

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

PQI2000 - Trabalho de Conclusão de Curso II



**ESTUDO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO EM COLUNA DE
CONTATO GÁS-LÍQUIDO**

Elaborador:
Lucas Risso Vieira

Nº USP 6555848

Orientador:
Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo, 2012

Agradecimentos

Ao professor Antonio Carlos por todo o apoio, orientação e estímulo durante toda a realização do trabalho.

Aos mestrandos e pós-graduandos do laboratório de LSCP por todo o auxílio prestado e paciência para explicações sobre utilização de equipamentos.

A todos meus amigos, colegas e outros que se envolveram e colaboraram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste projeto.

Resumo

A ozonização e seus processos oxidativos avançados relacionados são um importante método de tratamento de efluentes industriais. Apesar de esse tratamento ser feito (na maior parte) em modo contínuo na escala industrial, existe pouca pesquisa feita para reatores que atuam nesse regime de operação. Este trabalho tem como objetivo caracterizar uma coluna de contato gás-líquido para utilização como reator em modo contínuo e levantar informações que possam ser úteis ao projeto de processos de tratamento de efluentes. Esse estudo foi feito verificando inicialmente a transferência de ozônio do gás para água e buscando sua otimização. Depois, essa água foi substituída por uma solução de ácido fórmico (representando matéria orgânica), sendo avaliada a taxa de degradação do mesmo e a eficiência do reator na melhor condição de operação encontrada.

Palavras-chave: ozônio, tratamento de efluentes, processos oxidativos avançados, absorção, transferência de massa, degradação de matéria orgânica

Abstract

Ozonization and Advanced Oxidative Processes (AOP) are very important for industrial wastewater treatment. Although they are commonly used in continuous operations, there is almost no research regarding reactors in this operating condition for organic material removal. This paper aims to characterize an absorption column to be used as a continuous reactor and gather useful information for the design of wastewater treatment processes. The study will be carried by verifying the mass transfer of ozone to water e finding its optimum point. Then, the water was substituted by a formic acid solution (representing organic matter) and its degradation rate will be evaluated as well as the reactor efficiency in removing dissolved organic material in the best operating condition found.

Keywords: ozone, wastewater treatment, advanced oxidative processes, absorption, mass transfer, organic matter degradation

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema de via de reações do ozônio.	9
Figura 2 - Arranjo experimental básico.....	11
Figura 3 - Teoria do filme com gradiente linear de concentração.....	13
Figura 4 - Relação de equilíbrio entre fases.....	16
Figura 5 - Regimes cinéticos de transferência de massa com reação.	17
Figura 6 - Esquema de uma coluna de enchimento	19
Figura 7 - Esquema simplificado do sistema	22
Figura 8 - Visão geral da coluna.....	24
Figura 9 - Exemplo de gerador de ozônio por descarga elétrica tubular	26
Figura 10 - Esquema simplificado da célula espectrofotométrica para gás.....	27
Figura 11 - Analisador de carbono (Shimadzu 5000A).....	29
Figura 12 - Exemplo de experimentos fatoriais com 3 fatores	31
Figura 13 - Verificação da absorvância em relação à vazão do gás e voltagem do gerador.....	34
Figura 14 - Efeito das variáveis sobre a absorvância no líquido.	42
Figura 15 - Gráfico de pareto padronizado para os resultados experimentais.	42
Figura 16 - Influência da interação entre L e C na absorvância do líquido.	43
Figura 17 - Influência da interação entre G e C na absorvância do líquido.....	43
Figura 18 - Influência da interação entre L e G na absorvância do líquido.	44
Figura 19 - Variação da concentração do ácido fórmico com o tempo para o experimento M.....	46
Figura 20 - Variação da concentração do ácido fórmico com o tempo para experimento N.....	48
Figura 21 - Comparação entre os experimentos de degradação de ácido fórmico. ...	48
Figura 22 – Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento A. .	52
Figura 23 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento B...	52
Figura 24 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento C...	53
Figura 25 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento D...	53
Figura 26 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento E...	54
Figura 27 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento F. ...	54
Figura 28 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento G. .	55
Figura 29 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento H...	55

Figura 30 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento I. ...56
Figura 31 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento J. ..56
Figura 32 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento L. ..57
Figura 33 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento M. .57
Figura 34 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento N...58

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais parâmetros para caracterizar o sistema de reação.....	12
Tabela 2 - Resumo dos métodos de geração de ozônio.	25
Tabela 3 - Valores dos níveis dos fatores estudados.	34
Tabela 4 - Resumo dos resultados obtidos pelos experimentos.	35
Tabela 5 - Concentrações de ozônio medidas nos experimentos de transferência de massa.....	35
Tabela 6 - Frações molares de ozônio no líquido e gás.	37
Tabela 7 - Constante de Henry e frações molares de equilíbrio dos experimentos. .	38
Tabela 8 - Valores de NOL e HOL.	38
Tabela 9 - Coeficientes de transferência de massa calculados para os experimentos.	39
Tabela 10 - Relação entre x_1 medidos e calculados pelo BM.	41
Tabela 11 - Parâmetros do experimento M para degradação do ácido fórmico.	45
Tabela 12 - Resultados do experimento M.....	45
Tabela 13 - Parâmetros do experimento N.	47
Tabela 14 - Resultados do experimento N.	47

Conteúdo

1. Introdução.....	8
1.1. Objetivos.....	10
2. Fundamentação teórica	11
2.1. Considerações iniciais	11
2.1.1. Parâmetros que influenciam a ozonização	11
2.2. Transferência de massa	12
2.2.1. Transferência de massa em uma fase	13
2.2.2. Transferência de massa entre duas fases.....	15
2.2.3. Concentrações de equilíbrio para o ozônio	16
2.2.4. Parâmetros que influenciam a transferência de massa.....	17
2.2.5. Determinação dos coeficientes de transporte de massa	18
3. Materiais, equipamentos e métodos	22
3.1. Arranjo experimental.....	22
3.2. Modo de operação.....	23
3.3. Coluna de contato gás-líquido	24
3.4. Gerador de ozônio	25
3.5. Medição de ozônio no gás e líquido	27
3.6. Destruição do ozônio	28
3.7. Efluente modelo.....	29
4. Procedimento experimental	30
4.1. Design do experimento.....	30
4.2. Estudo da ozonização da água	31
4.3. Estudo da ozonização de uma solução de ácido fórmico	32
5. Resultados e discussão	33
5.1. Estudo da ozonização da água	33
5.1.1. Definição dos níveis dos fatores.....	33
5.1.2. Resultados experimentais	34
5.1.3. Cálculo dos coeficientes de transferência de massa.....	36
5.1.4. Verificação do balanço de massa.....	40
5.1.5. Análise estatística dos resultados	41
5.2. Estudo da ozonização da solução de ácido fórmico.....	44
5.2.1. Determinação dos experimentos.....	44

5.2.2. Avaliação da degradação do ácido fórmico.....	46
6. Conclusão.....	50
7. Referências.....	51
Anexo A – Gráficos de medições de absorvância dos experimentos.....	52

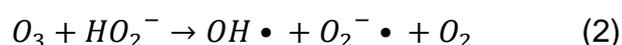
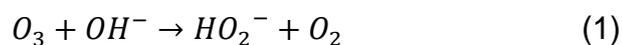
1. Introdução

Desde a Revolução industrial, o mundo vem sofrendo com um problema de aumento de geração de resíduos. Vários estudos estão sendo feitos para desenvolver tecnologias capazes de diminuir a toxicidade dos efluentes industriais para minimizar seu impacto ambiental. Essa toxicidade está ligada à presença de compostos recalcitrantes ou refratários, que são compostos orgânicos que não são degradados por microrganismos normalmente encontrados nos corpos d'água receptores.⁶

O ozônio tem se mostrado uma alternativa bastante eficaz para o tratamento desses contaminantes quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária, porém não existem muitas pesquisas a fundo para escala industrial. Por apresentar um potencial padrão de redução elevado ($E^0 = 2,08 \text{ V}$), o ozônio reage com diversos tipos de compostos orgânicos, apesar de reagir lentamente com alguns, como os organoclorados. Todavia, em condições apropriadas, o ozônio leva à formação do radical hidroxila, cujo potencial de redução é ainda mais alto ($E^0 = 2,80 \text{ V}$). Esses processos estão entre os chamados Processos de Oxidação Avançada (POAs).^{1,2,6}

Devido à sua instabilidade, o ozônio não pode ser armazenado, sendo necessária sua geração *in situ*. Existem várias formas de sua geração, porém a mais utilizada é a geração por descarga elétrica, em grande parte por apresentar a maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (rendimento entre 1 e 12% em massa para alimentação com ar). O método de geração será explicado mais adiante no trabalho.^{1,6}

Dependendo do meio inserido, o tempo de meia vida do ozônio pode variar de segundos a horas. Sua estabilidade no meio depende de diversos fatores como: dose de ozônio aplicada, tipo de substrato e pH, dentre os quais o pH merece uma atenção especial, pois os íons hidroxila são iniciadores do processo de decomposição do ozônio, demonstrado nas Equações 1 e 2.⁶



Ou seja, em meios ácidos (pH < 5,0), haverá pouca decomposição do ozônio e a oxidação dos compostos orgânicos se dará predominantemente por via ozônio molecular, chamada de reação direta. Em oposição, em meios alcalinos, a oxidação será predominantemente via radical hidroxila, chamada de reação indireta.^{1,6}

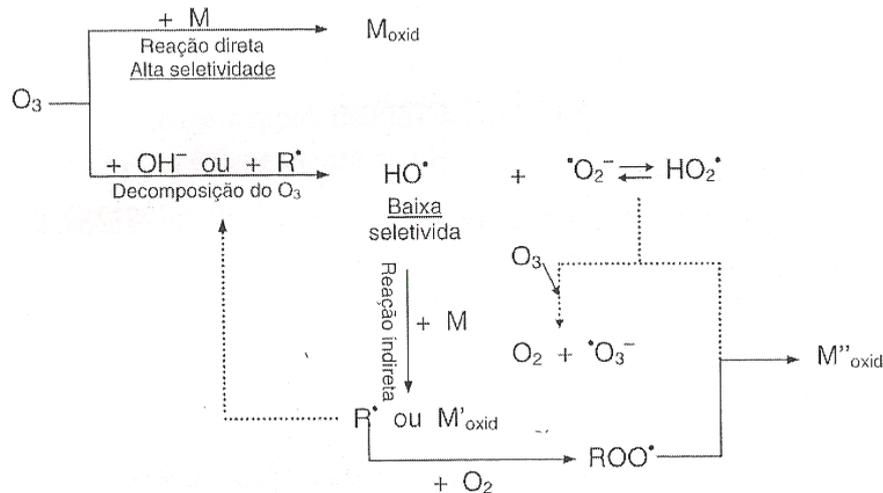


Figura 1 – Esquema de via de reações do ozônio. (Fonte: referência 8)

A reação direta, dada por um ataque eletrofílico pelo ozônio molecular, atua em ligações insaturadas de carbono, grupos funcionais específicos (OH, CH₃, OCH₃) e átomos com densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta não é seletiva, promovendo ataques muito mais rápidos que outros agentes oxidantes. As reações que ocorrem via ozônio molecular geralmente resultam em menor taxa de degradação da carga orgânica, do que as que ocorrem via reação indireta.^{1,2,6,7}

Além das vias direta e indireta, outras possibilidades de utilização do ozônio para a oxidação de compostos são: ozônio combinado com radiação ultravioleta (O₃/UV), com peróxido de hidrogênio (O₃/ H₂O₂) ou uma combinação destes (O₃/ UV/ H₂O₂), além de O₃/ultrassom e O₃/TiO₂.⁶

Existem tecnologias emergentes, como a ozonização catalítica e nanocatálise heterogênea, que se mostram bastante promissoras para processos de ozonização. Além disso, recentes avanços na tecnologia de geração de ozônio têm mostrado redução na energia requerida para sua produção, resultando em redução de custos para sua aplicação e tornando a utilização desse processo bastante atrativa.⁶

Dentre as aplicações da ozonização e dos POA relacionados, tem-se maior utilização para:

- Desinfecção

Vem ganhando espaço no tratamento de água em substituição a cloração, devido a compostos indesejados (trihalometanos) que são produzidos na presença de matéria orgânica.⁸

Por apresentar um grande poder de desinfecção, o ozônio é conhecido por inativar de forma eficiente um grande número de agentes patológicos. Entretanto, ele é utilizado no início do tratamento devido ao seu tempo de meia vida curto, impossibilitando uma concentração residual.⁸

- Tratamento de efluentes industriais

Uma aplicação importante no tratamento de efluentes é a redução da carga orgânica. O ozônio tem se mostrado uma alternativa eficiente para a remoção de carga orgânica natural e sintética, compostos que conferem odor e cor, compostos tóxicos, entre outros. Cinco aplicações importantes são os tratamentos de efluentes de indústrias de papel e celulose, têxtil, queijeiro, farmacêuticas e pesticidas.^{6,8}

- Tratamento de água

O ozônio é usado em várias etapas do tratamento de água, mas suas principais funções são a remoção de odor e sabor, auxiliar no processo de coagulação/floculação, remoção de material orgânico e inorgânico (metais) e, como já dito, na desinfecção.⁸

1.1. Objetivos

Este projeto tem como objetivo caracterizar um reator tubular para degradação de compostos orgânicos em solução aquosa com utilização de ozônio. O trabalho pretende avaliar o desempenho do reator em um processo contínuo, tendo em vista levantar informações que possam ser úteis ao projeto de processo de tratamento de efluentes industriais contaminados.

