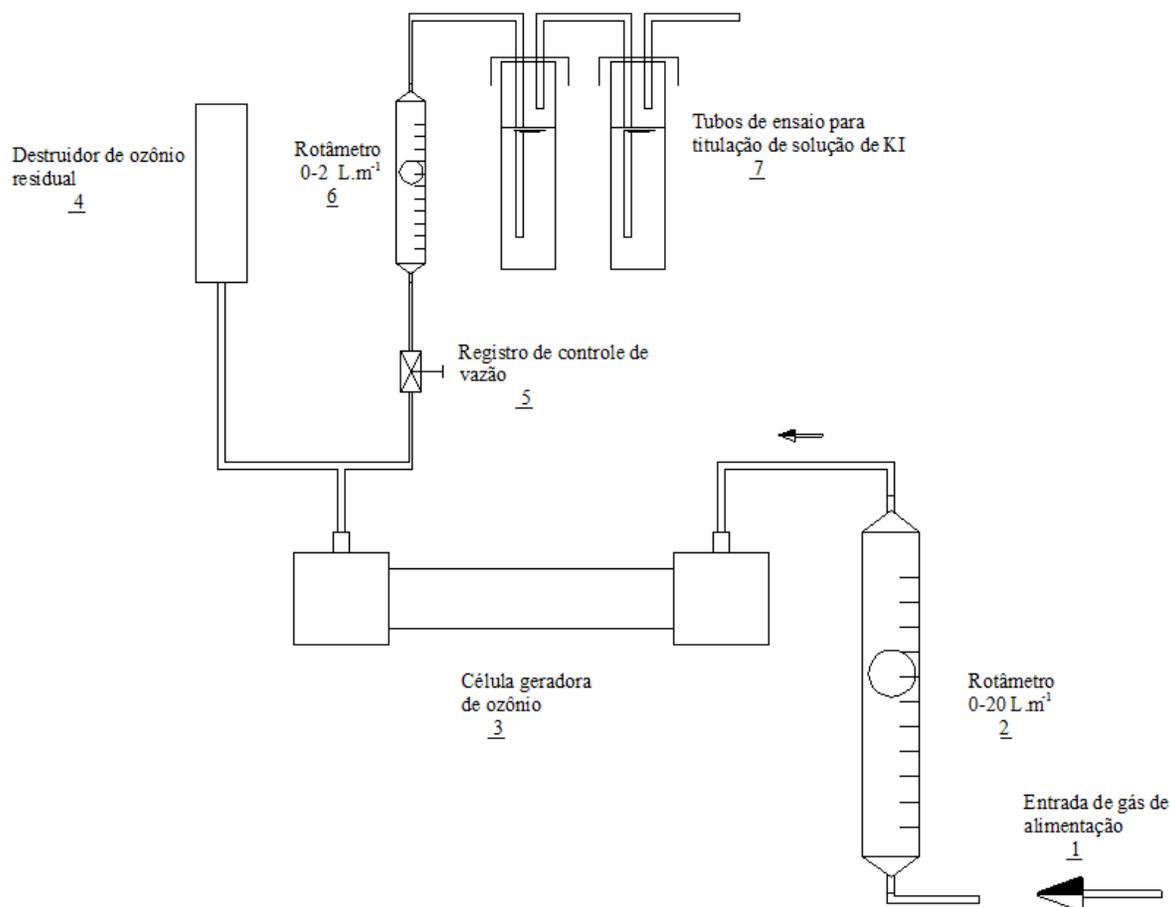


Figura 3.1: Unidade experimental para medição da eficiência de geração de ozônio.

Os gases de alimentação para execução do experimento foram os seguintes: ar úmido (atmosférico), ar seco com ponto de orvalho menor que - 60 °C e oxigênio com 90 % de pureza. A Figura 3.2 mostra o arranjo experimental para os três gases de alimentação que consiste de: (1) compressor de ar de membrana NS (0-20 L.min⁻¹); (2) secador de ar modelo (Panzon-ARSEC5); (3) concentrador de oxigênio modelo (Panzon-OX5).

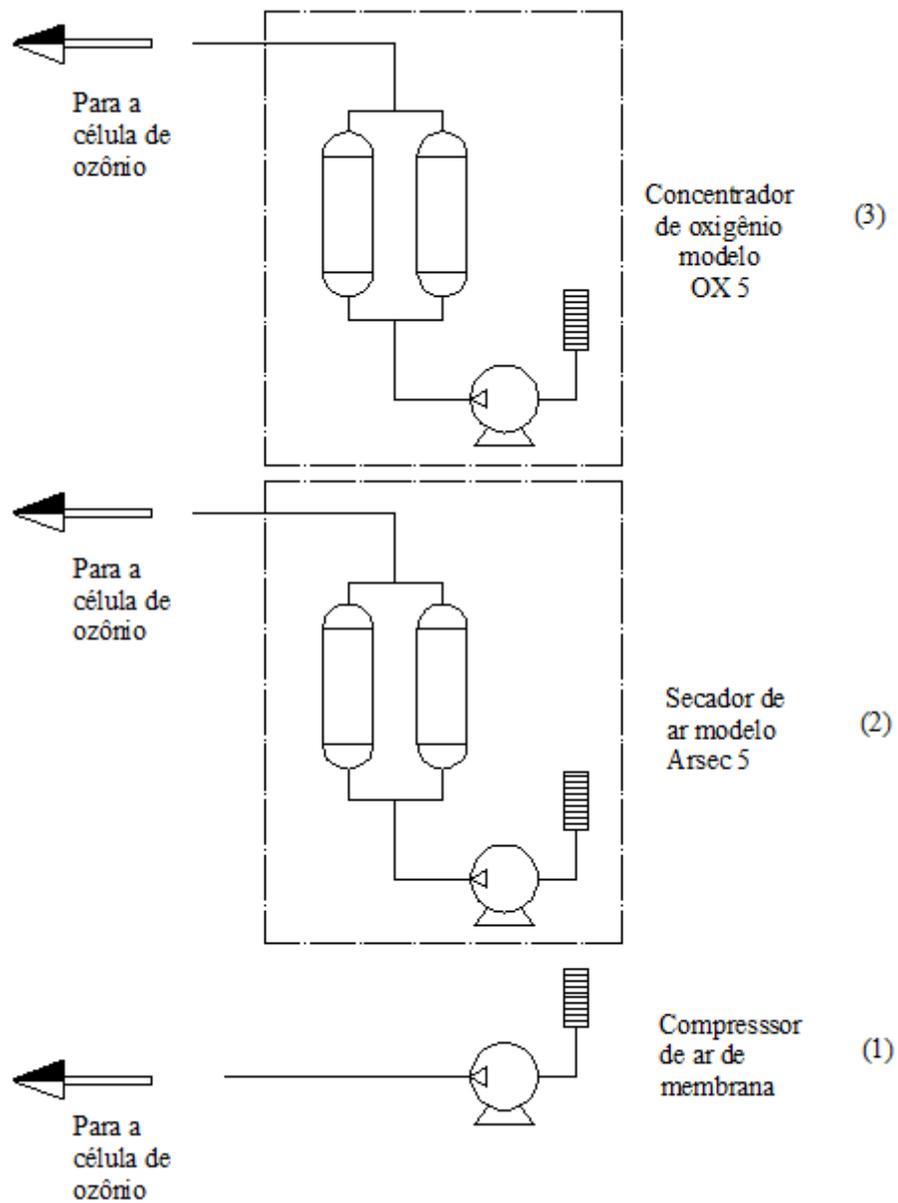


Figura 3.2: Montagem das unidades para gases de alimentação

3.1.1 Sistema de preparação dos gases de alimentação

A célula geradora de ozônio foi alimentada com os seguintes gases ou misturas de gases: ar úmido atmosférico, ar seco com ponto de orvalho menor que $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e oxigênio com 90% de pureza. Para a alimentação da célula geradora de ozônio com ar úmido foi usado um compressor diafragma para captar o ar atmosférico. Para o ar seco e o oxigênio foram usados, respectivamente, um secador de ar (Panozon -ARSEC5) e um concentrador de oxigênio (Panozon-OX5), ambos trabalhando com o princípio “PSA” (*Pressure Swing Adsorption*). Neste princípio, uma zeólita é usada como material adsorvente para extrair uma espécie ou várias espécies de uma mistura gasosa de alimentação, ou seja, é um processo de separação física. Quando se deseja produzir ar seco o adsorvente retém água, para produção de oxigênio o adsorvente retém água e nitrogênio (usando-se em ambos os casos ar atmosférico).

Os equipamentos são compostos de duas colunas preenchidas com a zeólita específica. Enquanto o ar atmosférico é direcionado para uma coluna produzindo ar seco ou oxigênio, a outra coluna é regenerada com parte deste mesmo gás. O ciclo se repete durante o processo. A Figura 3.3 mostra os dois equipamentos de preparação utilizados.



Figura 3.3: Concentrador de oxigênio PNZ-OX5 e secador de ar PNZ-ARSEC5

3.1.2 Célula geradora de ozônio

Para execução do experimento de eficiência de geração foi usada uma célula geradora de ozônio, a célula Panozon-DMD, que consiste de dois eletrodos, um interno de alta tensão e um externo aterrado. Os eletrodos têm formato tubular e são separados por um dielétrico (material isolante). Em todos os ensaios manteve-se constante a alimentação elétrica da célula através do transformador de alta tensão. A Figura 3.4 mostra a foto da célula geradora de ozônio,



Figura 3.4: Célula geradora de ozônio

3.1.3 Medição de ozônio em fase gasosa

O ozônio em fase gasosa foi medido por meio de titulação com KI, procedimento recomendado pela Associação Internacional do Ozônio “IOA”, (Standard Methods 423 A). Este procedimento consiste em borbulhar o ozônio gerado em uma solução de KI e depois titular a mesma com tiosulfato de sódio em meio ácido. A vazão do gás de alimentação da célula foi medida através de um rotâmetro marca Omel com escala de 0-20 L.min⁻¹, e a medição do gás borbulhado em solução de KI foi medida através de um rotâmetro marca INUSA com escala de 0-2 L.min⁻¹.

O método pode ser aplicado para medição em fase gasosa para concentrações de até 100 g.m^{-3} . O limite de detecção é de $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

Os reagentes usados são: a) solução tampão de Iodeto de potássio em água bi-destilada ($\text{KI } 20 \text{ g.l}^{-1}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O } 8,3 \text{ g.l}^{-1}$; $\text{KH}_2\text{HPO}_4 3,5 \text{ g.l}^{-1}$); b) Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 0,1 \text{ M}$); c) Solução acidificante ($\text{H}_2\text{SO}_4 4,5 \text{ M}$); d) solução indicadora de amido em água destilada (2,5 g de amido; 0,625 g de ácido salicílico; 4 g de cloreto de zinco ZnCl_2 ; ferver em 500 ml de água destilada, quando ferver adicionar a solução de amido, continuar fervendo por 5 minutos e depois diluir para 1 litro).