2. Fundamentação teórica

2.1. Considerações iniciais

Um experimento envolvendo ozonização é constituído basicamente de um gerador, analisadores de medida do processo (ou para segurança) e um reator com a água ou solução aquosa de algum composto alvo de interesse a ser ozonizada. O esquema pode variar de acordo com os objetivos do experimento, mas um arranjo básico é mostrado na Figura 2.¹

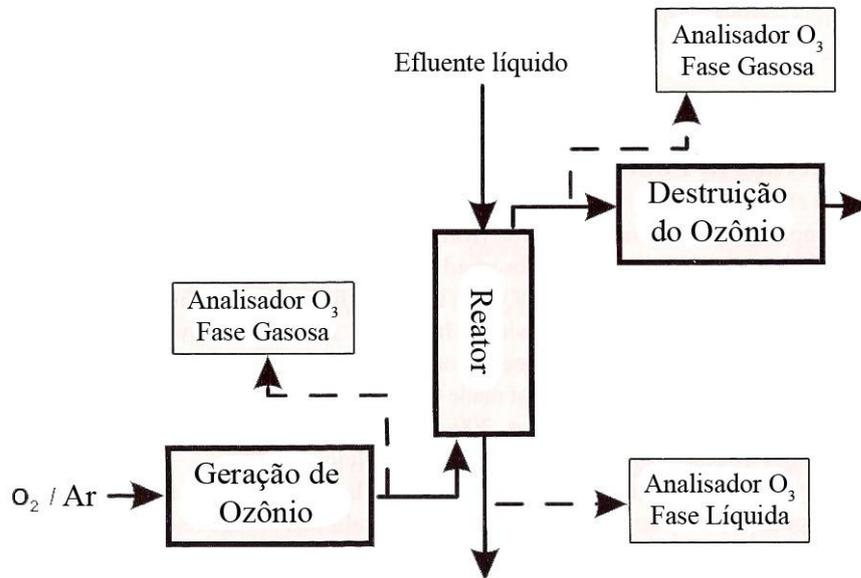


Figura 2 - Arranjo experimental básico. (Fonte: adaptado da referência 1)

A complexidade de alguns sistemas envolvendo ozônio pode ser subestimada, se não estivermos familiarizados com algumas bases fundamentais que serão explicitadas a seguir.

2.1.1. Parâmetros que influenciam a ozonização

Para iniciar a apuração de dados, é necessário definir o sistema de reação mais profundamente. Com dito anteriormente, ele é composto por uma fonte de ozônio, a água a ser ozonizada com os componentes de interesse e um reator. Alguns dos principais parâmetros para caracterizar esse sistema estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais parâmetros para caracterizar o sistema de reação.
(Fonte: adaptada da referência 1)

Parâmetros importantes	Vazões de líquido e gás
	Volume do reator
	Concentrações de ozônio na entrada e saída da fase gasosa
	Concentrações de ozônio na entrada e saída da fase líquida
	Concentrações de contaminantes na entrada e saída da fase líquida
	Presença, tamanho, tipo e material do enchimento da coluna de absorção
Outros parâmetros relevantes da água	Concentrações de iniciadores, promotores e terminadores de reação
	Força iônica
	Tensão superficial
	pH
Variáveis de estado	Temperatura
	Pressão
Parâmetros do sistema	Coeficiente de transferência de massa
	Taxa de reação do ozônio em ambas as fases
	Taxa de reação do contaminante na fase líquida

O sistema usado nesse trabalho tem determinado o volume do reator, sua altura e seu diâmetro, além da concentração inicial do poluente em água. Com isso, variando as vazões de gás e líquido, é possível obter as taxas de remoção do poluente e a eficiência da transferência de ozônio.

2.2. Transferência de massa

Como todo o processo depende de um eficiente transporte de massa do ozônio para o líquido, será discutido um pouco sobre o assunto. A força motriz que rege a transferência é a diferença de concentração de ozônio entre as duas fases,

que combinada ao coeficiente global de transferência de massa, determina a taxa de transferência de massa para o líquido.^{1,5}

2.2.1. Transferência de massa em uma fase

A resistência à transferência de massa em cada fase é dada em duas partes: a resistência difusional no filme laminar próximo à interface e a resistência no meio do fluido. Todas as teorias recentes sobre transferência de massa (filme, penetração e renovação da superfície) assumem que a resistência no meio do fluido é desprezível em relação à resistência no filme laminar em ambos os lados da interface.^{1,12}

Com isso, é possível utilizar a lei de Fick para descrever o fluxo de massa na camada laminar. As teorias ditas acima variam nas considerações e condições de contorno para integrar a equação. Na teoria do filme, o gradiente de concentração é considerado linear, no estado estacionário e sem reação química.^{1,12}

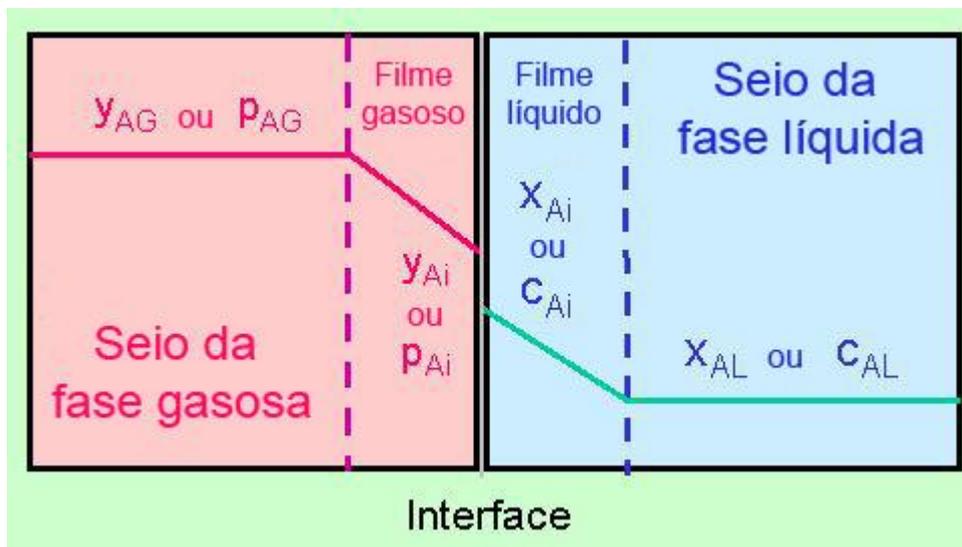


Figura 3 - Teoria do filme com gradiente linear de concentração.
 (Fonte: adaptado da referência 12)

O fluxo de massa N , com as suposições feitas, é o produto entre o coeficiente do filme e a diferença de concentração no filme, ou seja:^{1,5}

$$N = -D \frac{dC}{dx} = \frac{D}{\delta} (C_i - C) \quad (3)$$

Em que D é a difusividade da substância no meio, δ é a largura do filme, C_i é a concentração na interface e C é concentração no meio do líquido.

A razão entre o coeficiente de difusão e a largura do filme é chamada de coeficiente de transferência de massa no filme (k). Como o fluxo de uma fase vai de uma fase para a outra, eles são iguais, então:^{1,5}

$$N = k_L(C_{Li} - C_L) = k_G(C_G - C_{Gi}) \quad (4)$$

k_L : coeficiente de transferência de massa no filme da fase líquida

k_G : coeficiente de transferência de massa no filme da fase gasosa

C_{Li} : concentração do substrato na interface da fase líquida

C_L : concentração do substrato no seio da fase líquida

C_{Gi} : concentração do substrato na interface da fase gasosa

C_G : concentração do substrato no seio da fase gasosa

Os valores de concentrações na interface nas duas fases (C_{Gi} , C_{Li}) geralmente não são iguais, mas é comumente assumido que estão em equilíbrio termodinâmico.^{1,5}

Desejando-se calcular a transferência de massa para o líquido, é preciso definir a superfície específica de troca (a), que é dada pela área superficial do recheio dividida pelo seu volume:^{1,5}

$$m = k_L a (C_{Li} - C_L) \quad (5)$$

m : taxa de transferência de massa [massa/tempo]

a : área superficial de troca [área superficial de recheio/volume da coluna]

A dificuldade de determinação dessa área superficial pode ser contornada juntando o coeficiente de transferência de massa a ela e transformando $k_L a$ em um só parâmetro.^{1,2,5}

2.2.2. Transferência de massa entre duas fases

A determinação experimental dos coeficientes de transferência de massa é muito difícil. Sendo linear a relação de equilíbrio entre as duas fases, podem-se usar os coeficientes globais, que são mais fáceis de serem determinados.¹

Os coeficientes globais de transferência de massa podem ser definidos do ponto de vista da fase líquida ou da fase gasosa. Cada um deles é baseado numa força motriz global, definida entre a diferença da concentração no meio do fluido em uma fase (C_G ou C_L) e a concentração de equilíbrio (C_G^* ou C_L^*) correspondente à concentração no meio do fluido da outra fase.^{1,5}

$$m = k_L a (C_{Li} - C_L) = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (6)$$

K_L : coeficiente global de transferência de massa

C_L^* : concentração do líquido em equilíbrio com o meio da fase gasosa

Isso simplifica o trabalho experimental e os cálculos, pois não há necessidade de saber o gradiente de concentração no filme e nem a concentração na interface.¹

A relação entre os coeficientes de transferência de massa no filme e globais é dada pela teoria dos dois filmes, feita por Lewis e Whitman. Essa teoria diz que a resistência total à transferência de massa é dada pela soma das resistências em cada fase.^{1,13}

$$R_T = R_L + R_G = \frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{H_C k_G a} \quad (7)$$

R_T : resistência total ao transporte de massa

R_L : resistência da fase líquida ao transporte de massa

R_G : resistência da fase gasosa ao transporte de massa

H_C : constante de Henry (adimensional)

Nos casos onde a resistência é maior na fase líquida, devido à baixa solubilidade, possibilitando desprezar o valor de $k_G a$, de tal forma que:^{1,5}

$$K_L a \cong k_L a \quad (8)$$

Essa consideração é válida para o caso do ozônio onde não exista um incremento do transporte de massa devido a alguma reação instantânea na interface.¹

2.2.3. Concentrações de equilíbrio para o ozônio

Uma consideração feita no transporte de massa entre duas fases é que, quando em equilíbrio, a relação entre a concentração na fase líquida e a concentração na fase gasosa é linear. No caso de soluções diluídas e não ideais, a lei de Henry é usada para descrever essa distribuição linear de equilíbrio. A Equação 9 e a Figura 4 ilustram esse fenômeno.^{1,5}

$$H_C = \frac{c_{Gi}}{c_{Li}} = \frac{c_G^*}{c_L} = \frac{c_G}{c_L^*} \quad (9)$$

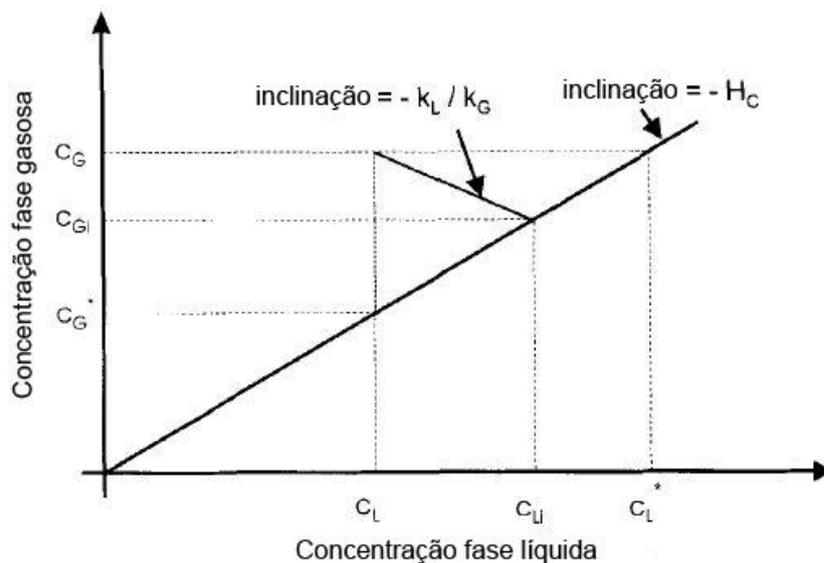


Figura 4 - Relação de equilíbrio entre fases. (Fonte: adaptado da referência 1)

O valor de H_C é um adimensional que pode ser estimado a partir da solubilidade do ozônio, que pode ser calculada a partir da Equação 11 (equação empírica retirada da referência 1). Essa taxa de solubilidade pode ser subestimada no caso de decomposição do ozônio.¹

$$H_c = \frac{1}{s} \quad (10)$$

$$\log s = -0,25 - 0,0013 \cdot T[^\circ\text{C}] = 3,302 - 0,013 \cdot T[\text{K}] \quad (11)$$

2.2.4. Parâmetros que influenciam a transferência de massa

O transporte de massa entre duas fases depende de vários parâmetros de processo (como vazões, volume do reator ou velocidade superficial do gás, por exemplo) e parâmetros físicos (densidade, viscosidade, tensão superficial, coeficiente difusional), que influenciam no coeficiente de transferência de massa. A taxa de transferência de massa pode ser influenciada também por reações químicas. Uma reação química irá alterar o gradiente de concentração de ozônio, levando a um aumento no coeficiente de transferência de massa e também aumentando a taxa de transferência mássica.¹

De acordo com a velocidade de reação com o contaminante, o regime cinético pode variar entre lento, moderado e rápido (ou instantâneo), deixando o gradiente de concentração do ozônio no filme líquido mais acentuado quanto maior a velocidade de reação, conforme mostrado na Figura 5.^{1,2}

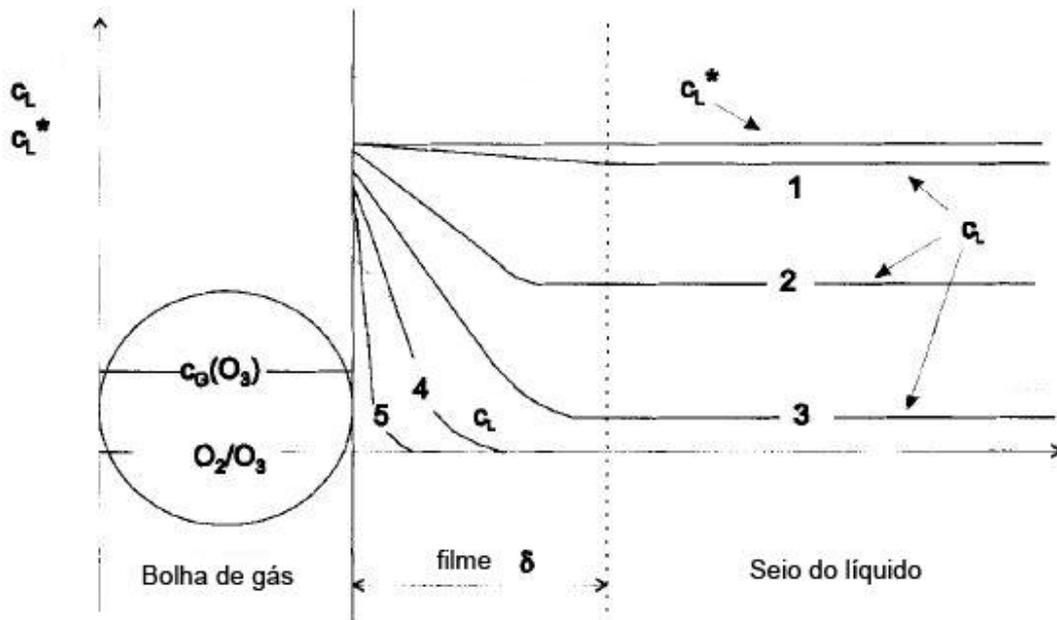


Figura 5 - Regimes cinéticos de transferência de massa com reação.
 (Fonte: adaptado da referência 1)

O regime 1 representa transporte de massa muito eficiente e/ou uma reação muito lenta. Os regimes 2 e 3 representam velocidades de reação e transferências de massa de mais moderado a menos moderado. Os regimes 4 e 5 correspondem à reação instantânea ou um transporte de massa deficiente. Alguns constituintes da água ou efluentes tratados podem levar a alterações no coeficiente de transferência de massa por causar uma variação na tensão superficial do líquido.^{1,2}

2.2.5. Determinação dos coeficientes de transporte de massa

A altura do enchimento de uma coluna pode ser representada por um modelo que considera unidades de transferência. Esse método diz que a altura do enchimento será igual ao número de unidades de transferência vezes a altura dessa unidade de transferência.