Procedimento de ensaio: preencher dois tubos de ensaio de 250 ml, ligados em série, com a solução de iodeto de potássio, borbular o ozônio proveniente da célula geradora no primeiro tubo de ensaio com uma vazão regulada para 1 l. min^{-1} (o segundo tubo de ensaio é para garantir que nenhum ozônio em fase gasosa escape para a atmosfera). Cronometrar o tempo de ozonização. Após ozonizar passar todo o volume do primeiro tubo de ensaio para um erlenmeyer, acrescentando 10 ml de solução acidificante mais 5 ml da solução indicadora de amido. Titular com o tiosulfato de sódio até o ponto de virada. A solução passa da cor escura para a clara no ponto de virada. A reação de oxidação do ozônio com o iodeto de potássio é mostrada pela equação 3.1:



A reação de oxidação dos íons de tiosulfato pelo iodo, ocorrida na titulação, é mostrada pela equação 3.2:



A concentração de ozônio da fase gasosa então pode ser calculada pela equação 3.3:

$$\text{Concentração } O_3 (\text{g.l}^{-1}) = \frac{\text{volume } S_2O_3 \times \text{Normalidade } S_2O_3 \times 24}{\text{volume de gás passado (l)}} \quad (3.3)$$

3.1.4. Destruição de ozônio

Após a passagem do gás de alimentação pela célula geradora de ozônio e sua conversão para ozônio a vazão do gás que não foi borbulhada na solução de iodeto de potássio passou pelo destruidor de ozônio. O destruidor de ozônio consiste de um tubo de 60 mm de diâmetro externo montado com uma resistência elétrica no seu interior e preenchido com areia para distribuir a vazão de gás. A temperatura de trabalho foi de 300 °C a 350 °C que foi suficiente para destruir termicamente o ozônio e convertê-lo em oxigênio.

3.2 Montagem de uma coluna de ozonização

Para estudos sobre transferência de massa do ozônio presente na fase gasosa para a fase líquida (água) onde se quer determinar, como por exemplo, valores de: (a) a constante de Henry (H); (b) concentração de ozônio dissolvido na fase líquida no regime permanente ($C_{O_3,P}$); (c) concentração de ozônio dissolvido no equilíbrio ($C_{O_3,L}^*$) com a fase gasosa; (d) o coeficiente global de transferência de massa (K_L); (e) o coeficiente de decomposição do ozônio em fase líquida (k_d), emprega-se tipicamente a coluna de borbulhamento.

Vários autores construíram colunas de borbulhamento para experimentos de transferência de massa e contato entre ozônio e água. Dentre os autores destacam-se os seguintes: Bin, Duczmal e Manchniewski (2001) estudaram a velocidade terminal de bolhas e relações hidrodinâmicas para colunas de borbulhamento; Bin (2004) usou modelos matemáticos

para tratamento dos resultados experimentais de ozônio dissolvido em colunas de borbulhamento; Kuosa, Haario e Kallas (2005) estudaram a cinética da decomposição do ozônio; Silva (2006) estudou a degradação de corante em meio salino por ozonização; Mochi (2010) estudou a solubilidade de ozônio em água destilada.

3.2.1 Construção da unidade experimental de transferência de massa.

Com o objetivo de estudar o fenômeno de transferência de massa em coluna de borbulhamento usando-se água destilada foi construída uma unidade experimental constituída de uma coluna de borbulhamento e acessórios.

A unidade experimental e o arranjo da montagem dos acessórios para a execução dos ensaios estão representados nas Figuras: 3.5, 3.6, e 3.7. A unidade consiste, além da coluna de borbulhamento (5), de: (1) concentrador de oxigênio modelo PNZ-OX5; (2) rotâmetro modelo Omel (0-20 L.min⁻¹); (3) célula geradora de ozônio modelo PNZ-SPD; (4) difusor poroso; (6) destruidor de ozônio residual; (7) bomba peristáltica modelo Provitec AWG 50; (8) registros de amostragem da coluna; (9) sensor de ozônio dissolvido modelo Q45H64-ATI; (10) proveta de 1 litro; (11) e (12) registro de controle de sucção; (13) filtro de carvão ativado; (14) filtro de cartucho ; (15) registro de amostragem.

3.2.2 Coluna de borbulhamento

A coluna de borbulhamento foi construída em PVC soldável para água, marca Tigre, com diâmetro interno de 6,6 cm e altura de 150 cm. A coluna foi fechada nas extremidades com duas tampas de PVC coladas. Na tampa inferior da coluna foi instalado um difusor de poroso bolhas para injeção do ozônio na água e na tampa superior foi instalado um niple de

aço inox para engate de mangueira de saída do ozônio com o objetivo de levar o ozônio até o destruidor (6).

Ao longo da altura da coluna foram instaladas três saídas de água para que amostras de água ozonizada pudessem ser retiradas e canalizadas até o sensor de ozônio dissolvido. Enquanto uma saída está sendo usada, as outras duas permanecem fechadas. Desta maneira, foi possível amostrar a concentração de ozônio dissolvido em três pontos distintos. As amostras de água durante os experimentos foram colhidas nos pontos 1 (20cm do fundo), 2 (40 cm do fundo) e 3 (60 cm do fundo).

3.2.3 Concentrador de oxigênio

O concentrador de oxigênio usado foi o modelo Panozon-OX5 que tem a capacidade de fornecer até 5 L.min⁻¹ para a célula geradora de ozônio com uma pureza de até 90% descrito no item 3.1.1.

3.2.4 Rotâmetro

O rotâmetro usado para medir a vazão foi o da marca Omel com capacidade de 0 a 20 L.min⁻¹ consiste de uma esfera de teflon montada em um tubo cônico de vidro com a graduação da vazão volumétrica.

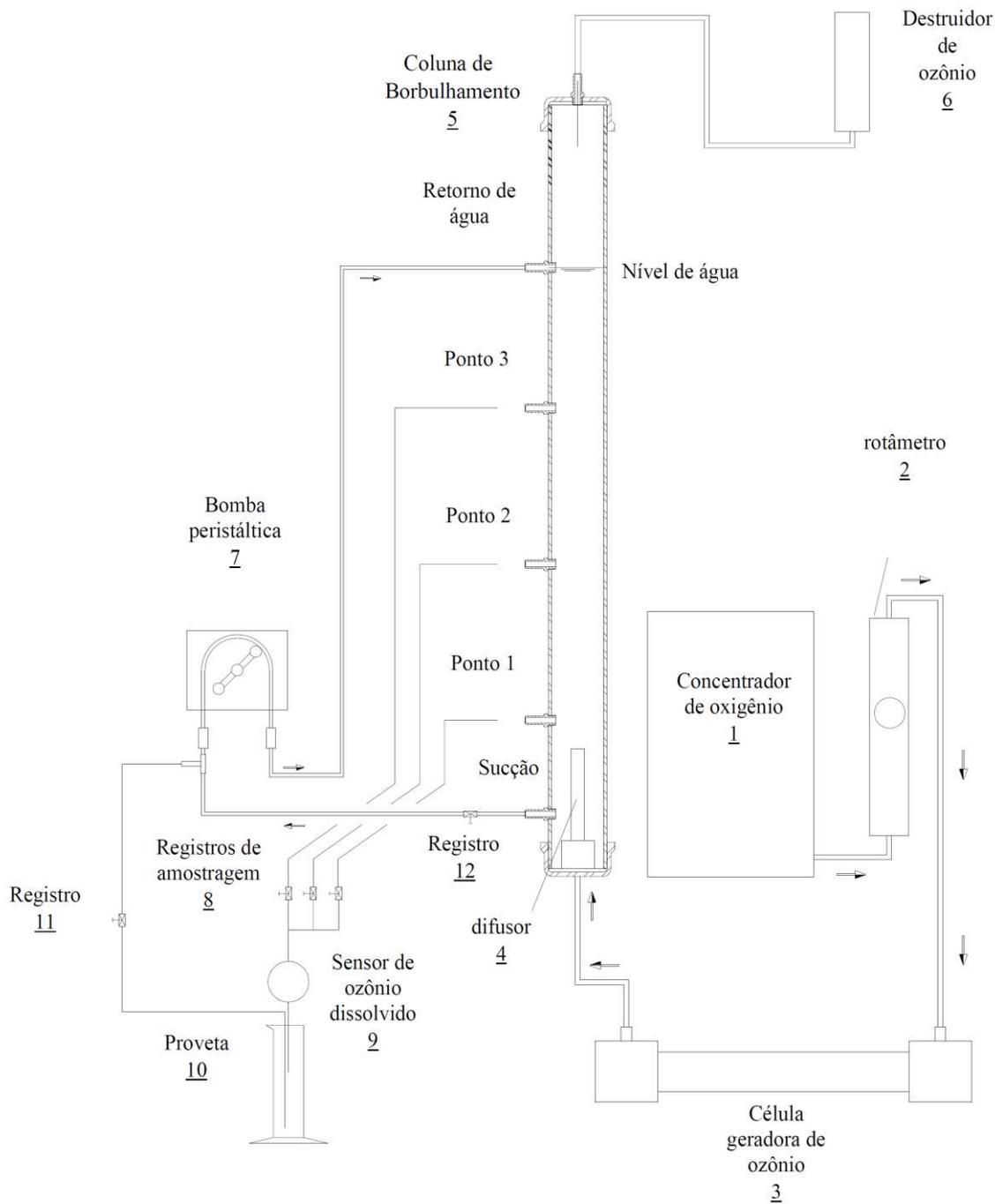


Figura 3.5: Arranjo de montagem da unidade experimental para os ensaios 1 e 2.

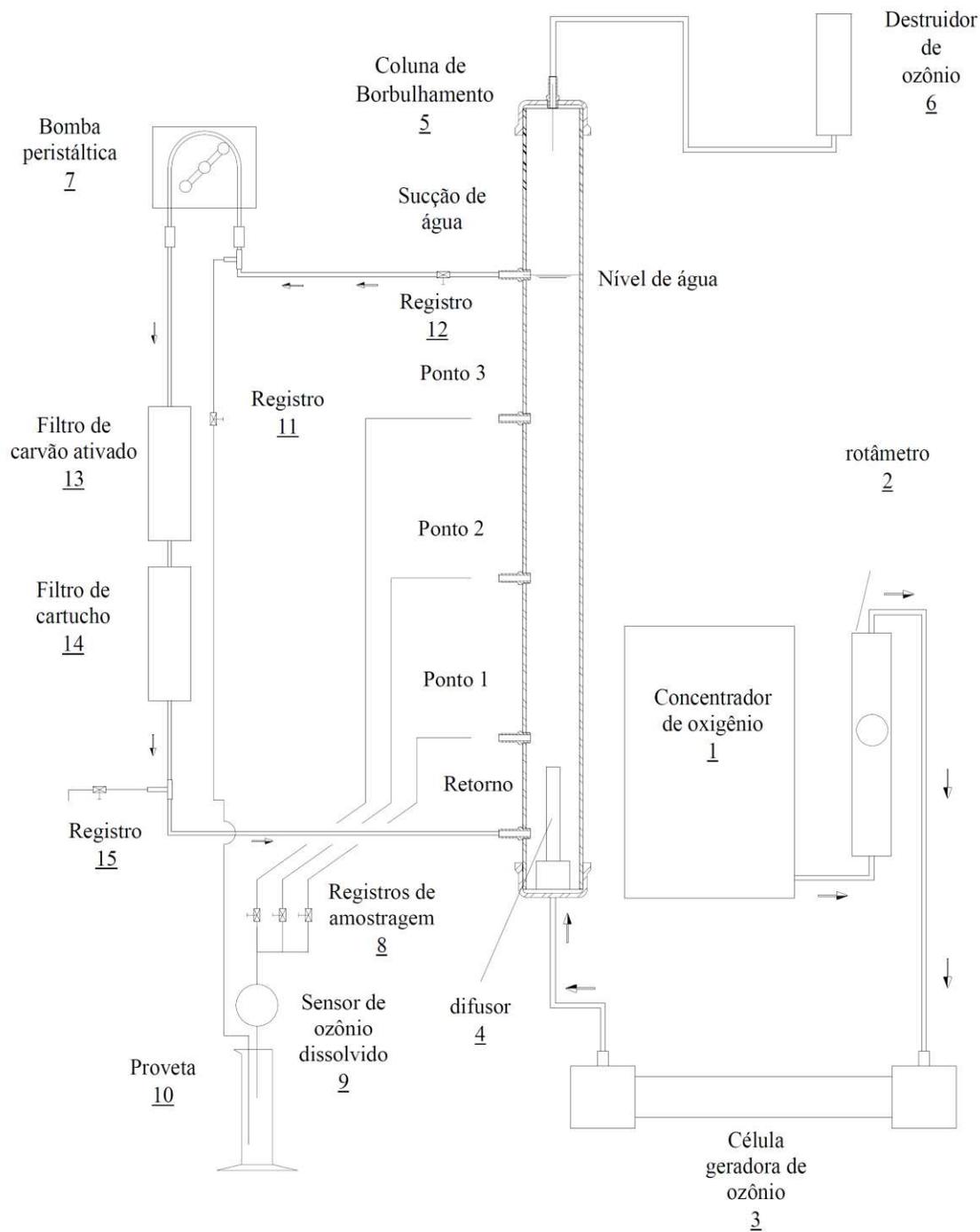


Figura 3.7: Arranjo de montagem da unidade experimental para os ensaios 5 e 6.