A ideia é similar a uma coluna de pratos, em que se tem o número de pratos e altura de cada estágio. A diferença é que as mudanças nas concentrações de gás e líquido não ocorrem em degraus como em uma coluna de pratos, mas sim de forma diferencial, o que torna esse método de unidades de transferência mais apropriado para descrever o fenômeno.¹²

Esse método pode ser baseado na fase líquida ou na fase gasosa e ambos levarão ao mesmo resultado. A altura da coluna (z) pode ser determinada pela Equação 12.^{5,12}

$$z = N \cdot H \quad (12)$$

z : altura do enchimento [comprimento]

N : número de unidades de transferência (NTU) [adimensional]

H : altura das unidades de transferência (HTU) [comprimento]

O NTU representa a dificuldade de absorção, sendo necessário um maior número de unidades de transferência para garantir uma maior absorção. O HTU representa a eficiência de absorção e está inversamente relacionado ao coeficiente de transferência de massa, de tal forma que quanto maior o valor de HTU, menor o valor do coeficiente de transferência de massa.¹²

Para este caso, não se quer calcular a altura do recheio, pois ela já é conhecida, mas é possível utilizar a relação entre o HTU e o coeficiente de transporte de massa para calculá-lo. Veja o esquema da coluna de enchimento na Figura 6:

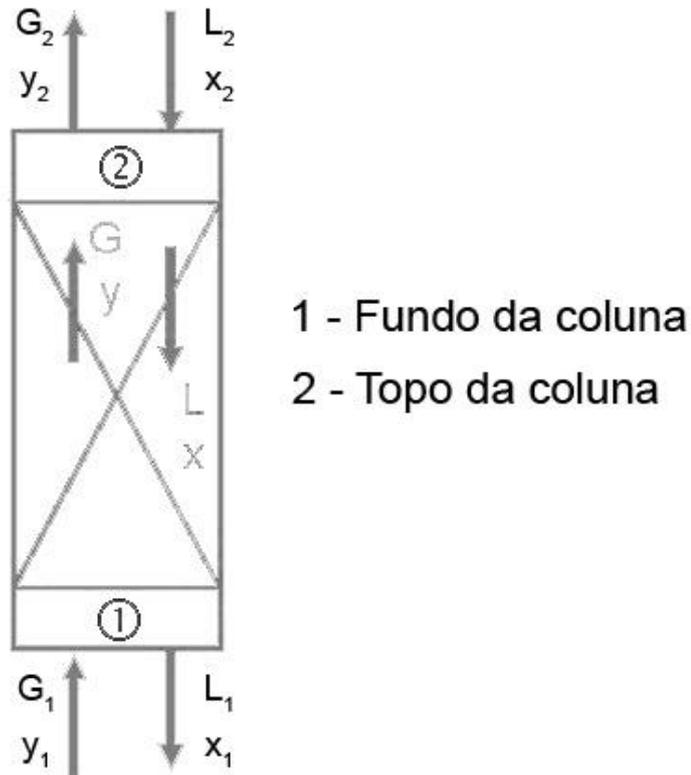


Figura 6 - Esquema de uma coluna de enchimento. (Fonte: adaptado da referência 12)

Tomando-se um elemento de altura dz em qualquer ponto da coluna, a sua variação de concentração do ozônio em qualquer fase será devido ao fluxo de massa entre as fases. Usando o volume de controle na fase líquida, o balanço de massa é representado pela Equação 13:

$$d(L \cdot x) = N_A dA_i \quad (13)$$

L : vazão molar de líquido em uma altura qualquer = $L_M \cdot A$

L_M : velocidade superficial do líquido

A : seção transversal da coluna

x : fração molar de ozônio na fase líquida em uma altura qualquer

N_A : fluxo de massa entre as fases líquida e gasosa

A_i : área interfacial das fases

Devido ao enchimento, a área interfacial é de difícil determinação e, portanto, é usada como função da área superficial de troca (a), mostrada na Equação 14.

$$dA_i = a \cdot A \cdot dz \quad (14)$$

O fluxo de massa pode ser representado em função da fase líquida com o auxílio do coeficiente global pela Equação 15.

$$N_A = K_L(x^* - x) \quad (15)$$

Agora, fazendo a hipótese que a solução está diluída e, portanto, as vazões de gás e líquido não são apreciavelmente alterados em um infinitesimal de altura. Ou seja, substituindo as Equações 14 e 15 na Equação 13 e utilizando a hipótese feita, obtém-se o resultado mostrado pelas Equações 16 e 17.⁵

$$L_M \cdot A \cdot dx = K_L a \cdot (x^* - x) \cdot A \cdot dz \quad (16)$$

$$\int_0^z dz = z = \frac{L_M}{K_L a} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{(x^* - x)} \quad (17)$$

Usando o cálculo baseado na fase líquida, pode-se definir a altura do enchimento como:

$$z = N_{OL} H_{OL} \quad (18)$$

N_{OL} : número global de unidades de transferência

H_{OL} : altura global da unidade de transferência

Com isso, consegue-se chegar às expressões analíticas para N_{OL} e H_{OL} mostradas nas Equações 19 a 22.^{5,12}

$$N_{OL} = \frac{x_1 - x_2}{(x^* - x)_{lm}} \quad (19) \quad (x^* - x)_{lm} = \frac{(x_1^* - x_1) - (x_2^* - x_2)}{\ln\left(\frac{(x_1^* - x_1)}{(x_2^* - x_2)}\right)} \quad (20)$$

$$H_{OL} = \frac{L_M}{K_L a (1-x)^*_{lm}} \quad (21) \quad (1-x)^*_{lm} = \frac{(1-x_1) - (1-x_1^*)}{\ln\left(\frac{(1-x_1)}{(1-x_1^*)}\right)} \quad (22)$$

Ou seja, conhecendo a altura do enchimento, a velocidade superficial de líquido e as frações molares no líquido e gás (lembrando que $x_1^* = y_1/H_c$ e $x_2^* = y_2/H_c$ para soluções diluídas), é possível calcular o valor de $K_L a \cong k_L a$.

3. Materiais, equipamentos e métodos

3.1. Arranjo experimental

O esquema exemplificado do sistema utilizado para a realização dos experimentos referentes a esse trabalho é mostrado na Figura 7.

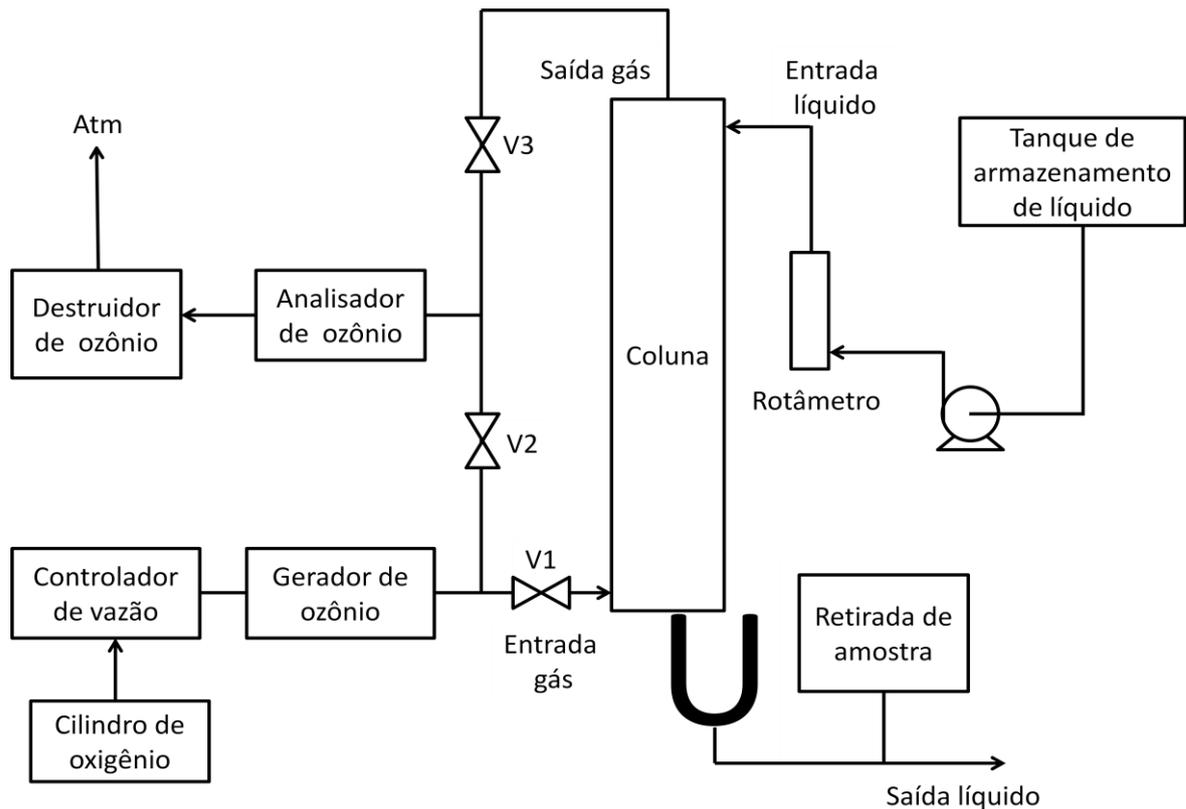


Figura 7 - Esquema simplificado do sistema.

Um cilindro de oxigênio fornece o gás que será alimentado para a coluna. Ele é ligado a um controlador de vazão para regulagem do valor de vazão desejado, passando em seguida pelo gerador de ozônio.

Saindo do gerador, existe um sistema de *bypass* que permite duas possibilidades:

- Medir a concentração de ozônio no gás antes de entrar na coluna – fechando as válvulas V1 e V3 e abrindo a válvula V2;
- Medir a concentração de ozônio no gás após passar pela coluna – abrindo as válvulas V1 e V3 e fechando a válvula V2.

A concentração do ozônio no gás é analisada através da medição de absorvância feita por um espectrofotômetro e esse gás então passa um sistema de destruição do ozônio residual.

O líquido utilizado no experimento é armazenado em um tanque, sendo bombeado a uma vazão controlada através de um rotâmetro e uma válvula. Na saída da coluna, amostras de líquido são retiradas periodicamente e o restante não utilizado é descartado.

3.2. Modo de operação

Os experimentos foram realizados em modo contínuo, mantendo vazões de gás e de líquido constantes em cada ensaio.

As etapas para a realização de um experimento são:

- Verificar se o *bypass* está aberto;
- Abrir o cilindro de oxigênio;
- Regular a pressão do mesmo;
- Ligar o controlador de vazão de gás;
- Fixar uma vazão desejada;
- Manter a vazão de gás por 15 min;
- Ligar o gerador de ozônio;
- Aguardar estabilização da concentração de O_3 no gás;
- Encher o tanque de armazenagem com o líquido (água ou solução aquosa de ácido fórmico);
- Ajustar uma vazão do líquido com auxílio do rotâmetro instalado;
- Fechar o *bypass*, enviando o gás para a coluna;
- Aguardar que o sistema entre em regime permanente;
- Obter os dados necessários;
- Desligar o gerador de ozônio ao fim do experimento;
- Manter a vazão de gás para eliminar o ozônio do sistema;
- Interromper as vazões de gás e de líquido;
- Fechar o cilindro e desligar o controlado de vazão de gás;
- Alterar a variável que se deseja estudar e repetir o procedimento.

Essas etapas estão apresentadas de modo bem simples, mas constituem o procedimento básico que será seguido para todos os experimentos realizados durante este trabalho.

3.3. Coluna de contato gás-líquido

O sistema utilizado (reator) foi uma coluna de absorção com 3" de diâmetro, 1,6 m de altura e recheada com anéis de Raschig 3/8", tendo as vazões de gás e líquido em contracorrente. A entrada dos gases é feita na base e do líquido é feita no topo, tendo um selo hidráulico no fundo da coluna formado pelo próprio líquido que passa por ela para garantir que o gás entre na mesma.

A Figura 8 mostra uma visão geral da coluna utilizada. Essa coluna se encontra no 3º andar do prédio semi-industrial do Departamento de Engenharia Química (DEQ-EPUSP).



Figura 8 - Visão geral da coluna.