A Figura 3.8 mostra a representação da coluna de borbulhamento,

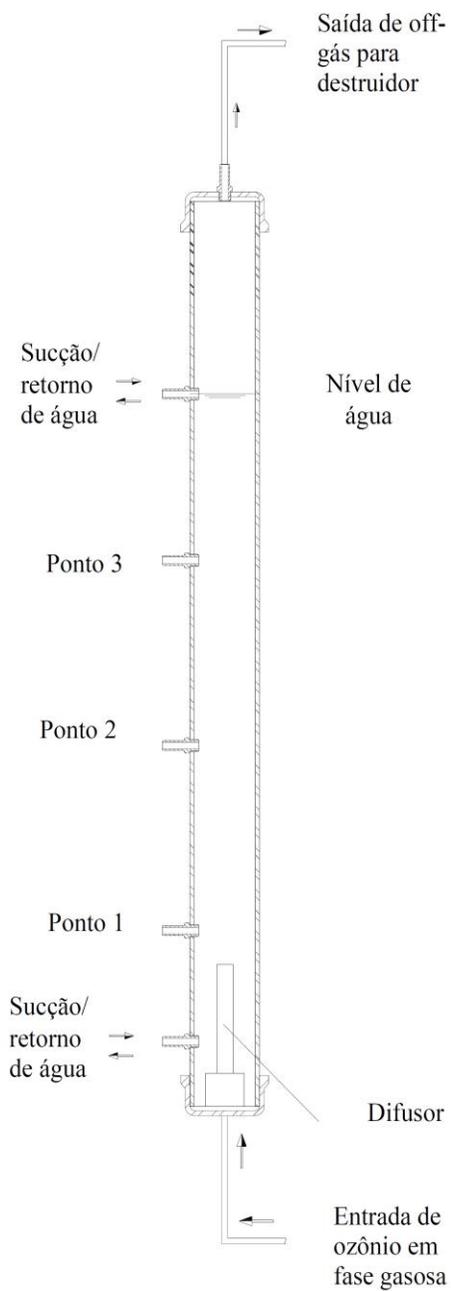


Figura 3.8: Montagem da coluna de borbulhamento.

3.2.5 Célula geradora de ozônio

Para execução dos experimentos de transferência de massa em coluna de borbulhamento foi usada uma célula geradora de ozônio, a célula Panozon-SPD. Esta célula foi diferente da descrita na seção 3.1.2, por ter maior capacidade de geração de ozônio. A mesma consiste de dois eletrodos, um interno de alta tensão e um externo aterrado. Os eletrodos têm formato tubular e são separados por um dielétrico (material isolante). Em todos os ensaios experimentais manteve-se constante a alimentação elétrica da célula através do transformador de alta tensão. A Figura 3.9 mostra a foto da célula geradora de ozônio.



Figura 3.9: Célula geradora de ozônio

3.2.6 Difusor poroso

O difusor poroso usado nos experimentos foi de diâmetro de 32 mm por um comprimento de 100 mm. O material do difusor foi o polietileno com diâmetro de poro de 1 μm , fornecido pela Polysystem. A parte inferior do difusor possui uma rosca que foi fixada na tampa inferior da coluna.

3.2.7 Bomba peristáltica

A água foi recirculada através de uma bomba peristáltica modelo Provitec AWG-50 com vazão de recirculação de $0,58 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (50%) e $0,95 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (100%). A recirculação foi usada com dois propósitos: (a) nos ensaios onde se borbulhou ozônio somente, sem a simulação dos sentidos de cocorrente (bolhas subindo e água subindo) e contra corrente (bolhas subindo e água descendo) usou-se a bomba para homogeneizar a solução de água ozonizada; (b) nos ensaios onde foi simulado o fluxo de co e contra corrente a bomba foi usada para injetar água no topo da coluna ou de maneira contrária na parte inferior da coluna. Simulando desta forma um reator onde a água à ser ozonizada, sem ozônio dissolvido, entra no topo do reator e sai no fundo, rica em ozônio.

3.2.8 Filtro de carvão ativado

Foi usado carvão ativado granulado com granulometria de 3,5 a 6 Mesh (3 a 6 mm) montado em uma carcaça de filtro de cartucho de polipropileno de 10 polegadas.

O filtro de carvão ativado foi usado nos ensaios com o objetivo de adsorver todo o ozônio dissolvido até o ponto de eliminá-lo da mistura, para que quando a água entrasse no topo da coluna (contra corrente) ou na base da coluna (co corrente) a mesma estivesse sem ozônio dissolvido que pudesse aumentar a concentração de ozônio na água simulando um fluxo contínuo de entrada na coluna com água isenta de ozônio sempre.

3.2.9 Filtro de cartucho

O filtro de cartucho usado no experimento foi um filtro de 10 polegadas de altura e capacidade de retenção de $40 \mu\text{m}$ absoluto fornecido pela Millipore. O objetivo do filtro foi o de impedir a passagem de qualquer partícula de carvão ativado que se desprendesse voltasse para a coluna.

3.2.10 Destruidor de ozônio

O destruidor de ozônio instalado após a saída dos gases na parte superior da coluna com o objetivo de se eliminar qualquer concentração de *off-gas* que não foi absorvido pela água. O mesmo foi descrito no item 3.1.4.

3.2.11 Sensor de ozônio dissolvido

A medição do ozônio dissolvido foi feita através de um sensor de membrana polarográfica instalada em uma célula de fluxo por onde passou a água ozonizada. As escalas de trabalho do sensor podem ser escolhidas entre 0-200 ppb (partes por bilhão), 0-2 ppm (partes por milhão), 0-20 ppm e 0-200 ppm. O limite de detecção do sensor foi de: +/- 0,02 ppm. O sensor de ozônio dissolvido foi o modelo QH45H/64 da ATI. A Figura 3.10 mostra o sensor de ozônio composto de sensor e caixa com display digital e a Figura 3.11 mostra a célula de fluxo onde o sensor é montado.



Figura 3.10: Sensor de ozônio dissolvido



Figura 3.11: Montagem do sensor na célula de fluxo

3.2.12 Metodologia para ensaio das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo

Antes de começar os ensaios de amostragem de ozônio dissolvido ao longo do tempo foram executados os seguintes passos: (a) ligar o concentrador de oxigênio; (b) calibrar a vazão de oxigênio para $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (com a célula de geração de ozônio desligada); (c) medição do pH; (d) calibração da vazão de recirculação da bomba peristáltica; (e) ligar o destruidor de ozônio residual.

Após a preparação descrita no parágrafo anterior a célula de geração de ozônio era ligada, mantendo-se a mesma potência e calibração elétrica de forma que a concentração de ozônio na fase gasosa mantivesse-se constante. Uma vez fixada a concentração começava-se a cronometrar o tempo. As leituras de ozônio dissolvido foram feitas através da abertura dos registros dos pontos 3, 2 e 1 respectivamente das figuras 3.5, 3.6 e 3.7. Quando o registro estava aberto a água ozonizada descia por gravidade até a proveta de 1 litro passando antes pela célula de fluxo, onde estava instalado o sensor de ozônio dissolvido que fazia a leitura. Para registrar a leitura do ozônio dissolvido aguardava-se a estabilização do sensor (que ocorria sempre após a passagem pela célula de fluxo de um volume médio de água da ordem de 300 ml). A água da proveta era então devolvida ao sistema através do fechamento do registro (12) e abertura do registro (11). Após este procedimento foram repetidas as medições novamente para cada ponto.

Nos ensaios 1 e 2 ,conforme mostra a Figura 3.5, foi usada a bomba peristáltica que tomou água da parte inferior da coluna e devolveu na parte superior. Nos ensaios 3 e 4, conforme mostra a Figura 3.6, a intenção foi de se simular a operação em um regime contínuo , onde, a água entra no topo da coluna sem ozônio dissolvido na fase líquida e sai do fundo da coluna rica em ozônio dissolvido (contra corrente). Desta forma foi necessário instalar o filtro de carvão ativado (13) e o filtro de cartucho (14) para se eliminar o ozônio dissolvido quando a água retornasse. Para certificação de que o filtro de carvão ativado (13) estava removendo o ozônio dissolvido foram tomadas amostras durante o experimento abrindo-se o registro (15) e se medindo o ozônio dissolvido que esteve sempre nulo. Nos ensaios 5 e 6 , conforme mostra a Figura 3.7, procedeu-se da mesma forma que nos ensaios 3 e 4 (operação em regime contínuo) só que em co-corrente, ou seja, a água entrando na parte inferior da coluna sem ozônio dissolvido na fase líquida e sai pelo topo da coluna rica em ozônio dissolvido. O método de medição do ozônio dissolvido, tomado na registro (15) foi através do fotômetro digital da Chemetrics e da ampola de medição modelo K-7413 com intervalo de medição de 0,3 a 1,0 ppm (Método Indigo, onde o ozônio dissolvido reage com o Tisulfonato presente na ampola mudando da cor azul para a branca de acordo com a concentração de ozônio presente. Limite de detecção de: 0,03 ppm. O pH da água foi medido antes da ozonização com o medidor de pH modelo pH Master da Gulon do Brasil. Em todos os experimentos foi usada água destilada.

3.3. Metodologia para a obtenção do coeficiente experimental de capacidade global de transferência de massa

A metodologia para obtenção dos coeficientes globais $K_L a + k_d$ foi proposta por Roth e Sullivan (1981) que estudaram a solubilidade do ozônio em água destilada.

Para a obtenção do coeficiente de capacidade global de transferência de massa foi utilizado o balanço de massa na fase líquida, conforme apresentado pela Equação 2.91 aqui retomada;

$$\frac{dC_{LO_3}}{dt} = K_L a (C_{O_3L}^* - C_{O_3L}) + k_d C_{O_3L} \quad (3.4)$$

O balanço de massa da fase líquida, apresentado pela equação 3.4 parte da premissa que a mistura é perfeita. Para colunas de borbulhamento podem ocorrer gradientes de concentração de ozônio dissolvido ao longo da altura da coluna, desta forma, o modelo de mistura perfeita adotado é um modelo simplificado.

A integração da Equação 3.4 resulta em:

$$C_{O_3L} = C_{O_3L}^* \left\{ 1 - \exp[-(K_L a + k_d)t] \right\} \quad (3.5)$$

Em que:

$$C_{O_3P} = C_{O_3L}^* \left(\frac{K_L a}{K_L a + k_d} \right) \quad (3.6)$$

Sendo C_{O_3P} a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida no estado estacionário. Substituindo-se a Equação 3.6 na Equação 3.5 e rearranjando, se obtêm, a Equação 3.7,

$$\ln \left(\frac{C_{O_3L} - C_{O_3P}}{C_{O_3P}} \right) = -(K_L a + k_d)t \quad (3.7)$$

Conhecendo-se, portanto, o histórico da concentração do ozônio dissolvido no líquido constrói-se um gráfico na forma $\ln \left(\frac{C_{O_3L} - C_{O_3P}}{C_{O_3P}} \right)$ vs. t , cujo coeficiente angular da reta obtida resulta em $(K_L a + k_d)$. O valor do coeficiente de capacidade global é obtido considerando-se a subtração do valor de k_d .