A função do reator é realizar o contato entre o ozônio e a solução que se deseja ozonizar, sendo o recheio responsável por aumentar essa área de contato e facilitar a transferência de massa. Quando a absorção do ozônio no líquido ocorre simultaneamente com uma reação química, o sistema é denominado diretamente gaseificado. Se o ozônio é absorvido em água e depois é utilizado no reator, é denominado indiretamente gaseificado.¹

Neste trabalho, será realizada a absorção do gás dentro do reator, então se tem um sistema diretamente gaseificado ou heterogêneo. Esse método é o mais utilizado para ozonização de água ou efluentes. Para garantir maior eficiência e aumentar a quantidade de ozônio dissolvida no reator, normalmente é utilizado um reciclo do líquido que sai do reator. Essa prática é interessante no caso de pouca contaminação ou baixas taxas de reação, mas não será abordada neste trabalho.¹

3.4. Gerador de ozônio

Reiterando o que foi dito anteriormente, o ozônio é um gás instável e, portanto, deve ser gerado *in situ*. Existem vários métodos de geração de ozônio cada um com seu princípio de funcionamento e fonte de geração. Um resumo é mostrado na Tabela 2.¹

Tabela 2 - Resumo dos métodos de geração de ozônio.
(Fonte: adaptado da referência 1)

Método de geração do ozônio	Princípio de funcionamento	Fonte de geração	Aplicação
Elétrico	Descarga elétrica	Ar ou O ₂	Laboratório à escala industrial
Eletroquímico	Eletrólise	Água	Laboratório à escala industrial
Fotoquímico	Irradiação	O ₂ , água	Laboratório à escala industrial (tecnologia recente)
Radiação	Raios X, raios gama	Água	Experimental
Térmico	Ionização por arco de luz	Água	Experimental

Os dois primeiros métodos são os de maiores importância prática. O gerador a ser utilizado no trabalho é baseado em descarga elétrica, em que se ionizam moléculas de oxigênio através da aplicação de alta corrente alternada em um fluxo de ar ou oxigênio puro. A combinação de átomos de oxigênio gerados com oxigênio leva à formação do ozônio. As Equações 23 e 24 exemplificam melhor o processo.¹



Apenas 4 a 12% da energia fornecida ao processo são utilizados para a formação do ozônio, sendo o restante convertido em calor, sendo então necessário um sistema de resfriamento eficiente.¹

As câmaras de descarga podem assumir as geometrias de pratos ou tubular. A mais usada é a tubular, cujo esquema é mostrado na Figura 9. A alimentação do gerador será feita com oxigênio e alta pureza (99%) e isento de umidade. A corrente gerada contendo ozônio será misturada a uma corrente de ar antes de ser alimentada à coluna de absorção. A vazão de ozônio produzida depende principalmente da vazão do gás utilizado e a voltagem aplicada. A concentração de ozônio diminui com o aumento da vazão do gás no gerador.¹

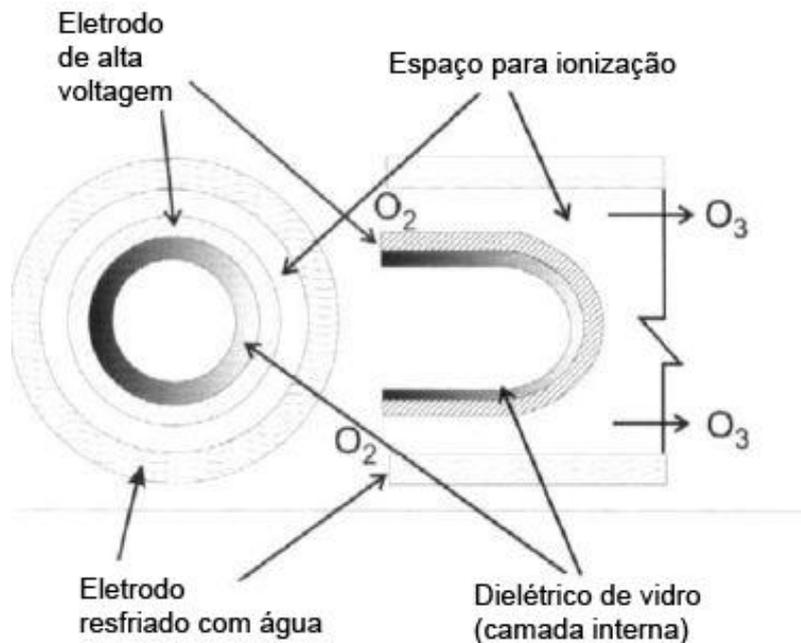


Figura 9 - Exemplo de gerador de ozônio por descarga elétrica tubular.
 (Fonte: adaptado da referência 1)

3.5. Medição de ozônio no gás e líquido

As medidas de concentração de ozônio na fase gasosa serão feitas utilizando a espectrofotometria UV. Esse método pode ser utilizado porque o ozônio absorve bem radiação em 254nm e, com o auxílio da lei de Beer-Lambert, que nos diz que a absorvância de uma substância está linearmente relacionada com sua concentração (para soluções diluídas). Isso é demonstrado na Equação 25.¹

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (25)$$

- A absorvância
- I intensidade da radiação UV transmitida após passagem pela amostra
- I₀ intensidade da radiação UV incidente na célula contendo a amostra
- ε coeficiente de absorção molar = 3000 L mol⁻¹ cm⁻¹ a 254nm
- C concentração em mol L⁻¹
- l caminho ótico da célula contendo a amostra em cm

A medição do ozônio no gás é feita através de um sistema de *bypass* ligado a um espectrofotômetro com medição *online*, onde é possível determinar a concentração de ozônio no gás que entra e sai da coluna.

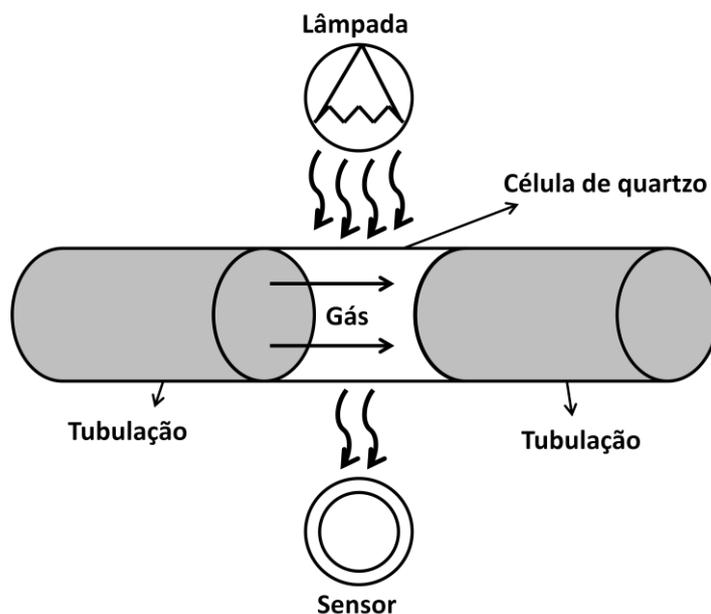


Figura 10 - Esquema simplificado da célula espectrofotométrica para gás.

Inicialmente, liga-se o gerador de ozônio com a passagem do gás pelo *bypass* até que haja a estabilização da absorvância medida e esse valor será utilizado para calcular a concentração de ozônio que entra na coluna. Então, o *bypass* é tirado e o gás é alimentado na coluna, onde agora o espectrofotômetro passará a medir a concentração de ozônio no gás deixando a coluna.

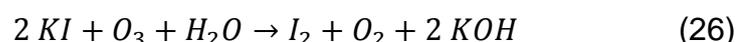
A medição de ozônio no líquido também pode ser feita utilizando um espectrofotômetro, mas suas medições serão feitas de forma amostral. A ideia é retirar amostras periódicas do líquido que deixa a coluna e colocá-las em outro espectrofotômetro presente no laboratório do LSCP para determinar a absorvância e, por conseguinte, a concentração de ozônio presente na amostra.

Esse método amostral em vez de medição *online* para a medição de concentração do ozônio no líquido foi escolhido devido à dificuldade de implementação do novo sensor aos computadores disponíveis. Outro fator analisado para garantir que o método geraria dados consistentes foi a verificação da taxa de decaimento do ozônio na água, porém foi observado que esse decaimento era lento para as concentrações estudadas.

3.6. Destruição do ozônio

Ozônio é um gás tóxico, sendo que a exposição a décimos de ppm no ar ambiente pode ocasionar algum desconforto ocasional na forma de dor de cabeça, garganta e membranas mucosas secas e irritação de vias respiratórias.¹

Como nem todo o ozônio que entra na coluna será absorvido pelo líquido, necessita-se de um sistema de destruição desse excesso para garantir a segurança do experimento. Neste trabalho, será passado o gás de saída da coluna (após análise de concentração de ozônio) por um frasco contendo uma solução de iodeto de potássio, seguida de uma coluna com carvão ativado. A reação com a solução de iodeto de potássio é mostrada na Equação 26:



O ozônio no líquido apresentará concentrações tão pequenas que não representarão riscos para a saúde e será simplesmente descartado com o líquido que sairá da coluna.

3.7. Efluente modelo

Para o estudo da reação de ozonização de um efluente que apresenta carga orgânica, foi utilizada solução aquosa de ácido fórmico. O ácido fórmico não se encontra em quantidade significativa em efluentes industriais, porém o foco do experimento é a caracterização do reator, sendo esse composto utilizado como modelo. Sua escolha foi baseada na facilidade de obtenção de dados. Por possuir um carbono só em sua estrutura, sua concentração no efluente pode ser facilmente medida com a utilização de um analisador de carbono (TOC Shimadzu 5000 A), não necessitando de cromatografia líquida.

Um analisador de carbono funciona medindo a concentração de CO_2 na solução (carbono inorgânico), depois oxida todo o material orgânico para CO_2 e medem sua concentração total (carbono total). O carbono orgânico total é dado pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico. Essa medição do CO_2 é normalmente feita por detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).¹⁰



Figura 11 - Analisador de carbono (Shimadzu 5000A).

4. Procedimento experimental

4.1. Projeto dos experimentos

Quando um sistema possui muitas variáveis e é necessário conhecer o efeito conjunto das mesmas sobre a resposta do processo, utiliza-se o método de experimentos fatoriais.⁹

Inicialmente, é selecionado um número de níveis para cada variável (fator) e são feitos experimentos realizando todas as combinações possíveis entre os fatores e seus níveis. Os níveis podem ser qualitativos ou quantitativos.⁹

Para este trabalho, foram utilizados dois níveis para cada fator, identificados pelos sinais de + (mais) e – (menos), que representam duas condições diferentes para o fator.

O projeto fatorial de experimentos com dois níveis é muito utilizado, pois:

- Necessitam relativamente de menos experimentos;
- A interpretação dos resultados pode ser feita utilizando o bom senso, aritmética simples ou gráficos;
- Para fatores quantitativos, oferecem uma estimativa promissora do comportamento do fator apesar de não explorar uma faixa de valores ampla;
- O projeto pode ser alterado para implementar mais pontos em regiões que se deseja estudar mais a fundo.⁹

Por exemplo, para o caso de três fatores (A, B e C), é necessária a realização de 8 experimentos, conforme mostrado na Figura 12.

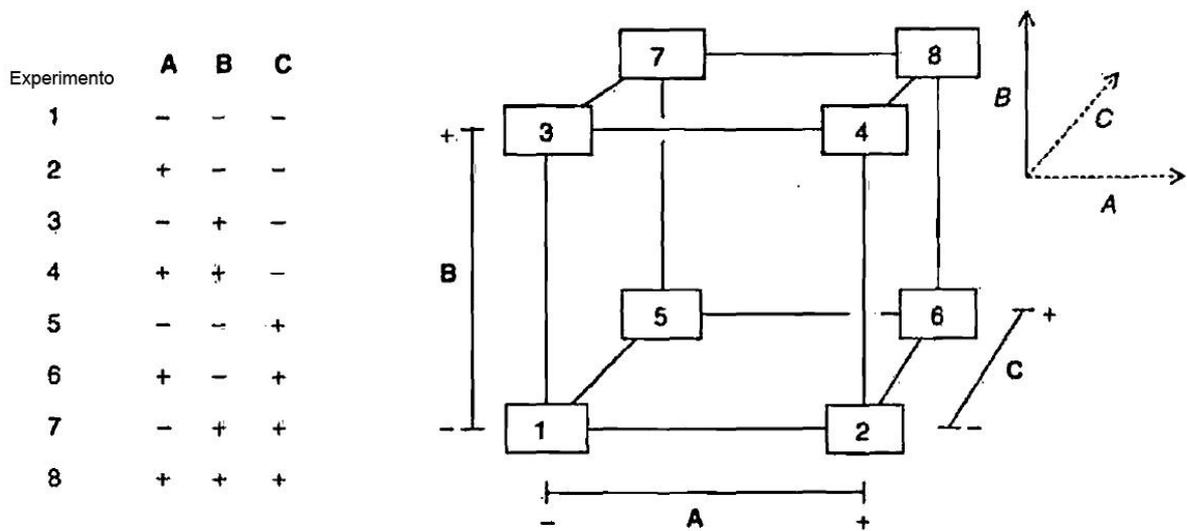


Figura 12 - Exemplo de experimentos fatoriais com 3 fatores.
 (Fonte: adaptado da referência 9)

Além dos vértices do cubo, para casos onde não existe repetição de todos os experimentos, uma forma de avaliar o erro experimental é repetir três vezes o experimento no ponto central do cubo.

4.2. Estudo da ozonização da água

Essa etapa experimental teve como objetivo avaliar o comportamento da transferência de massa variando as vazões de gás e líquido e a concentração de ozônio no gás de alimentação da coluna, a fim de verificar quais condições impostas possam otimizar o transporte de ozônio para o líquido.

O líquido alimentado à coluna foi água destilada. Foram medidas a absorvância do gás na entrada e saída da coluna, a absorvância do líquido que sai da coluna através da retirada de amostras periódicas e a temperatura da água no início e fim dos experimentos.

Com os dados colhidos, é possível calcular o coeficiente de transporte de massa (conforme descrito na seção 2.2.5) para diferentes condições de operação.

A avaliação do efeito das variáveis controladas – vazão de gás (G), vazão de líquido (L) e concentração de ozônio na alimentação (C) – foi feita por meio de experimentos fatoriais (mostrado na seção 3.1).

4.3. Estudo da ozonização de uma solução de ácido fórmico

O algoritmo de realização desses experimentos seria o mesmo da etapa anterior, porém é esperado que devido à reação química que ocorrerá entre o ozônio e o ácido fórmico, o transporte de massa seja facilitado. No entanto, a teoria de determinação do coeficiente de transporte de massa comentada nesse trabalho não envolve reações químicas e para realizar essa determinação considerando tal fato, seria necessário conhecer a cinética da reação entre ozônio e ácido fórmico (via direta, pH inferior a 5).

Assim, esta etapa consistiu em variar os mesmos parâmetros estudados anteriormente (vazões e concentração de ozônio na alimentação), utilizando um efluente com uma concentração inicial de ácido fórmico e avaliar a capacidade da coluna de funcionar como um reator para degradação de matéria orgânica.

Nesses estudos foram analisadas as concentrações do carbono total dissolvido no líquido de entrada e saída da coluna de tal forma a observar se a retirada de matéria orgânica foi satisfatória, para diferentes condições de operação.

5. Resultados e discussão

5.1. Estudo da ozonização da água

5.1.1. Definição dos níveis dos fatores

Para determinar os níveis de valores utilizados nos fatores estudados no transporte de massa do ozônio para a água, foram adotadas faixas de valores das variáveis envolvidas onde os valores mínimos e máximos representam os níveis dos fatores. A determinação dessas faixas de operação levou em consideração as restrições do sistema.