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Eficiência de geração de ozônio

Os resultados obtidos com o experimento para medição da eficiência de geração de ozônio com três gases de alimentação, descrito no item 3.1 do capítulo anterior são apresentados nas seguintes Tabelas 4.1 e 4.2:

TABELA 4.1: Condições operacionais de execução dos ensaios experimentais para medição da eficiência de geração.

Ensaio experimental	Vazão do gás de alimentação (L.min⁻¹)	Tipo do gás de alimentação.
1	4	ar úmido atmosférico
2	5	(ponto de orvalho = 14°C)
3	4	ar seco
4	5	(ponto de orvalho ≤ - 60 °C)
5	4	oxigênio com pureza maior que 90%.
6	5	(ponto de orvalho ≤ - 60 °C)

A Tabela 4.2 apresenta os resultado obtidos nos ensaios de 1 a 6,

TABELA 4.2: Ensaios para medição da eficiência de geração.

Gás de alimentação: ar úmido atmosférico. Ponto de orvalho = 14°C			
Ensaio experimental	Vazão do gás (L.min⁻¹)	Produção de O₃ (g.h⁻¹)	Concentração em fase gasosa (g.m⁻³)
1	4	0,43	1,8
2	5	0,36	1,2
Gás de alimentação: ar seco. Ponto de orvalho: ≤ - 60 °C			
Ensaio experimental	Vazão do gás (L.min⁻¹)	Produção de O₃ (g.h⁻¹)	Concentração em fase gasosa (g.m⁻³)
3	4	0,63	2,64
4	5	0,61	2,04
Gás de alimentação: oxigênio. Pureza: > 90%. Ponto de orvalho: ≤ -60°C			
Ensaio experimental	Vazão do gás (L.min⁻¹)	Produção de O₃ (g.h⁻¹)	Concentração em fase gasosa (g.m⁻³)
5	4	1,24	5,16
6	5	1,19	3,96

Através dos resultados obtidos na Tabela 4.2, foram calculadas as relações entre a produção de ozônio (em termos de produção horária e concentração em fase gasosa) com ar seco em relação ao ar úmido e com oxigênio em relação ao ar seco. O resultado é mostrado na Tabela 4.3:

TABELA 4.3: Razões de produção de ozônio versus gases de alimentação.

Vazão do gás (L.min⁻¹)	<u>produção com ar seco</u> produção com ar úmido	<u>produção com oxigênio</u> produção com ar seco
4	1,46	1,96
5	1,69	1,95

Os valores obtidos na produção/concentração de ozônio mostram que para as mesmas condições de vazão de alimentação da célula de geração e mantidas as mesmas condições elétricas a produção de ozônio com ar seco em relação ao ar úmido foi em média 1,5 vezes maior e a razão entre a produção do oxigênio em relação ao ar seco foi em média 1,9 vezes maior.

Nota-se que a relação entre os valores de produção de ozônio obtidos com oxigênio e ar seco (com oxigênio 1,96 vezes maior que com ar seco), usados como gases de alimentação ficou próxima ao valor encontrado na literatura indicado por Evans (1972), que indica que a produção de ozônio com oxigênio é de 2 a 2,5 vezes maior que a produção com ar seco. Os resultados obtidos apresentam coerência e confirmam o que a literatura corrente mostra como padrão.

A Figura 2.11 do capítulo 2 mostra uma perda de rendimento de 65%, para geração de ozônio partindo-se de ar atmosférico com um ponto de orvalho igual a -60°C (ar seco) para um ponto de orvalho igual a 0°C (ar úmido). No experimento a perda de rendimento obtida, foi de 41 % para um ponto de orvalho igual a -60°C para um ponto de orvalho de 14°C (comparando-se a concentração obtida quando se usou ar seco versus ar úmido). A perda de rendimento foi um pouco menor do que indicado pela literatura, mas mostra coerência dos resultados obtidos.

4.2 Ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo

Os resultados obtidos nos ensaios para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo, descritos anteriormente no item 3.2.12, estão apresentados a seguir:

4.2.1 Medição de ozônio na fase gasosa

Foram realizados seis experimentos para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo (descritos na próxima seção, 4.2.2). Para cada um dos seis experimentos foi medida antes a produção de ozônio, em termos de concentração mássica e produção horária.

A medição do ozônio em fase gasosa seguiu o procedimento descrito no item 3.1.3 do capítulo anterior. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.4:

TABELA 4.4: Resumo das medições de ozônio na fase gasosa

Ensaio	1	2	3	4	5	6
Gás de alimentação	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio
Vazão do gás (L.min⁻¹)	4	4	4	4	4	4
Produção de ozônio (g.h⁻¹)	4,8	5,18	5,47	5,47	5,47	5,47
Concentração de ozônio na fase gasosa (g.m⁻³)	20	21,58	22,8	22,8	22,8	22,8

O resultado médio da produção de ozônio foi de 5,3 g.h⁻¹. A medição do ozônio na fase gasosa feita através do procedimento de titulação em Iodeto de potássio, descrito no item 3.1.3, apresentou consistência e baixa variação nos ensaios realizados.

4.2.2 Ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo

A Tabela 4.5 apresenta um resumo das condições operacionais dos ensaios para obtenção das curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo,

TABELA 4.5: Resumo das condições de ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido

Ensaio	1	2	3	4	5	6
Gás de alimentação	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio
Vazão do gás (L.min ⁻¹)	4	4	4	4	4	4
Vazão de água (L.min ⁻¹)	0,95	0,95	0,95	0,58	0,95	0,58
Temperatura da água (°C)	29,9	29,0	28,3	29,8	27,3	27,5
pH	7,7	6,3	8	8	7,8	7,8
Sentido do fluxo	Recirc.	Recirc.	Contra Cor.	Contra Cor.	Co-Cor.	Co-Cor.

As curvas obtidas da concentração de ozônio dissolvido ao longo do tempo, medidas no ponto 2 da coluna, são apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6,

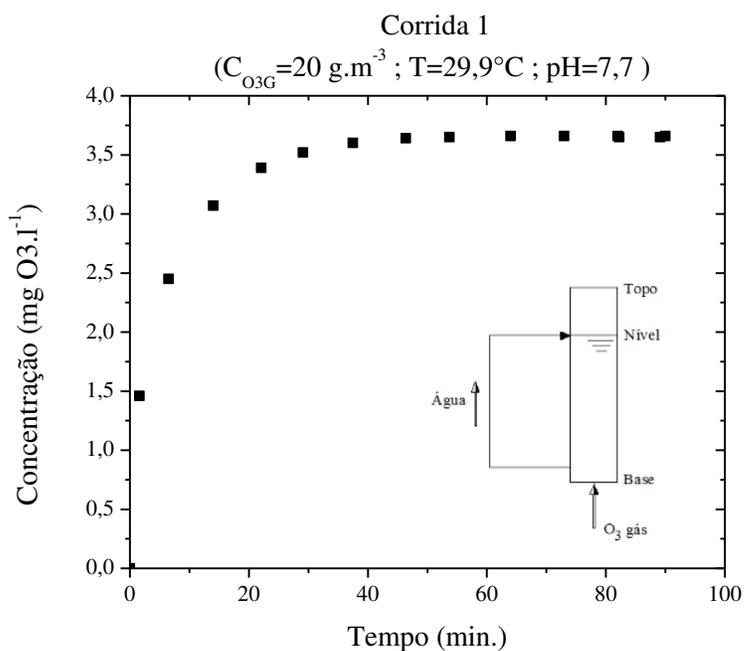


Figura 4.1: Ensaio experimental 1.

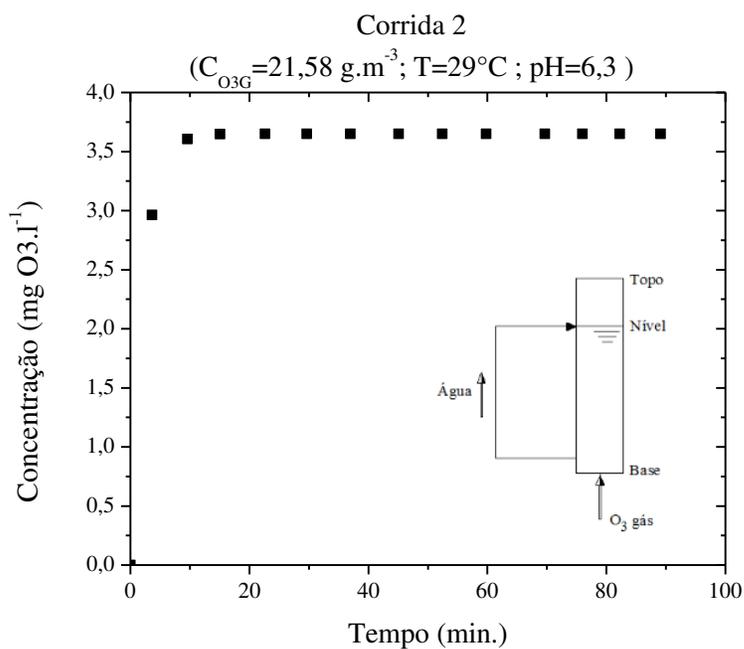


Figura 4.2: Ensaio experimental 2.

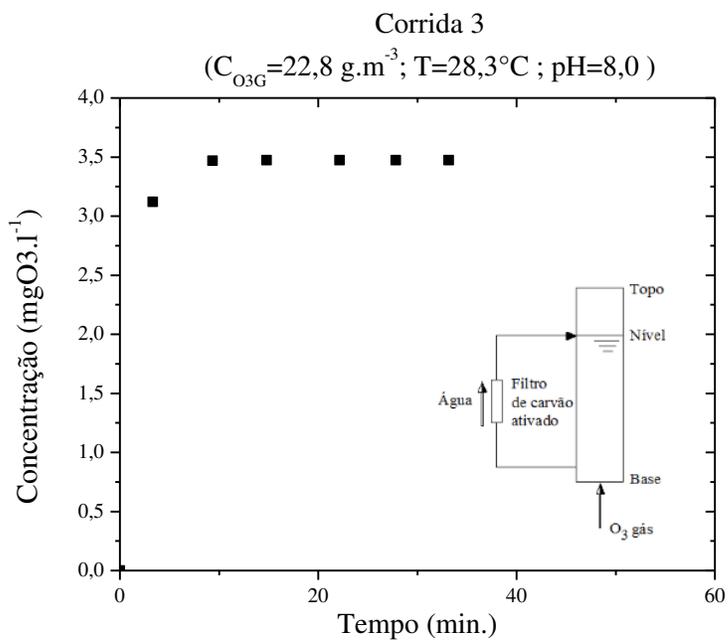


Figura 4.3: Ensaio experimental 3.

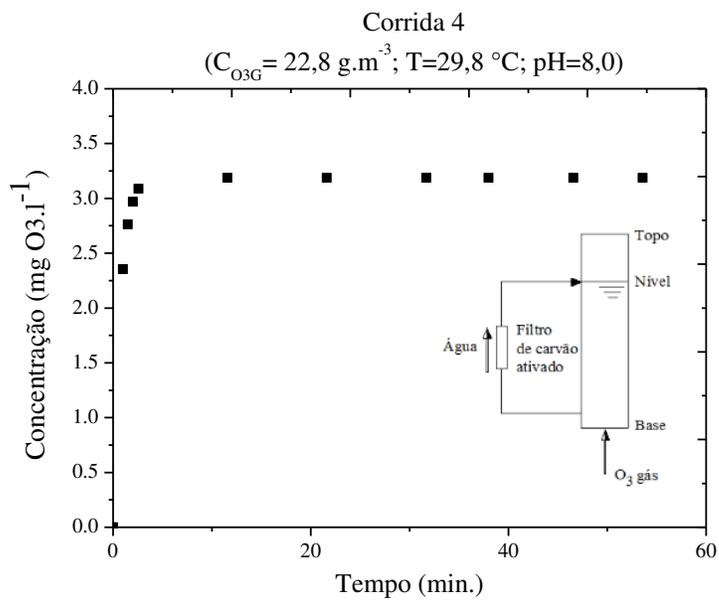


Figura 4.4: Ensaio experimental 4.

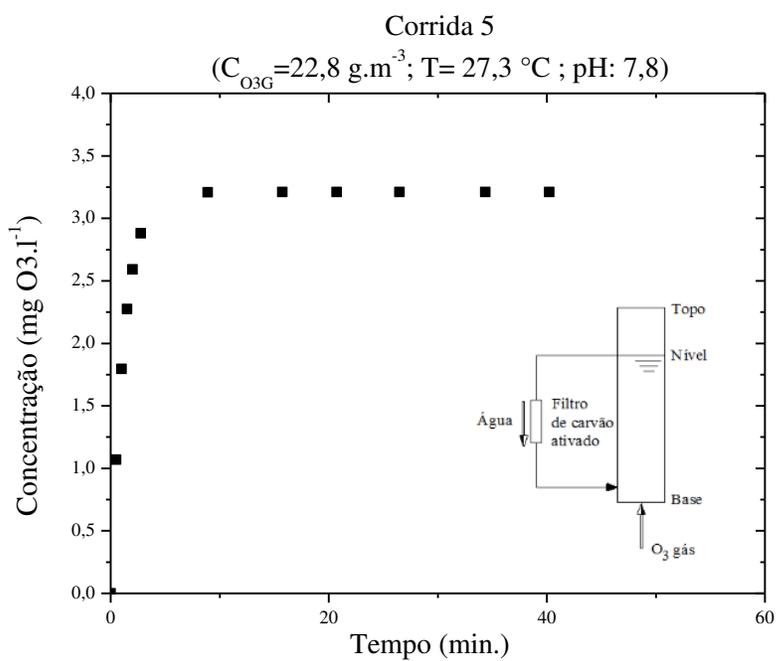


Figura 4.5: Ensaio experimental 5.

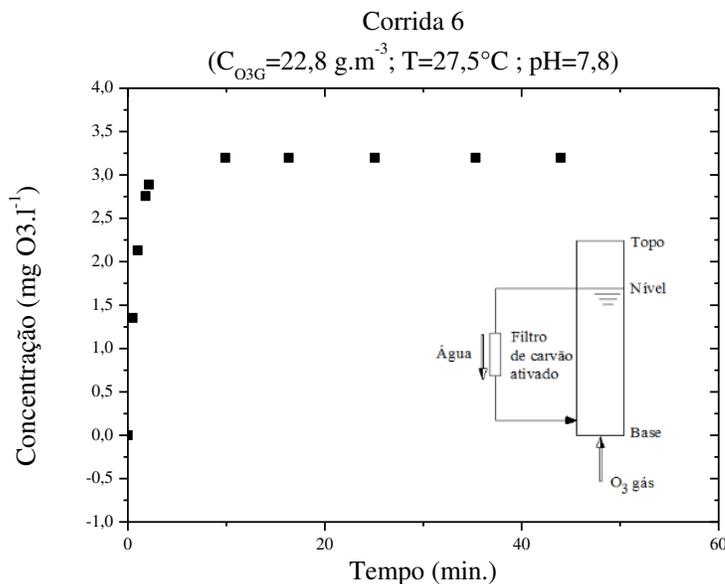


Figura 4.6: Ensaio experimental 6

Nos ensaios experimentais 1 e 2, regime de recirculação, observou-se que ambos atingiram a mesma concentração final de ozônio dissolvido no regime permanente $C_{O_{3P}}$ (em torno de $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$). No ensaio 1 levou-se mais tempo para atingir o regime permanente, em relação ao ensaio 2. Isso se explica porque a concentração em fase gasosa do ensaio 1 ($C_{O_{3G}}=20 \text{ g.m}^{-3}$) é menor que a do ensaio 2 ($C_{O_{3G}}=21,6 \text{ g.m}^{-3}$).

Ainda nos ensaios 1 e 2 a recirculação (tomando a água do fundo da coluna e depois devolvendo ao topo da coluna) acaba por aproximar as concentrações de ozônio dissolvido na base e no topo.

Nos ensaios 3 e 4, de contato contracorrente, a concentração de ozônio dissolvido no regime permanente $C_{O_{3P}}$ foi ligeiramente diferente (em torno de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$). No ensaio 4 o tempo para atingir o regime permanente foi menor. A vazão do líquido em contracorrente no ensaio 4 foi de $0,58 \text{ L.min}^{-1}$ contra $0,95 \text{ L.min}^{-1}$ no ensaio 3.

Nos ensaios 5 e 6, de contato co-corrente, a concentração de ozônio dissolvido no regime permanente C_{O_3P} , foi praticamente igual, na faixa de $3,2 \text{ mg.L}^{-1}$. O ensaio 6 (vazão do líquido igual a $0,58 \text{ L.min}^{-1}$) apresentou um tempo menor para atingir o regime permanente em relação ao ensaio 5 (vazão do líquido igual a $0,95$).

As curvas de ozônio dissolvido pelo tempo obtidas nos ensaios 3,4 e 5,6 atingiram o regime permanente mais rapidamente do que nos ensaios 1 e 2. Porque as concentrações em fase gasosa dos ensaios 1 e 2 são menores do que as concentrações dos ensaios subsequentes. O contato em contra corrente com a menor vazão foi de todos os ensaios o que mais rapidamente atingiu o regime permanente (ensaio 4: vazão de contra corrente de $0,58 \text{ L.min}^{-1}$) mostrando que o contato de contracorrente é mais eficiente em termos de transferência de massa.

As diferenças de temperatura entre os ensaios (1 e 2 temperatura média de $29,5^\circ\text{C}$; 3 e 4 temperatura média de 29°C ; 5 e 6 temperatura média de $27,4^\circ\text{C}$) não afetaram de forma significativa o valor de ozônio dissolvido final obtido no regime permanente C_{O_3P} .

A diferença de pH entre os ensaios 1 e 2 para os restantes (1 e 2 pH médio= $7,0$; 3 e 4 pH médio= $8,0$; 5 e 6 pH médio= $7,8$) não causou influência nos tempos para se atingir o regime permanente.

4.3 Valores experimentais do coeficiente de capacidade global de transferência de massa

As equações das regressões lineares com os coeficientes angulares obtidos nos ensaios experimentais de 1 a 6 são apresentados no apêndice A. A Tabela 4.6 mostra os valores obtidos experimentalmente de $(K_L a + k_d)$:

TABELA 4.6: Valores experimentais de $(K_L a + k_d)$ min^{-1} :

Ensaio	$(K_L a + k_d)$
Ensaio 1	0,109
Ensaio 2	0,448
Ensaio 3	0,819
Ensaio 4	1,301
Ensaio 5	0,831
Ensaio 6	1,095

Os valores experimentais de $(K_L a + k_d)$ obtidos nos ensaios refletem os resultados experimentais obtidos de concentração do ozônio pelo tempo. Nos casos dos ensaios 1 e 2 as concentrações de ozônio gasoso na entrada da coluna são menores, desta forma o par $(K_L a + k_d)$, apresenta os menores valores em relação a todos os outros. Para os ensaios subsequentes: 3; 4; 5 e 6, a concentração de ozônio gasoso na entrada da coluna foi igual e as diferenças encontradas são devidas às condições de contato: contracorrente e co-corrente e vazão do líquido: maior e menor.

O ensaio 4 em contra corrente, com vazão do líquido igual a $0,58 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, foi o que apresentou maior valor de $(K_L a + k_d)$ comprovando que o contato em contracorrente é mais eficiente para a transferência de massa do que o contato em paralelo.

4.4 Valores do coeficiente de capacidade global de transferência de massa por meio de correlações da literatura.

A obtenção do coeficiente de capacidade global de transferência de massa, com certa margem de erro, sem a necessidade de se realizar ensaios experimentais pode ser uma ferramenta útil para se prever em aplicações similares o comportamento do ozônio dissolvido na fase líquida $C_{O_{3L}}$ ao longo do tempo.

Para a comparação dos resultados experimentais de $(K_L a + k_d)$ obtidos na Seção anterior com os valores obtidos pelas correlações da literatura foram calculados os valores de K_L e a , através de todas as correlações citadas no capítulo dois. O objetivo foi de se achar o conjunto de correlações, cujo resultado, mais se aproximasse dos valores obtidos experimentalmente. Para se calcular todas as combinações possíveis de resultados foram desenvolvidos programas executáveis em código Fortran. Os valores de k_d foram calculados para cada uma das corridas em função da temperatura e do pH.

De posse de todos os valores calculados pelas correlações da literatura de $(K_L a + k_d)$, foi realizada a comparação com os valores experimentais obtidos e escolhido o conjunto de correlações que mais se aproximou dos valores experimentais.

O Apêndice B apresenta os passos para realização dos cálculos de obtenção dos valores de K_L e a . As correlações da literatura que apresentaram os menores desvios em relação aos valores experimentais são apresentadas na Tabela 4.7.

Os arquivos em código Fortran desenvolvidos para os cálculos de K_L e a , são apresentados no Apêndice C.

TABELA 4.7: Resumo das correlações com menores desvios em relação aos dados experimentais.

Autor	Parâmetro	Equação	Número
BELTRAN <i>et al.</i> (1997)	Diâmetro de Bolha	$d_b^2 = C \frac{\sigma_L}{\rho_L g} \left(\frac{u_G}{\left(\frac{\sigma_L g}{\rho_L} \right)^{1/4}} \right)^{-1/2}$ $\cdot \left(\frac{\sigma_L^3 \rho_L}{\mu_L^4 g} \right)^{-1/8}$	2.44
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	Diâmetro de Bolha	$d_b = 2,935 \cdot u_G^{0,751}$	2.45
EIGER <i>et al.</i> (1998)	Velocidade superficial da Bolha	$u_s = (20 + 33,8e^{-4,88d_b}) \cdot \frac{1,004}{\mu}$	2.42
HUGHMARK (1967)	Retenção Gasosa	$\varepsilon_g = \frac{u_G}{u_s}$	2.32
BAAWAIN <i>et al.</i> (2007)	Área interfacial	$a = 6 \frac{\varepsilon_G}{d_b}$	2.48
CUSSLER (1997)	Coefficiente individual de transferência de massa na fase líquida	$\frac{k_L d_b}{D} = 0,31 \left(\frac{d_b^3 \cdot g \cdot \Delta \rho}{\rho_L v^2} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{D} \right)^{1/3}$	2.63
KUNZ <i>et al.</i> (1999)	Constante de decomposição do ozônio	$k_d = 9,811 \cdot E^7 [\text{OH}^-]^{0,123} \times \exp\left(-\frac{5606}{T}\right)$	2.85

Os valores calculados pelas correlações da literatura são apresentados na Tabela 4.8 e comparados com os valores experimentais,

TABELA 4.8: Valores obtidos na literatura e experimentais de $(K_L a + k_d) \text{ min}^{-1}$:

Ensaio	Valores obtidos na Literatura			Valores experimentais de $(K_L a + k_d)$
	$K_L a$	k_d	$(K_L a + k_d)$	
Ensaio 1	0,7659	0,152	0,9179	0,109
Ensaio 2	0,7636	0,097	0,8606	0,448
Ensaio 3	0,7618	0,150	0,9118	0,819
Ensaio 4	0,7656	0,164	0,9296	1,301
Ensaio 5	0,7593	0,133	0,8923	0,831
Ensaio 6	0,7598	0,135	0,8948	1,095

A Tabela 4.9 apresenta os desvios percentuais dos valores obtidos pelas relações da literatura em relação aos resultados experimentais para cada ensaio:

TABELA 4.9: Desvios dos valores obtidos na literatura e experimentais de $(K_L a + k_d) \text{ min}^{-1}$:

Ensaio	Desvio %
Ensaio 1	742,10
Ensaio 2	92,09
Ensaio 3	11,33
Ensaio 4	-28,54
Ensaio 5	7,37
Ensaio 6	-18,28

A comparação dos desvios percentuais apresentados na Tabela 4.9 mostra que os ensaios 1 e 2 não se adequaram ao conjunto de equações escolhido. Os ensaios de 3 a 6 já apresentaram desvios percentuais menores.