Para a vazão de gás, o valor de mínimo foi determinado através da vazão mínima controlável pelo controlador de vazão. Já o valor de máximo foi obtido pela máxima pressão de saída do cilindro de oxigênio suportada pelo sistema.

No caso da vazão de líquido, o valor de mínimo foi determinado pela vazão mínima controlável na escala do rotâmetro utilizado. O valor de máximo foi obtido pelo valor de vazão máxima controlável restringida pela perda de carga do sistema de alimentação do líquido.

Com relação aos níveis da concentração de ozônio na entrada da coluna, foi necessária uma análise mais rigorosa, pois o valor da variável depende da vazão de gás que passa pelo gerador.

Para contornar esse problema, foram feitas medições da concentração de ozônio no ar (representadas pela absorvância) para os valores de máximos e mínimos já fixados variando o regulador de voltagem do gerador de ozônio. Com isso, foram obtidas as curvas mostradas na Figura 13.

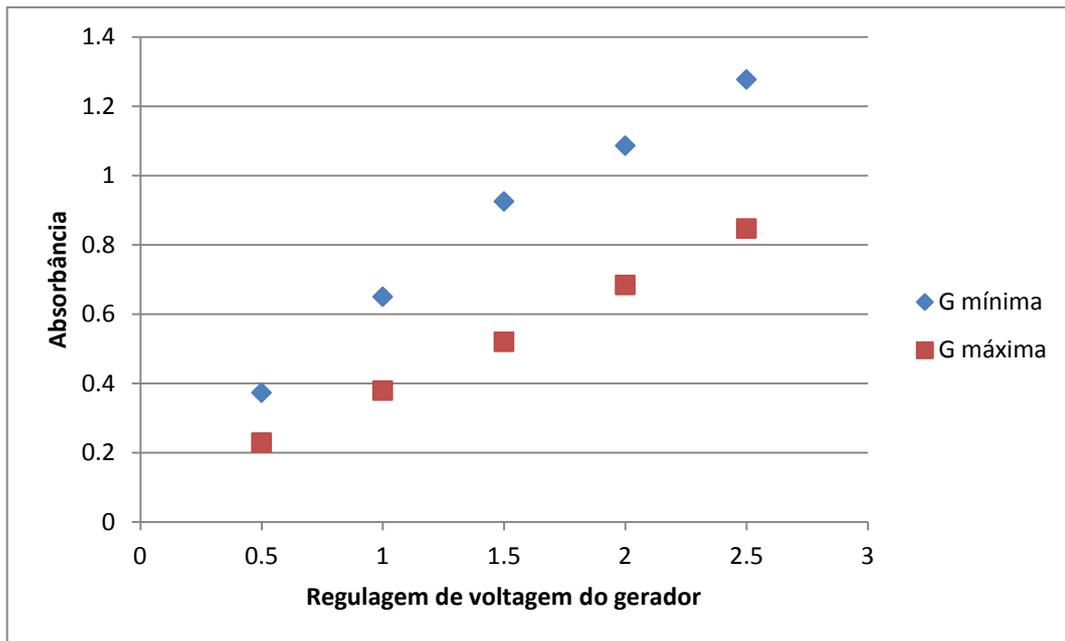


Figura 13 - Verificação da absorbância em relação à vazão do gás e voltagem do gerador.

Analisando as duas curvas, utiliza-se a intersecção dos valores de absorbância atendidos pelas duas curvas para determinar os valores de máximo e mínimo da concentração de ozônio. O critério de escolha foi determinado pela limitação da regulagem de voltagem do gerador de ozônio não passar de 2,5.

Um resumo dos valores adotados para todos os níveis dos fatores é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores dos níveis dos fatores estudados.

	Mínimo (-)	Máximo (+)
L (L/min)	1,20	2,00
G (L/min)	1,00	2,00
C (mmol/L)	0,13	0,27

5.1.2. Resultados experimentais

Seguindo a ideia dos experimentos fatoriais, foram realizados 8 experimentos para obter todas as combinações possíveis entre os fatores e seus níveis, mais 3 experimentos no ponto central (conforme explicado na seção 3.1).

Os gráficos com os dados de absorbância obtidos são disponibilizados no Anexo A. Um resumo dos dados com o sistema no estado estacionário é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Resumo dos resultados obtidos pelos experimentos.

Experim ento	Fatores			Absorbância do gás a 254 nm		Absorbância do líquido a 254 nm	Temperatura da água (°C)	
	L	G	C	Entrada da coluna	Saída da coluna	Saída da coluna	Início	Fim
A	-	-	-	0,4	0,29	0,079	20,3	19,9
B	-	-	+	0,79	0,2	0,156	20,9	20,3
C	-	+	-	0,41	0,34	0,078	20,2	19,7
D	-	+	+	0,8	0,67	0,153	23,5	22,5
E	+	-	-	0,39	0,24	0,081	24,1	23,6
F	+	-	+	0,76	0,47	0,128	22,5	22,1
G	+	+	-	0,4	0,3	0,09	18,7	18,3
H	+	+	+	0,79	0,64	0,151	21,5	20,9
I	0	0	0	0,6	0,47	0,131	20,3	20,1
J	0	0	0	0,6	0,47	0,143	18,3	17,9
L	0	0	0	0,6	0,47	0,134	18,6	18,0

Usando a Equação 25, calcularam-se as concentrações de ozônio mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentrações de ozônio medidas nos experimentos de transferência de massa.

Experimento	Concentração de O ₃ (mmol/L)		
	Entrada da coluna	Saída da coluna	Saída da coluna
A	0,133	0,097	0,026
B	0,263	0,173	0,052
C	0,137	0,113	0,026
D	0,267	0,223	0,051
E	0,130	0,080	0,027
F	0,253	0,157	0,043
G	0,133	0,100	0,030
H	0,263	0,213	0,050
I	0,200	0,157	0,044
J	0,200	0,157	0,048
L	0,200	0,157	0,045

Uma primeira análise aponta para uma conclusão de que a concentração de ozônio no líquido (representada pela absorvância) apresenta uma variação significativa somente com a variação de C.

Outro ponto a ser observado é que o experimento feito no ponto central e suas réplicas apresentaram resultados consistentes, mostrando um baixo erro experimental.

5.1.3. Cálculo dos coeficientes de transferência de massa

Como as concentrações de ozônio medidas são muito baixas, a hipótese de que a solução está diluída pode ser usada e, com isso, podem-se calcular as frações molares de ozônio para líquido e gás no fundo e topo da coluna.

Para o líquido, a água entra no topo sem ozônio nenhum, de forma que $x_2 = 0$. No fundo, pode-se considerar que o número de mols total corresponde ao número de mols de água, conforme mostrado na Equação 27 (pegando uma base de cálculo de 1L e considerando a densidade da água constante com valor de 1000 kg/m³).

$$x_1 = \frac{\text{Mols de } O_3}{\text{Mols de } H_2O + \text{Mols de } O_3} \cong \frac{\text{Mols de } O_3}{\text{Mols de } H_2O} = \frac{\text{Mols de } O_3}{55,55} \quad (27)$$

Para o gás, o sistema também é diluído e a hipótese de que o número de mols total pode ser aproximado pelo número de mols do gás também é adotada. O detalhe é que os experimentos com vazão mínima eram feitos com pressão do gás diferente dos experimentos com vazão máxima para superar a perda de carga do sistema.

O gás é composto por basicamente oxigênio e o ozônio formado, sendo adotada uma temperatura constante de 20°C. Com relação à pressão, foi adotado o valor médio entre a pressão de saída do cilindro e a pressão atmosférica. Então, a densidade é calculada pela Equação 28.

$$\rho = \frac{(P+1)^{1/2}}{RT} \quad (28)$$

Assim, as frações molares de ozônio no gás podem ser calculadas pela Equação 29 (tomando uma base de cálculo de 1L).

$$y_{1,2} = \frac{\text{Mols de } O_3}{\text{Mols de gás} + \text{Mols de } O_3} \cong \frac{\text{Mols de } O_3}{\text{Mols de gás}} = \frac{\text{Mols de } O_3}{\rho} \quad (29)$$

As frações molares calculadas são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Frações molares de ozônio no líquido e gás.

Experimento	x₁	x₂	y₁	y₂
A	4,74E-07	0	1,83E-03	1,33E-03
B	9,36E-07	0	3,62E-03	2,38E-03
C	4,68E-07	0	1,64E-03	1,36E-03
D	9,18E-07	0	3,20E-03	2,68E-03
E	4,86E-07	0	1,78E-03	1,10E-03
F	7,68E-07	0	3,48E-03	2,15E-03
G	5,40E-07	0	1,60E-03	1,20E-03
H	9,06E-07	0	3,16E-03	2,56E-03
I	7,86E-07	0	2,40E-03	1,88E-03
J	8,58E-07	0	2,40E-03	1,88E-03
L	8,04E-07	0	2,40E-03	1,88E-03

O próximo passo é calcular as frações molares de equilíbrio no líquido (x₁* e x₂*), mas antes é necessária a constante de Henry (H_C). Com o auxílio das Equações 10, 11 e das temperaturas medidas da água durante os experimentos, podem-se realizar esses cálculos e os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Constante de Henry e frações molares de equilíbrio dos experimentos.

Experimento	H_c	x₁[*]	x₂[*]
A	1,889	9,69E-04	7,03E-04
B	1,891	1,91E-03	1,26E-03
C	1,888	8,70E-04	7,21E-04
D	1,905	1,68E-03	1,41E-03
E	1,910	9,35E-04	5,75E-04
F	1,901	1,83E-03	1,13E-03
G	1,880	8,52E-04	6,39E-04
H	1,895	1,67E-03	1,35E-03
I	1,889	1,27E-03	9,96E-04
J	1,877	1,28E-03	1,00E-03
L	1,878	1,28E-03	1,00E-03

Tendo esses dados, agora é possível calcular os valores de $(x^*-x)_{lm}$ e N_{OL} através das Equações 19 e 20. Além disso, como a altura da coluna (z) é conhecida, também se pode calcular o valor de H_{OL} pela Equação 18. Os valores são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de NOL e HOL.

Experimento	(x[*]-x)_{lm}	N_{OL}	H_{OL} (m)
A	8,29E-04	5,72E-04	2797,2
B	1,56E-03	5,99E-04	2669,6
C	7,93E-04	5,90E-04	2710,9
D	1,54E-03	5,96E-04	2685,0
E	7,40E-04	6,57E-04	2436,5
F	1,45E-03	5,29E-04	3025,7
G	7,40E-04	7,29E-04	2193,6
H	1,51E-03	6,02E-04	2657,9
I	1,13E-03	6,97E-04	2296,3
J	1,14E-03	7,56E-04	2116,8
L	1,13E-03	7,09E-04	2257,7

Para encontrar os coeficientes de transferência de massa, só falta saber a velocidade superficial do líquido e calcular $(1-x)_{lm}^*$ pela Equação 22.

A velocidade superficial do líquido (em m/s) pode ser obtida usando a Equação 30 (sabendo que o diâmetro da coluna é de 3" = 0,0762 m).

$$L_M = \frac{L \left[\frac{L}{min} \right]}{1000.60} \frac{1}{\pi \left(\frac{0,0762}{2} \right)^2} \quad (30)$$

Com isso, os coeficientes de transferência de massa são calculados com a Equação 21 e mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Coeficientes de transferência de massa calculados para os experimentos.

Experimento	$k_{La} \cdot 10^6$ (s^{-1})
A	1,569
B	1,644
C	1,618
D	1,635
E	3,001
F	2,418
G	3,334
H	2,752
I	2,548
J	2,764
L	2,592

Pode-se notar que todos os resultados apresentam valores próximos e muito baixos, não apresentando diferença significativa nos coeficientes de transporte de massa. É possível observar variação entre os valores dos coeficientes para níveis diferentes de vazão de líquido utilizado, indicando que uma vazão maior de líquido facilitaria o transporte de massa. Porém, esses cálculos não são muito consistentes com os resultados observados experimentalmente que mostram uma mudança importante do transporte de massa apenas com a variação da concentração de ozônio na entrada da coluna.

5.1.4. Verificação do balanço de massa

Utilizando os dados da Tabela 6, é possível validar o balanço de massa do ozônio da coluna de acordo com a Equação 31.

$$y_1\rho_{GAS}G = y_2\rho_{GAS}G + x_1\rho_{LIQ}L \quad (31)$$

ρ_{GAS} : densidade do gás [massa/volume]

ρ_{LIQ} : densidade do líquido [massa/volume]

A densidade do gás pode ser calculada usando as mesmas hipóteses adotadas no cálculo dos coeficientes de transferência de massa (Seção 5.1.3), sendo que a pressão é uma média entre a pressão do cilindro e a pressão atmosférica e a temperatura é de 20 °C. Com isso, usa-se a Equação 32.

$$\rho_{GAS} \cong \frac{P.M_{O_2}}{R.T} \quad (32)$$

A densidade do líquido é assumida como igual a da água e de valor igual a 1000 kg/m³. Assim, pode-se calcular o valor de x_1 (fração molar de ozônio no fundo da coluna) reescrevendo a Equação 31 e comparar com os resultados obtidos experimentalmente.

$$x_1 = \frac{y_1\rho_{GAS}G - y_2\rho_{GAS}G}{\rho_{LIQ}L} \quad (33)$$

Os valores experimentais medidos, os valores calculados através do balanço de massa e o desvio entre eles são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Relação entre x_1 medidos e calculados pelo BM.

Experimento	x_1 medidos	x_1 calculados	Desvio (%)
A	4,74E-07	9,78E-07	51,5
B	9,36E-07	2,40E-06	61,0
C	4,68E-07	1,24E-06	62,4
D	9,18E-07	2,31E-06	60,3
E	4,86E-07	8,00E-07	39,3
F	7,68E-07	1,55E-06	50,3
G	5,40E-07	1,07E-06	49,4
H	9,06E-07	1,60E-06	43,4
I	7,86E-07	1,30E-06	39,5
J	8,58E-07	1,30E-06	34,0
L	8,04E-07	1,30E-06	38,2

Podem-se observar desvios grandes entre os valores calculados e os medidos nos experimentos, mas este fato pode ser explicado pelo decaimento do ozônio já que as concentrações trabalhadas nos experimentos são muito baixas e, mesmo que o decaimento seja lento, ele se torna significativo para o desvio.

Outra fonte de erro podem ser as hipóteses adotadas nos cálculos das frações molares de ozônio no gás que agregam erro aos cálculos dos valores de x_1 .