Uma das causas das discrepâncias nos valores apresentados pode ser devido ao baixo número de pontos coletados durante o experimento no começo da curva (regime transiente) até a chegada do regime permanente. A concentração de ozônio dissolvido subiu rapidamente dificultando a amostragem de forma rápida dos valores durante o ensaio experimental e por conseqüência a curva não demonstrou bem o comportamento no começo da subida da concentração até o regime permanente, dessa forma isso acaba por influenciar no cálculo de $(K_L a + k_d)$.

O cálculo do diâmetro de bolha pelas correlações apresentou diferenças de até 93% entre os vários autores considerados, e o mesmo, é um parâmetro no qual a maioria das correlações para o cálculo de K_L se baseia. A variação do diâmetro da bolha também explica os desvios de K_L . Provavelmente o diâmetro de bolha só é uniforme na região próxima ao difusor de gás ocorrendo o efeito de coalescência das bolhas rapidamente após o começo da ascensão das mesmas, desta forma já ocorre uma mudança no diâmetro da bolha.

4.5 Valores do coeficiente de capacidade global de transferência de massa por meio de correlações da literatura para os ensaios experimentais de Mochi (2010).

Mochi, (2010), realizou experimentos com ozônio em coluna de borbulhamento obtendo curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo. O diâmetro interno da coluna usada foi de 6,6 cm, a temperatura foi mantida fixa por um banho termostaticado, a aquisição dos valores de ozônio dissolvido ao longo do tempo foi feita através de um sistema de aquisição de dados ligado a um computador. As equações das regressões lineares com os coeficientes angulares obtidos nos ensaios experimentais de 1 a 4 de Mochi (2010) são apresentados no apêndice D.

As condições experimentais dos ensaios de 1 a 4 realizados por Mochi, (2010) estão apresentadas na Tabela 4.10. A Tabela 4.11 apresenta a comparação dos valores de $K_L a + K_d$ obtidos pelas correlações da literatura versus os valores experimentais,

TABELA 4.10: Resumo das condições de ensaio para obtenção das curvas de ozônio dissolvido por Mochi (2010).

Ensaio	1	2	3	4
Gás de alimentação	oxigênio	oxigênio	oxigênio	oxigênio
Vazão do gás (L.min⁻¹)	1,25	1,25	1,75	1,75
Vazão de água (L.min ⁻¹)	0,52	0,52	0,52	0,52
Temperatura da água (°C)	21	21	21	21
pH	7,75	7,75	7,75	7,75
Concentração do ozônio na fase gasosa (g _{O₃} .m ⁻³)	21	21	27	27

TABELA 4.11: Valores obtidos com as Equações da Tabela 4.7 para os dados experimentais de Mochi (2010) versus os valores experimentais de $(K_L a + k_d)$ min⁻¹:

Ensaio	Valores obtidos com as Equações da Tabela 4.7			Valores experimentais de $(K_L a + k_d)$
	$K_L a$	k_d	$(K_L a + k_d)$	
Ensaio 1	0,2216	0,0883	0,3099	0,2603
Ensaio 2	0,2216	0,0883	0,3099	0,1948
Ensaio 3	0,3151	0,0883	0,4034	0,3572
Ensaio 4	0,3151	0,0883	0,4034	0,4430

A Tabela 4.12 apresenta os desvios percentuais entre os valores obtidos pelas correlações da literatura versus os resultados experimentais para cada ensaio:

TABELA 4.12: Desvios dos valores obtidos pelas Equações da Tabela 4.7 e valores experimentais de Mochi (2010) para $(K_L a + k_d)$:

Ensaio	Desvio %
Ensaio 1	-16,0
Ensaio 2	-59,0
Ensaio 3	-11,4
Ensaio 4	9,80

Nota-se que nos ensaios experimentais realizados por Mochi (2010) ocorreu desvio percentual menor do que os obtidos no presente trabalho. A menor discrepância pode ser explicada pelo controle de temperatura adotado e também pela maior precisão e quantidade de dados amostrados pelo computador. Além disso, a vazão do gás de alimentação foi menor, de $1,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ a $1,75 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, que favorece a formação de um diâmetro de bolhas menor e por consequência menor coalescência.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

A construção do sistema de ozonização, descrito na presente dissertação, permitiu a avaliação de eficiência de geração de ozônio variando-se os gases de alimentação (oxigênio, ar seco, ar úmido) com condições operacionais elétricas fixas. O sistema também permitiu o levantamento dos históricos de concentração de ozônio versus o tempo; levantamento dos coeficientes de transferência de massa; cálculo dos coeficientes de transferência de massa através das correlações da literatura. As principais conclusões do trabalho estão descritas a seguir:

5.1 Eficiência de geração

A diferença de rendimento obtida com os três gases de alimentação testados foi significativa. Considerando-se o oxigênio como o rendimento ideal de 100%, as perdas percentuais foram de -48,5% e -69,7% para a geração com ar seco e com ar úmido, respectivamente.

É interessante notar que não se encontram na literatura valores de referência para a produção de ozônio com ar úmido. Pode-se entender a falta de estudos de ozonização usando-se ar úmido devido ao fato de não fazer sentido técnico e econômico, na maioria das aplicações comerciais, o uso de ar úmido ou atmosférico como gás de alimentação. Além disso, a geração de ozônio com ar úmido, como mostrado por vários autores na revisão bibliográfica, leva à formação de ácido nítrico (HNO_3) pela presença de nitrogênio mais o teor de água presente. O ácido nítrico por sua vez acaba por causar corrosão interna nos materiais constituintes da célula de geração.

Outra dificuldade na geração de ozônio com ar úmido é a baixa concentração de ozônio obtida em fase gasosa que se obtém como resultado final, o que acaba por dificultar

a transferência de massa do ozônio para a fase líquida e por consequência não se consegue atingir altos valores de ozônio dissolvido. Como o objetivo de qualquer aplicação de ozonização em fase líquida é a de se obter a maior concentração de ozônio dissolvido, a geração de ozônio com ar úmido é contraproducente técnica e economicamente.

O uso de ar seco com ponto de orvalho menor do que 60 °C para produção de ozônio é uma possibilidade de aplicação da tecnologia, mas é recomendável se fazer um estudo de viabilidade econômica, pois a eficiência da produção de ozônio com oxigênio como gás de alimentação é maior como mostrado nos ensaios. Além disso, a produção com ar seco pode produzir espécies gasosas, tais como, NO_x na saída da célula geradora, que por sua vez são tóxicas.

5.2 Construção e operação de uma coluna de borbulhamento

A coluna de borbulhamento construída em Pvc , para os experimentos com ozônio dissolvido, mostrou-se um equipamento simples e de fácil operação e baixo custo. O maior custo ficou para a aquisição do sensor de ozônio dissolvido.

Uma das dificuldades encontradas na operação da coluna foi a de se tirar uma porção de água (em torno de 300 mililitros do volume total) para se realizar a leitura no sensor de ozônio dissolvido. Mesmo com a devolução posterior da água pela bomba peristáltica o volume do líquido acabava por variar instantaneamente durante a leitura.

Outro problema encontrado foi a passagem de algumas bolhas no sensor de ozônio dissolvido que poderiam causar variações na leitura de ozônio dissolvido.

5.3 Históricos de concentração de ozônio dissolvido versus tempo

As curvas do histórico de concentração do ozônio dissolvido, nos ensaios experimentais de 1 a 6, mostram que as variações na concentração do ozônio em fase gasosa acabam por influenciar o tempo para se atingir o regime permanente. Com as maiores concentrações em fase gasosa o regime permanente foi alcançado com menor tempo.

Outra conclusão e confirmação foi a de que o contato em contracorrente entre o ozônio e a água foi o que apresentou maior transferência de massa entre as fases. O ensaio 4 mostrou que o contato em contracorrente combinado com a baixa velocidade do gás permitiu a obtenção do maior valor de $K_L a$.

5.4 Obtenção dos coeficientes globais

O conjunto de equações que mais se ajustou aos ensaios experimentais foi apresentado na Tabela 4.7. O mesmo pode ser aplicado somente para esta construção e sob as condições experimentais similares às descritas neste experimento. As possíveis causas das grandes variações percentuais, entre os dados experimentais versus os dados obtidos pelas correlações da literatura para os ensaios (1 e 2) podem ser as seguintes: a) a quantidade de dados amostrada no regime transiente foi pequena devida ao método de medição e desta forma acabou por influenciar o cálculo do par $K_L a + k_d$; b) as equações para o cálculo dos valores de: diâmetro de bolha; constante de decomposição do ozônio k_d e valores de retenção gasosa ϵ_G , apresentaram grande variação de resultados, dentre os autores estudados. Estas variações acabam por influenciar diretamente os valores obtidos para $K_L a + k_d$, porque o cálculo dos coeficientes globais através das correlações é baseado no diâmetro de bolha e a retenção gasosa.

Desta forma o cálculo dos coeficientes globais $K_L a$ e k_d , apresentou grande variação de resultados porque a maioria das equações apresentadas na literatura é baseada nos valores de diâmetro de bolha e de retenção gasosa.

Outro ponto importante a considerar é que o modelo de transferência de massa da fase líquida adotado foi o de mistura completa. Esse modelo é um modelo simplificado para o fenômeno em colunas de borbulhamento, pois o mesmo não leva em conta a variação da concentração de ozônio dissolvido ao longo da altura da coluna. Portanto os resultados obtidos para os valores de $K_L a$ são preliminares.

Os valores do par $K_L a + k_d$ são influenciados pelo pH, já que, o ozônio consome o íon hidroxila abaixando o pH. Como o pH não foi mantido constante durante os ensaios parte da variação dos resultados também se deve a variação do pH inicial e final antes e após o borbulhamento.

Quando foram analisados os valores obtidos por Mochi (2010), que construiu um sistema similar, observou-se desvios percentuais menores. As condições de teste: a)banho termostatizado para controle de temperatura; b)sistema de aquisição de dados via computador com maior amostragem, podem explicar a melhor precisão obtida e por conseqüência menores desvios percentuais dos valores experimentais versus os valores das correlações da literatura.

5.5 Sugestões para próximos trabalhos

No experimento da medição de ozônio em fase gasosa, a sugestão para um futuro trabalho seria a variação das condições elétricas, tais como, frequência aplicada, tensão para uma determinada célula de geração versus a produção de ozônio (mantendo-se o gás de alimentação constante). O estudo ainda poderia incluir a avaliação de ar seco e oxigênio como gases de alimentação.

Algumas sugestões podem ser consideradas para futuros experimentos de levantamento das curvas de ozônio dissolvido: a) controle do pH durante o experimento;b) controle de temperatura; c) registro dos pontos de ozônio dissolvido com o coletor

automático ligado à um computador para aquisição automática; d) degaseificação da fase líquida para passagem no sensor de ozônio; e) regulagem da vazão do líquido que passa no sensor de ozônio dissolvido.

Para os cálculos dos coeficientes globais: a) medição do diâmetro de bolha através de um método fotográfico; b) uso de uma coluna de vidro, para se poder observar as bolhas ao longo da coluna e possibilitar também o uso do método fotográfico para medição do diâmetro das bolhas; c) medição da auto-decomposição do ozônio pela curva de decaimento da concentração de ozônio pelo tempo (desligando-se a unidade geradora de ozônio); c) medição da retenção gasosa fixando-se a vazão de gás e medindo-se o nível da coluna com a alimentação de gás ligada e posteriormente desligada.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

BAAWAIN, M.; EL-DIN, M. G.; SMITH, D. W. Artificial Neural Networks Modeling of Ozone Bubble Columns: Mass Transfer Coefficient, Gas Hold Up and bubble Size. **Ozone Science And Engineering**, Alberta, p.343-351, 01 out. 2007.

BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. Valência: Lewis Publishers, 2004. 358 p.

BELTRÁN, F. J.; ARAYA, G.; ENCIMAR, J. M. Henry and Mass Transfer Coefficients in the Ozonation of Wastewaters. **Ozone Science & Engineering**, Badajoz, p.281-296, 17 fev. 1997.

BERNARDO, L. DANTAS, A. B.. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. Ed. São Carlos: Rima, 2005. 2 v.

BIN, A. K. Ozone solubility in Liquids. **Ozone Science & Engineering**, Warszawa, Poland, p. 65-75, 01 jan. 2006.

BIN, A. K.; DUCZMAL, B.; MACHNIEWSKI, P. Hydrodynamics and ozone mass transfer in a tall bubble column. **Chemical Engineering Science**, Warszawa, Poland, p.6233-6240, 01 jan. 2001.

BIN, A. K. Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data. **Experimental Thermal And Fluid Science: International Journal of Experimental Heat Transfer, Thermodynamics, and Fluid Mechanics**, Warszawa, Poland, p. 395-405. 01 jan. 2004.

CORDEIRO, D. **Uso de Bioindicador de Efeito Endócrino e Validação de Método para Determinação de Hormônios na água da represa municipal de São José do Rio Preto, SP**. 2005. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de Massa**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002. 729 p.

CUSSLER, E.L. **Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1997. 580 p.

DECKWER, W. D. **Bubble Column Reactors**. Braunschweig: John Wiley, 1991. 533 p.

DIMITRIOU (Ed.). **Design Guidance Manual for Ozone Systems**. Norwalk: International Ozone Association, 1990. 158 p.

DOMENECH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M. I. “Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes”. In Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Blesa, M. Editor (ISBN-987-43-3809-1), La Plata, Argentina, 2001, p. 3-25.

EIGER, S.; FERREIRA FILHO S. S.; LAGE FILHO, F. A. Modelagem matemática de sistemas de ozonização de contato Parte I: Formulação Teórica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, São Paulo, n. 3, p.15-22, 1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). USA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Center For Environmental Research Information, 1999. 346 p.

EVANS, F. L. **Ozone in Water and Wastewater Treatment**. Cincinnati: Epa, 1972.

GEERING, F. Ozone Applications: The State of the Art in Switzerland. **Ozone Science & Engineering**, Use, v. 21. p.187-200, 1999.

HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. **American Institute of Chemical Engineers**, Wilmington, Delaware. p.365-389, 13 may 1935.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. **Water Research**, Nashville, Usa, n. 10, p.377-386, 01 jan. 1977.

HUGHMARK, G.A. Holdup and Mass Transfer in Bubble Columns. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design And Development**, Baton Rouge, Usa, p.6233-6240, 01 abr. 1967.

IBGE. Coordenação de Geografia. IBGE (Org.). **Atlas de Saneamento**. Rio de Janeiro, 2004. 151 p. CD-ROM.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; HIRTH, M. Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms. **Ozone Science & Engineering**, Usa, v. 10, p.367-378, 1988.

KUNZ, A. et al. Construção e Otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, Campinas,sp, p.425-428, 22 mar. 1999.

KUOSA, M.; HAARIO, H.; KALLAS, J. Axial Dispersion Model for Estimation of Ozone Self Decomposition. **Ozone: Science & engineering**, Lappeenranta, Finland, p. 409-417. 01 out. 2005.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Paris, France: Lewis Publishers, 1991. 569 p.

LOBO W. S.; RIED A.; Advanced oxidation process. The next 'Silver Bullet'...but wich process is best? A Comparison of Treatment processes combining ozone, uv, and hydrogen peroxide. In: 2007 WORLD CONGRESS ON OZONE AND UV TECHNOLOGIES, 2007, Los Angeles. **Paper**. Los Angeles: Ioa, 2007. p. 1 - 15.

MASSCHELEIN. Ozone Generation: Use of Air, Oxygen or Air Symphonized with Oxygen. **Ozone Science & Engineering**, Usa, v. 20.p.191-203, 1998.

MERZ, E.; GAIA, F. Comparison of Economics of Various Ozone Generation Systems. **Ozone Science & Engineering**, Usa, v. 4, n. 12, p.401-422, 1989.

MOCHI, V. T. **Montagem e Desenvolvimento Experimental de uma Unidade de Ozonização**. 2010. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2010.

NISHIMURA, F. *et al.* Application of ozone to sewage Tratment. In: 2007 WORLD CONGRESS ON OZONE AND UV TECHNOLOGIES, 2007, Los Angeles. **Paper**. Los Angeles: IOA, 2007. p. 1 - 10.

ONU (Org.). **Human Development Report 2006: Beyond Scarcity**. New York, 2006. 48p.

PÁDUA, V. L. (Comp.). **Remoção de Microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano**. Rio de Janeiro: Prosab, 2009. 392 p.

PEYROUS, R. The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air - A Numerical Simulation. **Ozone Science & Engineering**, Usa, v. 12, p.41-64, 1989.

QUIU, Y.; KUO, C. H.; ZAPPI, M. E. Performance and Simulation of Ozone Absorption and Reactions in a Stirred-Tank Reactor. **Environmental Science And Technology**, Mississippi, v. 1, n. 35, p.209-215, 15 nov. 2000.

RHIM, J. A.; YOON, J. H. Mass Transfer Characteristics and Overall Mass Transfer Coefficient in the Ozone Contactor. **Korean J. Chem. Eng**, Busan-Korea, p. 201-207. 20 Dez. 2005.

RICE, R. International Ozone Association (Ed.). **Ozone Treatment of Waters**. Virginia: IOA, 1979. 206 p.

RIED A.; MIELCKE J.; WIELAND A. Ozonation of municipal waste water effluents: a tool for the removal of pharmaceuticals, EDC's and pathogens. In: 2007 WORLD CONGRESS ON OZONE AND UV TECHNOLOGIES, 2007, Los Angeles. **Paper**. Los Angeles: IOA, 2007. p. 1 - 8.

ROUSTAN, M.; WANG, R.Y.; WOLBERT, D. Modeling Hydrodynamics and Mass Transfer Parameters in a Continuous Ozone Bubble Column. **Ozone Science & Engineering**, Toulouse, v. 2, n. 18, p.99-115, 01 jan. 1996.

ROTH, J. A.; SULLIVAN, D. E. Solubility of Ozone in Water. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Nashville, Usa, v. 20, n. 02, p.137-140, 26 jan. 1981.

SAUZE, N. Le et al. Modeling of Ozone Transfer in a Bubble Column. **Water Research**, Rennes, p.1071-1083, 1993.

SILVA, A.C. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização**. 2006. 181 f.Tese (Doutorado) - Departamento de Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SOTELO, J.L. et al. Henry's Law Constant For The Ozone-Water System. **Water Research**, Badajoz,Spain, v. 23, n. 10, p.1239-1246, 01 mar. 1989.

SOTELO, J.L. *et al.* Ozone decomposition in Water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Badajoz,Spain, n. 26, p.39-43, 1987.

SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; VANDERFORD, B. J. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDC. In: 2ND AUSTRALIAN SYMPOSIUM AND ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT AND MANAGEMENT OF ENDOCRINE DISRUPTING CHEMICALS, PHARMACEUTICALS, AND PERSONAL CARE PRODUCTS IN THE AUSTRALIAN ENVIROMENT, 2007, Black Moutain, Au. Paper. Congress, 2007. p. 1 - 8.

Apêndice A

Obtenção dos coeficientes angulares dos ensaios experimentais

TABELA 7.1: Ensaio 1

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p-Co3L)/(Co3p)]
0,0	0,00	
1,6	1,46	-0,51
6,5	2,45	-1,11
14,0	3,07	-1,83
22,1	3,39	-2,61
29,1	3,52	-3,29
37,5	3,60	-4,10
46,4	3,64	-4,99
53,7	3,65	-5,76
64,0	3,66	-7,00
73,0	3,66	-8,84
82,0	3,66	
90,0	3,66	
Equação da reta: $y = -0,109x - 0,2131$ $r^2 = 0,98$		

TABELA 7.2: Ensaio 2

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p-Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,000	
3,66	2,963	-1,67
9,58	3,604	-4,36
15,08	3,647	-6,79
22,65	3,651	
29,66	3,651	
36,96	3,651	
45,10	3,651	
52,40	3,651	
59,80	3,651	
69,65	3,651	
75,98	3,651	
82,26	3,651	
89,13	3,651	
Equação da reta: $y = -0,4482x - 0,0411$ $r^2 = 0,98$		

TABELA 7.3: Ensaio 3

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p-Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,000	
3,31	3,121	-2,30
9,35	3,468	-7,25
14,80	3,473	
22,15	3,473	
27,83	3,473	
33,18	3,473	
Equação da reta: $y = -0,8197x + 0,4166$ $r^2 = 0,97$		

TABELA 7.4: Ensaio 4

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p-Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,000	
1,00	2,355	-1,33
1,50	2,762	-1,99
2,00	2,970	-2,63
2,58	3,087	
11,56	3,187	
21,63	3,187	
31,71	3,187	
38,00	3,187	
46,56	3,187	
53,58	3,187	
Equação da reta: $y = -1,3012x - 0,0327$ $r^2 = 0,97$		