5.1.5. Análise estatística dos resultados

Com a ajuda do software Statgraphics, foi possível realizar uma análise estatística dos dados obtidos para o sistema em regime estacionário. Como o interesse dessa parte do trabalho é verificar o transporte de massa, a análise foi focada na absorvância medida no líquido que sai da coluna.

A análise da influência de cada variável na absorvância medida no líquido e o gráfico de Pareto – mostrados na Figura 14 e Figura 15 respectivamente – indicam que a variável C é responsável por basicamente todo efeito significativo observado na absorvância medida no líquido. Esse resultado é consistente com a análise preliminar feita observando os dados experimentais.

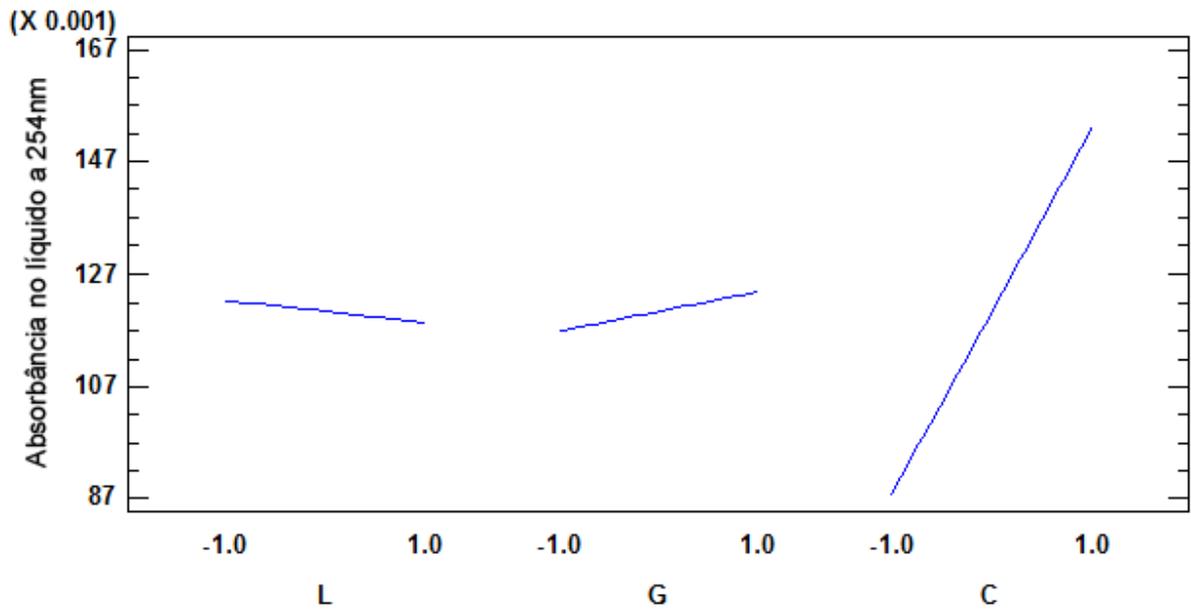


Figura 14 - Efeito das variáveis sobre a absorbância no líquido.

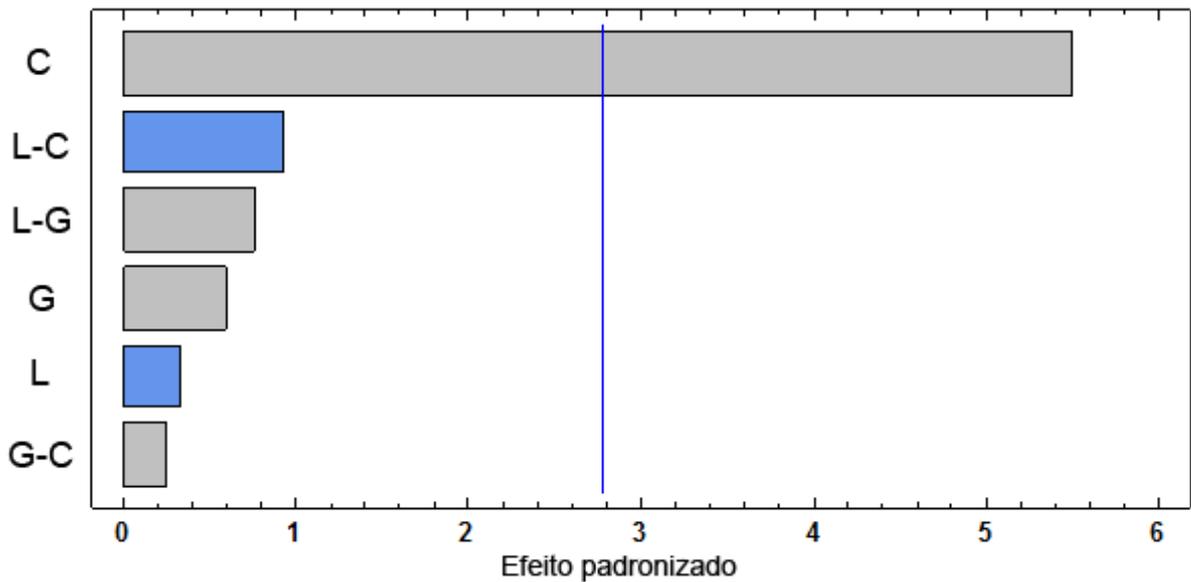


Figura 15 - Gráfico de pareto padronizado para os resultados experimentais.

Observando as interações entre as variáveis, nota-se que as interações entre L-C e G-C apresentam a variação nos níveis de L e G como linhas praticamente paralelas na Figura 16 e Figura 17. Isso indica que a interação entre essas variáveis não leva a mudança significativa na absorbância no líquido, sendo a mesma controlada apenas pelo nível do fator C.

No entanto, entre L-G é possível notar na Figura 18 que a interação entre as variáveis influencia no resultado da absorbância medida no líquido. Essa diferença

observada pode ser explicada pela melhor distribuição do líquido a uma vazão maior.

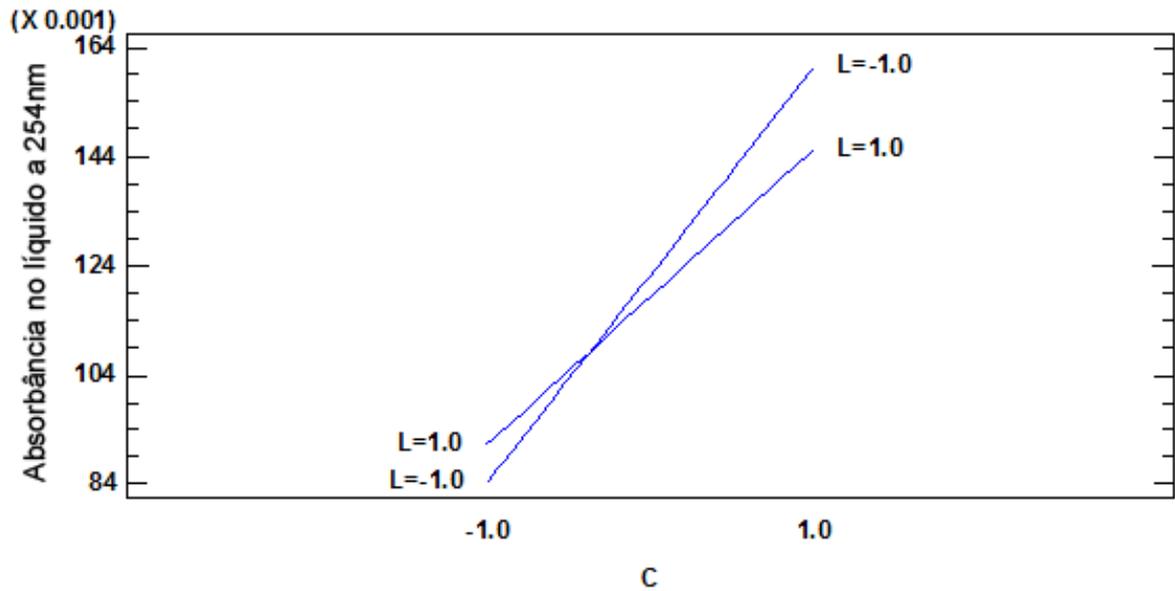


Figura 16 - Influência da interação entre L e C na absorvância do líquido.

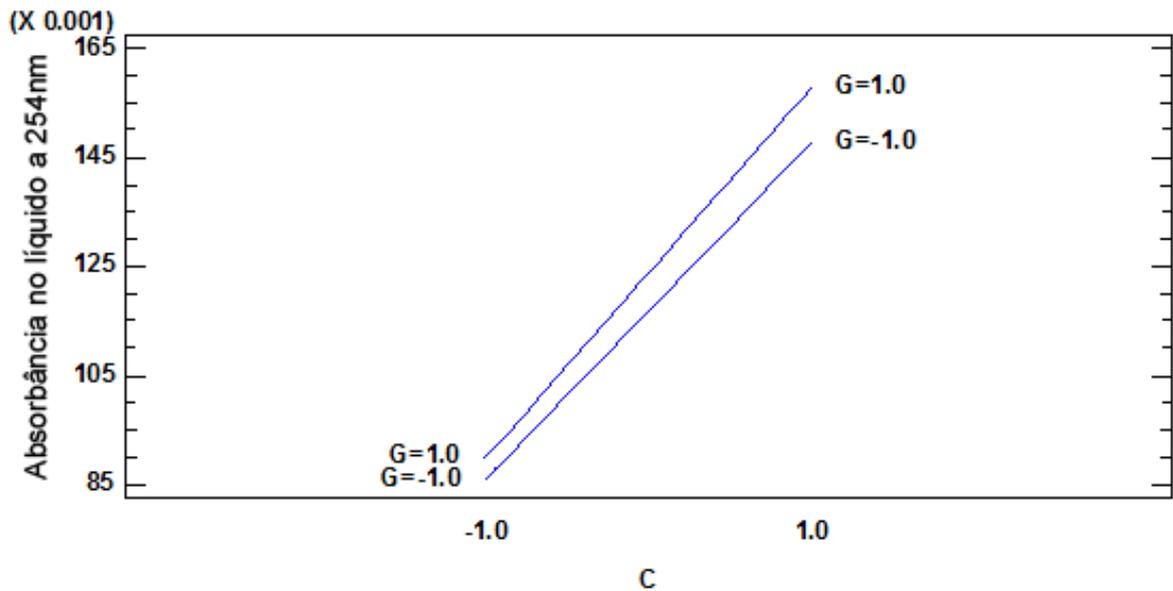


Figura 17 - Influência da interação entre G e C na absorvância do líquido.

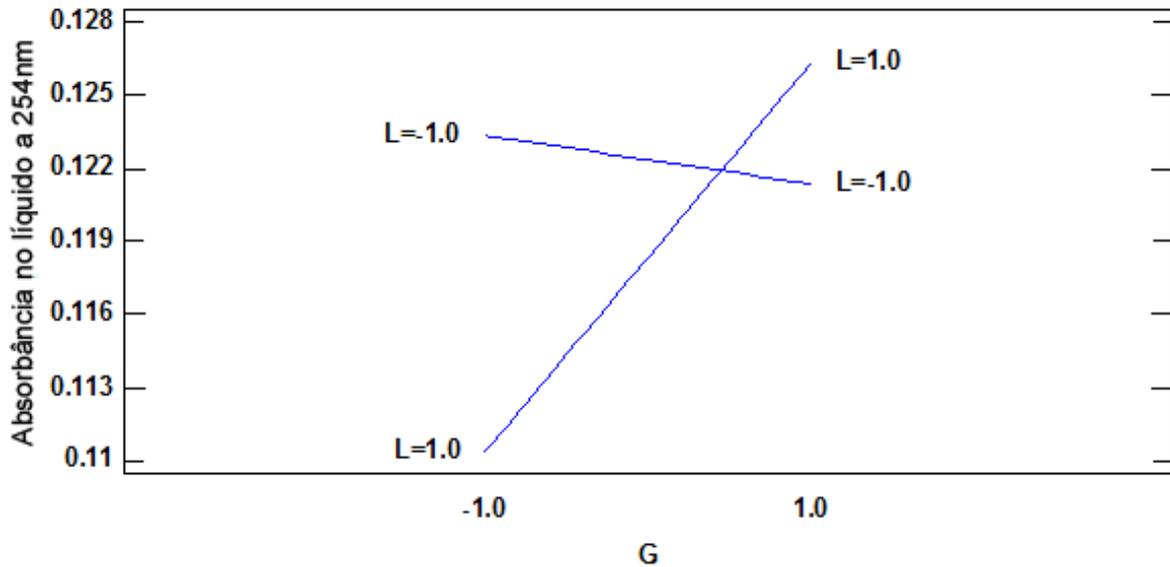


Figura 18 - Influência da interação entre L e G na absorvância do líquido.

5.2. Estudo da ozonização da solução de ácido fórmico

5.2.1. Determinação dos experimentos

Com a presença do contaminante (ácido fórmico), é esperada uma mudança no transporte de massa na coluna. Para ter uma avaliação inicial dessa mudança e uma estimativa da degradação do ácido fórmico na coluna, foi realizado um primeiro experimento utilizando as melhores condições de transporte de massa observadas para os experimentos com água.

Observando os resultados das análises estatísticas feitas anteriormente, foi definida para o experimento uma vazão de gás alta, uma vazão de efluente baixa e a concentração de ozônio na entrada da coluna alta. De fato, somente a concentração de ozônio na entrada apresentou influência significativa nos resultados obtidos, mas a vazão de gás alta foi escolhida com o intuito de facilitar o transporte do ozônio para o líquido e a vazão de efluente foi escolhida baixa para ter um maior tempo de residência na coluna.

Em consulta ao pessoal que havia feito a calibração do analisador de carbono, foi informado que a curva de calibração para uma concentração de 100 mg/L de ácido fórmico apresentava resultados consistentes, então essa foi a concentração inicial do ácido fórmico definida para esse experimento.

O pH da solução foi mantido seu pH natural após a mistura do ácido fórmico e apresentou o valor de 3,82. Um quadro de resumo dos parâmetros do experimento é mostrado na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros do experimento M para degradação do ácido fórmico.

Experimento	L (L/min)	G (L/min)	C (mmol/L)	Concentração de ácido fórmico (mg/L)	pH da solução
M	1,6	2,0	0,27	100	3,82

O experimento foi levado seguindo o mesmo algoritmo usado para o estudo de transporte de massa na água, sendo retiradas amostras periódicas de efluente que deixa a coluna para a medição de concentração de ozônio e concentração de carbono orgânico total (TOC). Os resultados das medições ao longo do tempo são mostrados na Tabela 12 e na Figura 19.

Tabela 12 - Resultados do experimento M.

Tempo (min)	TOC (ppm)	Absorbância no líquido a 254 nm	Concentração de ácido fórmico (mg/L)
0,00	33,48	-0,0003	89,28
0,85	32,42	-0,0002	86,45
2,22	30,38	-0,0009	81,01
3,37	29,76	-0,0004	79,36
4,58	28,56	0,0008	76,16
5,72	28,77	0,0063	76,72
7,13	28,88	-0,0031	77,01
8,57	29,05	-0,0032	77,47
10,07	29,24	-0,0013	77,97
11,33	30,08	-0,0001	80,21
12,48	30,13	-0,0013	80,35

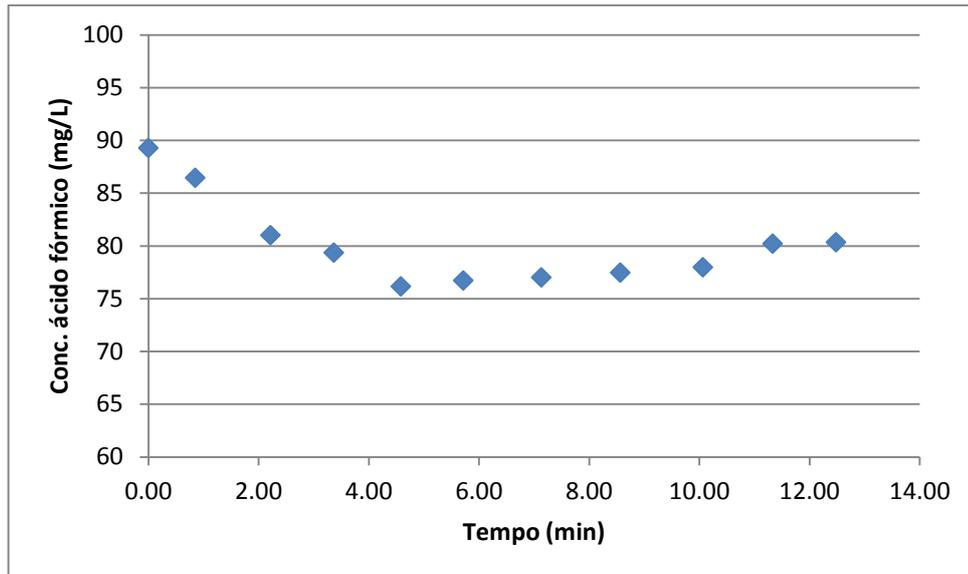


Figura 19 - Variação da concentração do ácido fórmico com o tempo para o experimento M.

Os dados mostram uma leve degradação do ácido fórmico e que todo o ozônio transportado para o líquido foi consumido imediatamente. O fato de não ser encontrado ozônio no líquido que deixa a coluna pode ser devido ao fato de o experimento ser conduzido com pH do líquido maior que 3, levando o ozônio a reagir seguindo a via indireta, sendo portanto degradado.

Além disso, observando as medições de absorvância feitas para o gás, no regime estacionário o resultado obtido para a absorvância na saída da coluna foi de 0,44, mostrando que houve maior consumo de ozônio quando comparado aos experimentos com água.

Com as informações colhidas através do experimento M, é possível determinar os parâmetros para a realização de outros experimentos a fim de estudar a degradação do ácido fórmico e buscar sua otimização.

5.2.2. Avaliação da degradação do ácido fórmico

Como a degradação do ácido fórmico foi baixa no experimento M, a ideia para o próximo experimento foi tentar ajustar as variáveis para garantir que essa degradação aumentasse.

A vazão do efluente foi diminuída para o mínimo executável pelo sistema para garantir um maior tempo de residência do líquido na coluna.

Como mostrado anteriormente, a vazão de gás e a concentração de ozônio são variáveis dependentes e inversamente proporcionais. Então, para aumentar a concentração de ozônio ao máximo alcançável, foi diminuída a vazão de gás ao mínimo controlável pelo sistema.

A concentração inicial de ácido fórmico foi mantida em 100 mg/L para verificar a influência das variáveis manipuladas na degradação do mesmo. Além disso, para garantir que o ozônio reaja com o poluente somente na forma molecular (via direta), o pH da solução foi ajustado utilizando ácido sulfúrico.

Os parâmetros do experimento são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros do experimento N.

Experimento	L (L/min)	G (L/min)	C (mmol/L)	Concentração de ácido fórmico (mg/L)	pH da solução
N	1,2	1,0	0,4	100	2,92

Os resultados são mostrados na Tabela 14 e na Figura 20.

Tabela 14 - Resultados do experimento N.

Tempo (min)	TOC (ppm)	Absorbância no líquido a 254 nm	Concentração de ácido fórmico (mg/L)
0,00	34,40	0,0021	91,73
1,83	30,79	0,0006	82,11
2,97	29,65	0,0001	79,07
4,33	28,87	-0,0006	76,99
5,52	28,22	0,0006	75,25
7,02	27,82	-0,0006	74,19
8,23	28,32	-0,0007	75,52
9,67	28,31	-0,0007	75,49
10,97	28,05	-0,0007	74,80
12,28	28,11	-0,0003	74,96
13,53	28,33	-0,0011	75,55
14,78	28,40	-0,0008	75,73

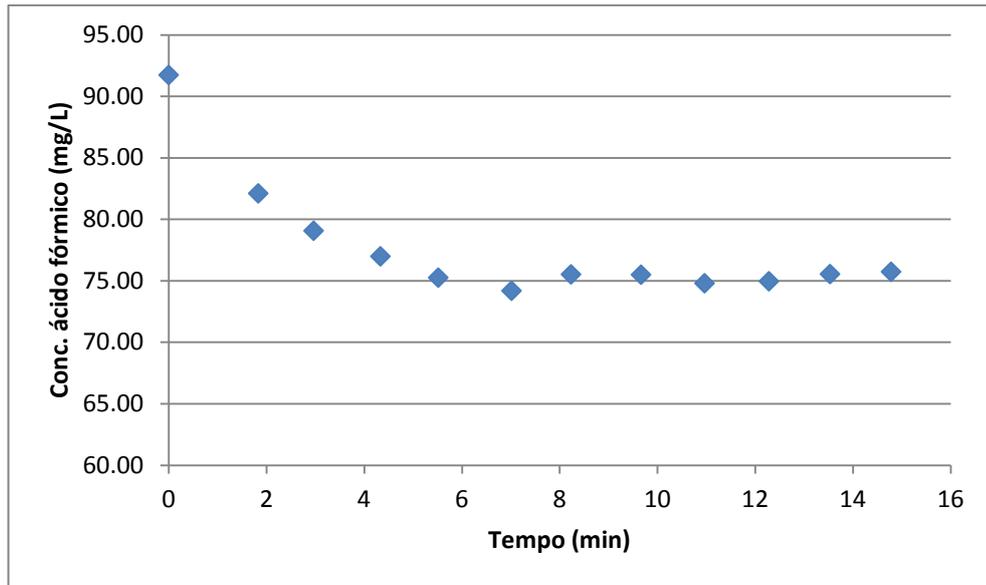


Figura 20 - Variação da concentração do ácido fórmico com o tempo para experimento N.

Os dados mostram novamente que todo o ozônio transportado para o líquido foi consumido imediatamente, porém a taxa de degradação do ácido fórmico ainda foi baixa.

Comparando os dois experimentos realizados (mostrado na Figura 21), é possível observar que a concentração de ácido fórmico apresentou uma ligeira queda. Mas a mineralização do poluente foi ainda somente 17,4% do total inicial.

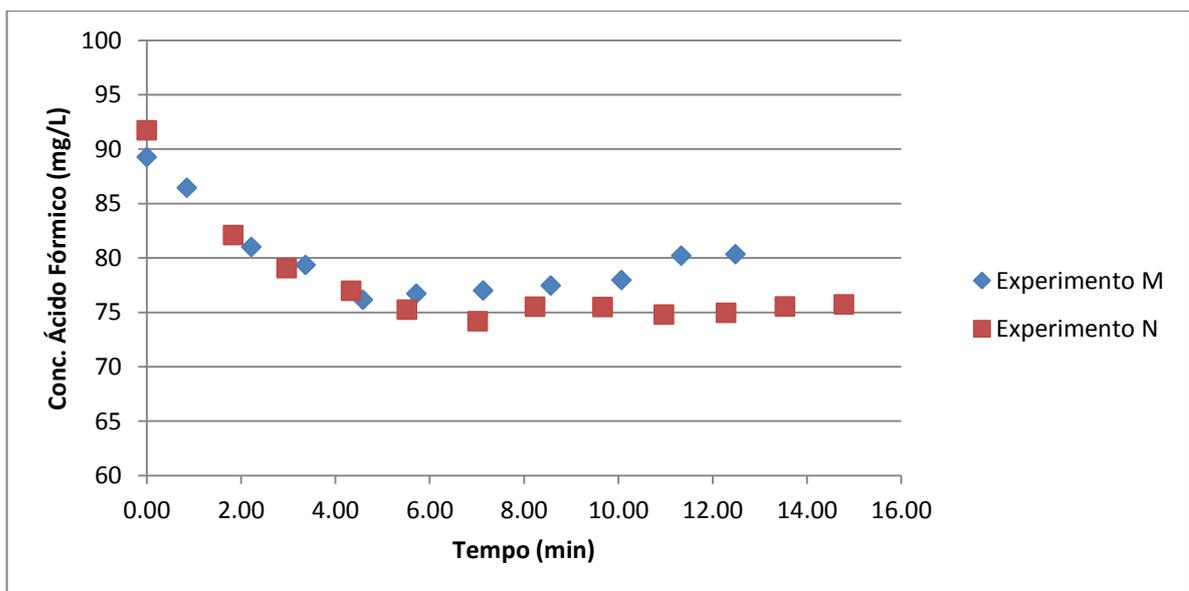


Figura 21 - Comparação entre os experimentos de degradação de ácido fórmico.

As condições de operação para a realização do experimento N representam o limite alcançado pelo sistema utilizado. Para alcançar uma maior degradação do poluente, uma alternativa seria utilizar a recirculação do efluente. No entanto, como o intuito deste trabalho é avaliar essa degradação em regime contínuo, pode-se dizer que, nas condições utilizadas para realizar este trabalho, a utilização de uma coluna em regime contínuo para a degradação de matéria orgânica não apresenta a eficiência necessária para ser considerado um método viável para tratamento de efluentes.

6. Conclusão

Este trabalho teve como principal resultado a obtenção de parâmetros úteis à compreensão de um processo contínuo voltado ao tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos por meio de ozonização.

Os estudos de transporte de massa feitos indicaram uma forte influência da concentração de ozônio na entrada da coluna para uma maior absorção para o líquido. Porém, as vazões de líquido e gás – que também tiveram sua influência estudada – não mostraram efeito significativo, indicando que as faixas de operação utilizadas no trabalho não foram adequadas para realizar um estudo mais confiável.

Com relação à degradação de poluentes, a coluna se mostrou também pouco eficiente operando em regime contínuo, tendo uma remoção de apenas 17,4% da carga orgânica da solução tratada no melhor cenário.

Essa remoção poderia ser aumentada utilizando uma maior concentração de ozônio no gás, mas o sistema utilizado para os experimentos já se encontrava no limite de sua capacidade de geração. Outra alternativa seria usar o sistema com o líquido em recirculação, porém fugiria ao escopo deste trabalho.

De fato existem poucos trabalhos feitos e literatura indicando o uso de tratamento de efluentes por ozonização em regime contínuo (apesar de o método apresentar suas vantagens) e este trabalho apresenta indícios que realmente a utilização deste método pode não ser economicamente viável para ser aplicado em escala industrial.

Seria recomendável refazer os experimentos aumentando a capacidade do sistema com relação às vazões e capacidade de geração de ozônio para obter resultados que possam servir como parâmetros melhores para averiguação da possibilidade de utilização em grande escala.

7. Referências

- [1] Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A.; **Ozonation of Water and Waste Water: A practical Guide to Understanding Ozone and its Application**. Wiley-VCH, 2000.
- [2] Beltrán, F. J.; **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. Lewis Publishers, 2004.
- [3] Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney J. O.; **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th Edition, New York, McGraw-Hill, 2008.
- [4] McCabe, W.; Smith, J.C.; Harriot, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th Edition, McGraw-Hill International Editions, 1993.
- [5] Bennet, C. O.; Myers, J. E.; **Fenômenos de Transporte**. Tradução da 2^a edição, McGraw-Hill, 1978.
- [6] Almeida, E.; Assalin, M. R.; Rosa, M. A.; Durán, N.; **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Quím. Nova vol.27 no.5, São Paulo, Sept./Oct. 2004.
- [7] Assalin, M. R.; Durán, N.; **Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica**. Revista Analytica, Dezembro 2006/Janeiro 2007, Nº26
- [8] Dezotti, M.; **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. E-papers, Rio de Janeiro, 2008.
- [9] Box, G. E. P.; Hunter, J. S.; Hunter, W.G.; **Statistics for Experimenters: Design, Innovation and Discovery**, 2nd Edition, Wiley-Interscience, 2005
- [10]http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono_org%C3%A2nico_total. Acesso em: 2 de dezembro de 2011
- [11]<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/analisadores/toc/ssm-5000a.aspx>. Acesso em: 2 de dezembro de 2011
- [12]http://www.separationprocesses.com/Absorption/GA_Chp04.htm. Acesso em: 14 de novembro de 2011
- [13]<http://www.seas.ucla.edu/stenstro/GasTransfer.pdf>. Acesso em: 21 de novembro de 2011

Anexo A – Gráficos de medições de absorvância dos experimentos

Experimento A:

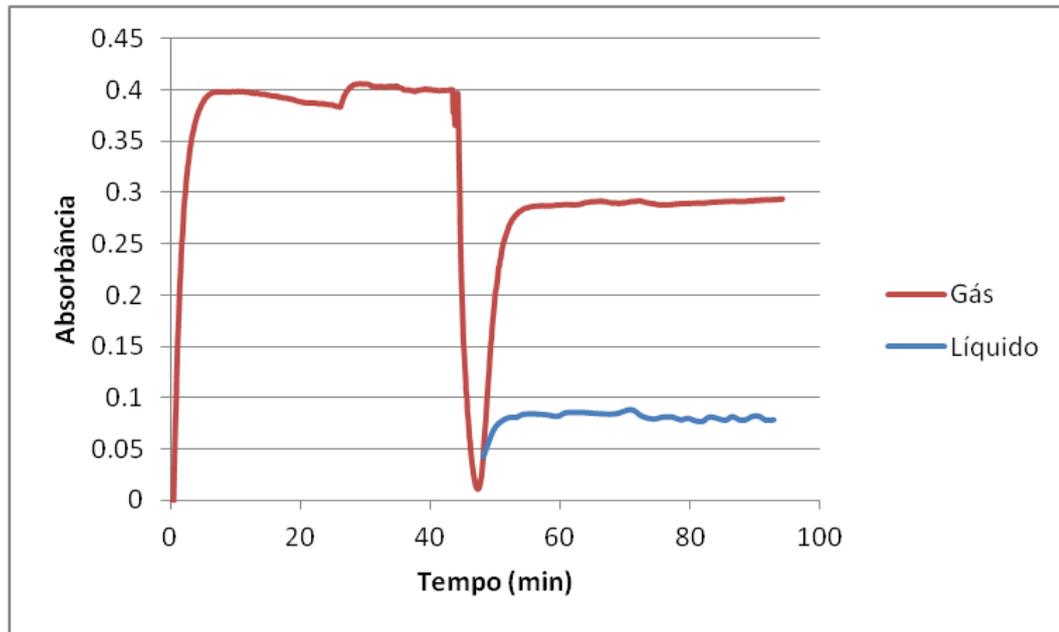


Figura 22 – Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento A.