TABELA 7.5: Ensaio 5

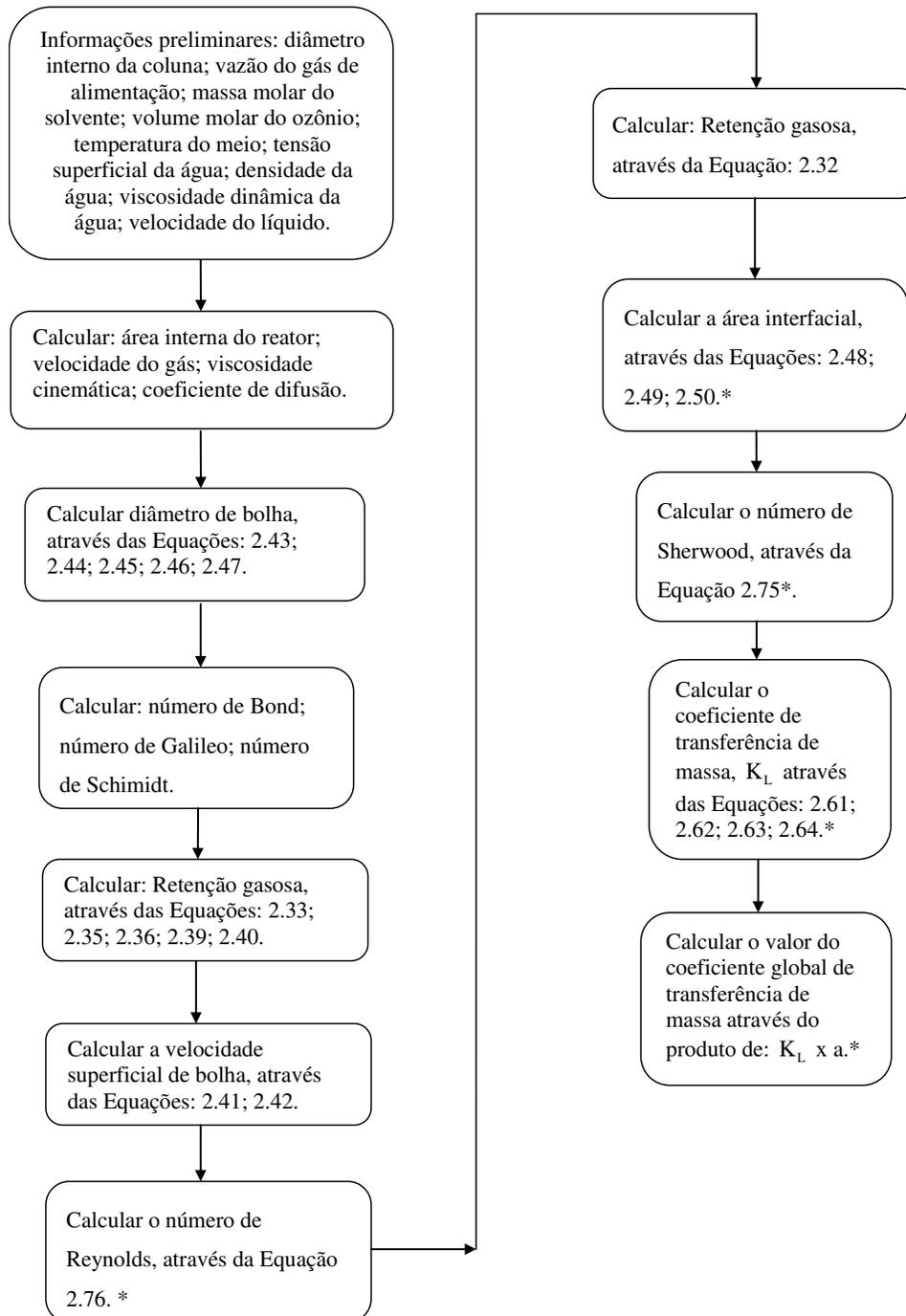
Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p- Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,00	
0,50	1,07	-0,41
1,00	1,79	-0,82
1,50	2,27	-1,24
2,00	2,59	-1,65
2,76	2,88	-2,28
8,90	3,21	
15,75	3,21	
20,73	3,21	
26,48	3,21	
34,36	3,21	
40,23	3,21	
Equação da reta: $y = - 0,8312x + 0,011$ $r^2 = 0,98$		

TABELA 7.6: Ensaio 6

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p- Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,00	
0,50	1,35	-0,55
1,00	2,13	-1,10
1,80	2,76	-1,97
2,13	2,89	-2,33
9,91	3,20	
16,35	3,20	
25,10	3,20	
35,33	3,20	
43,95	3,20	
Equação da reta: $y = - 1,0957x + 0,0007$ $r^2 = 0,97$		

Apêndice B

Passos para cálculo de obtenção dos valores de K_L e a através das correlações da literatura



Nota: * Para estes passos foram desenvolvidos programas executáveis em código Fortran para se calcular todos os valores das equações citadas.

Apêndice C

Programas em código Fortran

1. Cálculo do número de Reynolds

```

program formula us e db
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension us(10),db(10),re(100)
real*8 us,db,re

write(*,*)"Entre com a quantidade de us e db"
read(*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de velocidade terminal e pressione
* enter"
do i=1,1
read(*,*) us(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
* enter"
do i=1,m
read(*,*) db(i)
end do

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
re(i)=(us(j)*db(k))/0.012
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(*,*)"re=",re(i)
end do

```

2. Cálculo da área interfacial

```

program areainterfacial
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension eg(10),db(10),area(100)
real*8 eg,db,area

write(*,*)"Entre com a quantidade de Eg e db"
read(*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de EG e pressione enter"
do i=1,1
read(*,*) eg(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
* enter"
do i=1,m
read(*,*) db(i)
end do

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
area(i)=(6*eg(j))/db(k)
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(*,*)"area=",area(i)
end do

```

```

program area
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension us(60),db(10),a(200)
real*8 db,us,ug,ul

write(*,*)"Entre com a quantidade de us e db"
read (*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de us e pressione enter"
do i=1,1
read (*,*) us(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
*enter"
do i=1,m
read (*,*) db(i)
end do

write(*,*)"Entre com o valor de ug e pressione enter"
read (*,*) ug

write(*,*)"Entre com o valor de ul e pressione enter"
read (*,*) ul

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
a(i)=(6*ug)/((us(j)+ul)*db(k))
i=i+1
end do
end do

program areainterfacial
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension eg(10),db(10),area(100)
real*8 eg,db,area

write(*,*)"Entre com a quantidade de Eg e db"
read (*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de EG e pressione enter"
do i=1,1
read (*,*) eg(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
*enter"
do i=1,m
read (*,*) db(i)
end do

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
area(i)=(6*eg(j))/(db(k)*(1-eg(j)))
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(*,*)"area=",area(i)
end do

```

3. Cálculo do coeficiente de transferência de massa K_L

```

program K1Higbie
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension us(60),db(10),k1(200)
real*8 db,us,dab,k1

write(*,*)"Entre com a quantidade de us e db"
read (*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de us e pressione enter"
do i=1,1
read (*,*) us(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
*enter"
do i=1,m
read (*,*) db(i)
end do

write(*,*)"Entre com o coef. de difusao e pressione enter"
read (*,*) dab

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
k1(i)=((dab*us(j))/(db(k)*3.141592))**0.5)*2
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(*,*)"k1=",k1(i)
end do

```

```

program k1Hughmark
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension nsh(60),db(10),k1(200)
real*8 db,nsh,dab,k1

write(*,*)"Entre com a quantidade de nsherwood e db"
read(*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de nsherwood e pressione enter"
do i=1,1
read(*,*) nsh(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
*enter"
do i=1,m
read(*,*) db(i)
end do

write(*,*)"Entre com o coef. de difusao e pressione enter"
read(*,*) dab

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
k1(i)=(dab*nsh(j))/db(k)
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(*,*)"k1=",k1(i)
end do

end

```

4. Cálculo do número de Sherwood

```

program numerosherwood
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension re(20),db(10),nsh(200)
real*8 re,db,nsh,nsch,g,dab

write(*,*)"Entre com a quantidade de re e db"
read(*,*),1,m

write(*,*)"Entre com os valores de re e pressione enter"
do i=1,1
read(*,*) re(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de diametro de bolha e pressione
*enter"
do i=1,m
read(*,*) db(i)
end do

write(*,*)"Entre com o numero de Schimidt e pressione enter"
read(*,*) nsch

write(*,*)"Entre com o valor da aceleracao da gravidade e pressi
*one enter"
read(*,*) g

write(*,*)"Entre com o coef. de difusao e pressione enter"
read(*,*) dab

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=1*m
i=1
do j=1,1
do k=1,m
nsh(i)=2+0.187*(re(j)**0.484*nsch**0.339*((db(k)*g**0.33333)/
*(dab**0.66666))**0.072)**1.61
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(*,*)"num.sherwood=",nsh(i)
end do

end

```

5. Cálculo de $K_L.a$

```
program coeficientekla
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension kl(200),a(200),kla(40000)
real*8 kl,a,kla

write(*,*)"Entre com a quantidade de kl e a"
read(*,*)l,m

write(*,*)"Entre com os valores de kl e pressione enter"
do i=1,l
read(*,*) kl(i)
end do

write(*,*)"Entre com os valores de a e pressione enter"
do i=1,m
read(*,*) a(i)
end do

colocar abaixo a formula para as combinacoes
n=l*m
i=1
do j=1,l
do k=1,m
kla(i)=kl(j)*a(k)
i=i+1
end do
end do

do i=1,n
write(2,*)kla(i)
end do

end
```

Apêndice D

Obtenção dos coeficientes angulares dos ensaios experimentais de Mochi (2010)

TABELA 7.7: Ensaio 1 – Tese de doutorado de Mochi (2010)Co₃g=21 mg.l⁻¹; vazão gás =1,25 l.min⁻¹; pH=7,75

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p- Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,00	
1,00	0,00	0,00
2,00	0,00	0,00
2,30	0,07	-0,06
2,60	0,15	-0,14
2,90	0,23	-0,22
3,20	0,32	-0,32
3,53	0,39	-0,40
3,97	0,47	-0,51
4,33	0,55	-0,63
4,77	0,63	-0,77
5,37	0,71	-0,93
6,03	0,78	-1,10
6,93	0,86	-1,33
8,07	0,94	-1,63
9,90	1,02	-2,07
12,23	1,09	-2,74
15,37	1,17	
18,93	1,17	
19,77	1,17	
20,10	1,26	
24,63	1,34	
28,23	1,34	

Equação da reta: $y = - 0,2603x + 0,4838$
 $r^2 = 0,99$

TABELA 7.8: Ensaio 2 – Tese de doutorado de Mochi (2010)Co₃g=27 mg.l⁻¹; vazão gás =1,25 l.min⁻¹; pH=7,75

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p- Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,00	
1,00	0,00	0,00
2,10	0,04	-0,01
2,57	0,39	-0,07
2,63	0,44	-0,08
2,66	0,48	-0,09
2,70	0,53	-0,10
2,73	0,58	-0,10
2,80	0,63	-0,11
2,83	0,68	-0,12
2,86	0,73	-0,13
2,90	0,78	-0,14
2,93	0,83	-0,15
2,96	0,87	-0,16
3,03	0,97	-0,18
3,13	1,07	-0,20
3,20	1,17	-0,22
3,23	1,27	-0,24
3,83	2,00	-0,41
4	2,19	-0,47
5	3,12	-0,75
6	3,76	-1,01
7	4,19	-1,24
8	4,54	-1,47
9	4,73	-1,62
10	4,93	-1,80
11	5,07	-1,96
12	5,12	-2,03
13	5,27	-2,23

Equação da reta: $y = -0,1948x + 0,3585$
 $r^2 = 0,97$

TABELA 7.9: Ensaio 3 – Tese de doutorado de Mochi (2010)Co₃g=21 mg.l⁻¹; vazão gás =1,75 l.min⁻¹; pH=7,75

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p- Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,00	
1,87	0,00	0,00
1,97	0,07	-0,01
2,00	0,07	-0,01
2,17	0,15	-0,02
2,50	0,54	-0,09
3,00	1,23	-0,21
3,50	1,93	-0,36
4,00	2,55	-0,51
5,00	3,63	-0,83
6,00	4,33	-1,12
7,00	4,87	-1,42
8,00	5,26	-1,71
9,00	5,65	-2,12
10,00	5,88	-2,48
11,00	6,03	-2,80
12,00	6,27	-3,76
13,00	6,34	-4,39
14,00	6,42	
15,00	6,42	
16,00	6,42	

Equação da reta: $y = - 0,3572x + 0,8591$
 $r^2 = 0,97$

TABELA 7.10: Ensaio 4 – Tese de doutorado de Mochi (2010)Co₃g=27 mg.l⁻¹; vazão gás =1,75 l.min⁻¹; pH=7,75

Tempo (min)	Co3L (mg/l)	Ln [(Co3p- Co3L)/(Co3p)]
0,00	0,00	
1,87	0,04	0,00
1,97	0,09	-0,01
2,00	0,14	-0,02
2,17	0,57	-0,06
2,50	0,95	-0,11
3,00	2,14	-0,26
3,50	3,42	-0,45
4,00	4,47	-0,64
5,00	6,18	-1,07
6,00	7,33	-1,51
7,00	8,04	-1,92
8,00	8,52	-2,35
9,00	8,85	-2,80
10,00	9,14	-3,52
11,00	9,23	-3,90
12,00	9,33	-4,65
13,00	9,42	
14,00	9,42	
15,00	9,42	
16,00	9,42	

Equação da reta: $y = -0,443x + 1,0103$
 $r^2 = 0,98$