Experimento B:

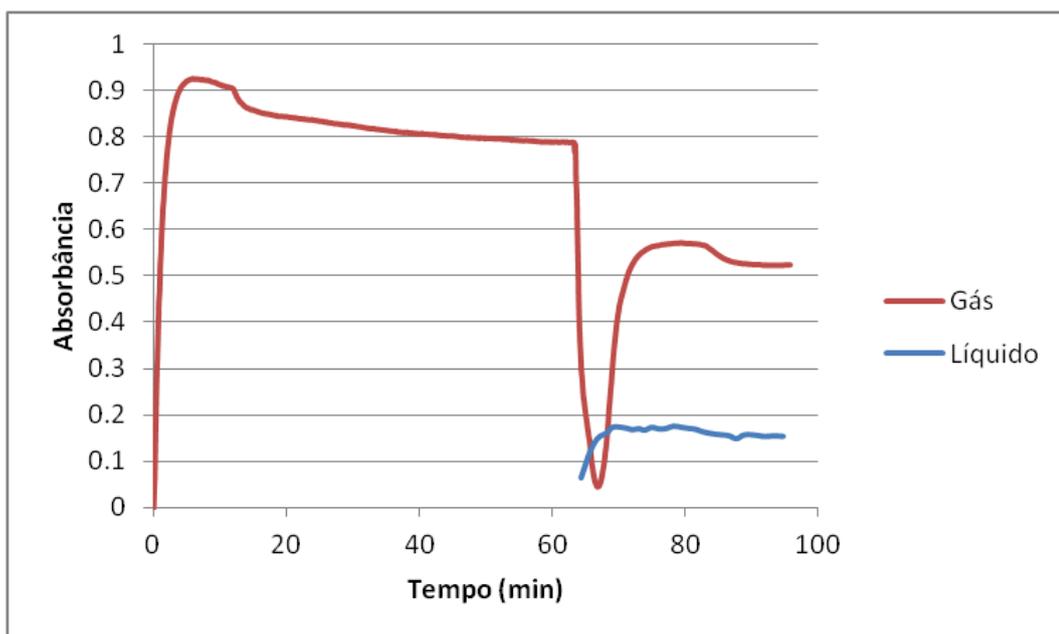


Figura 23 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento B.

Experimento C:

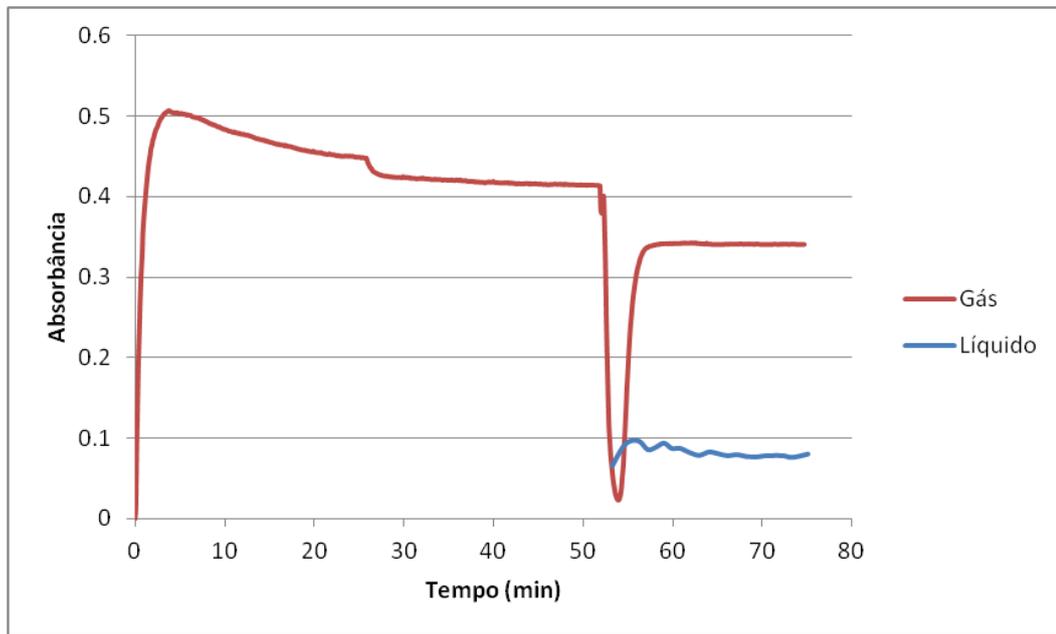


Figura 24 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento C.

Experimento D:

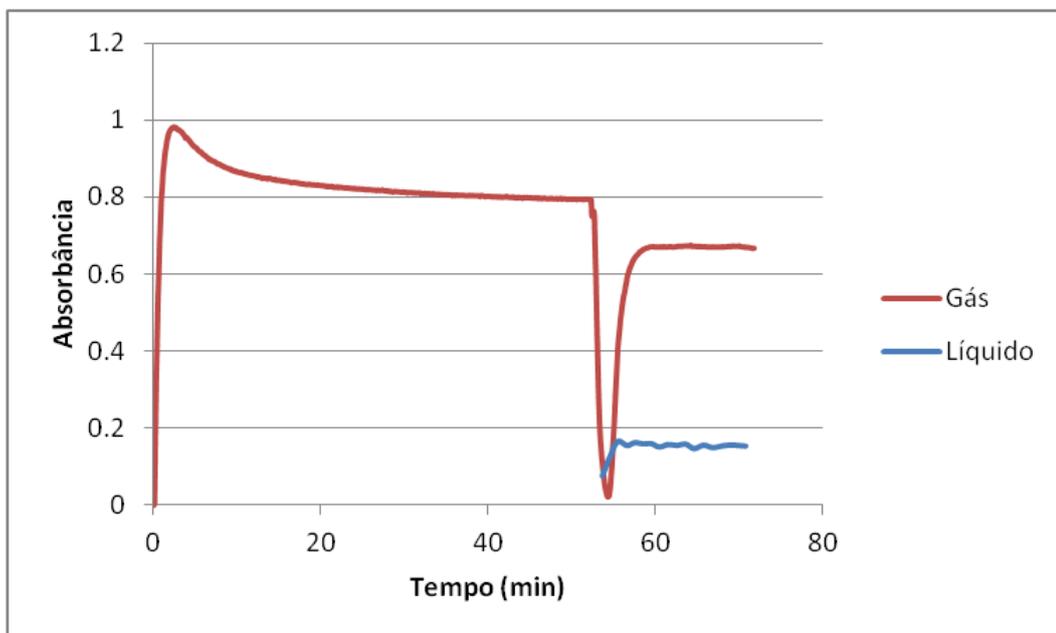


Figura 25 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento D.

Experimento E:

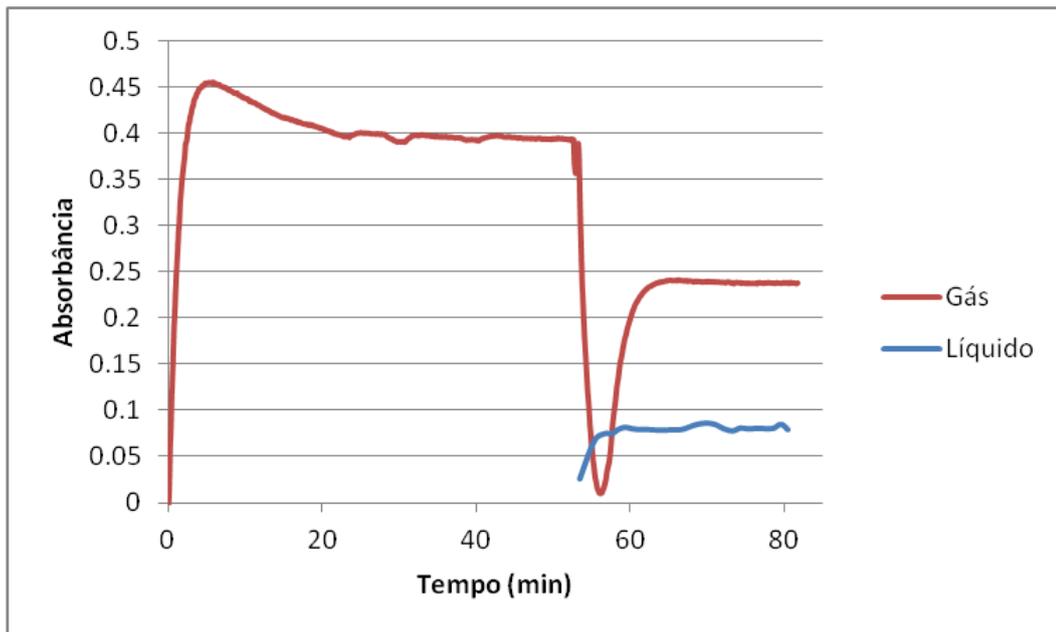


Figura 26 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento E.

Experimento F:

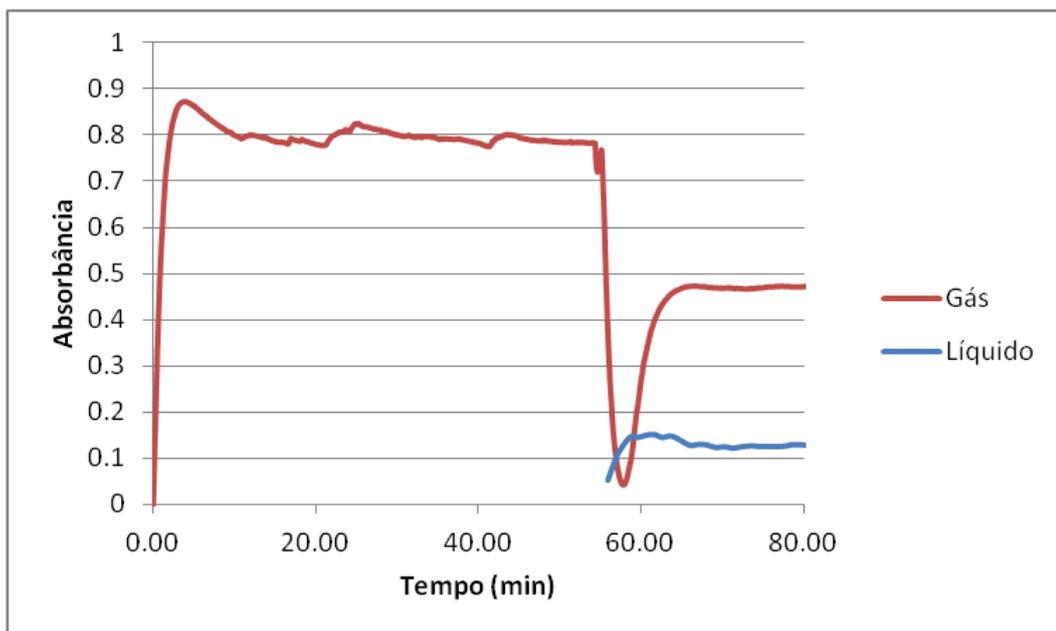


Figura 27 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento F.

Experimento G:

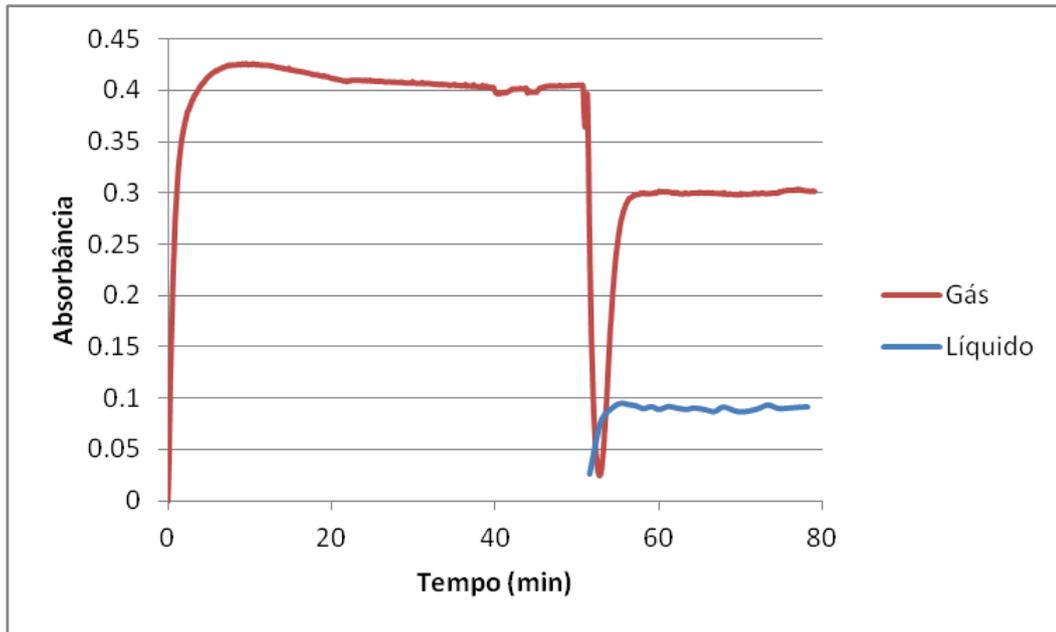


Figura 28 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento G.

Experimento H:

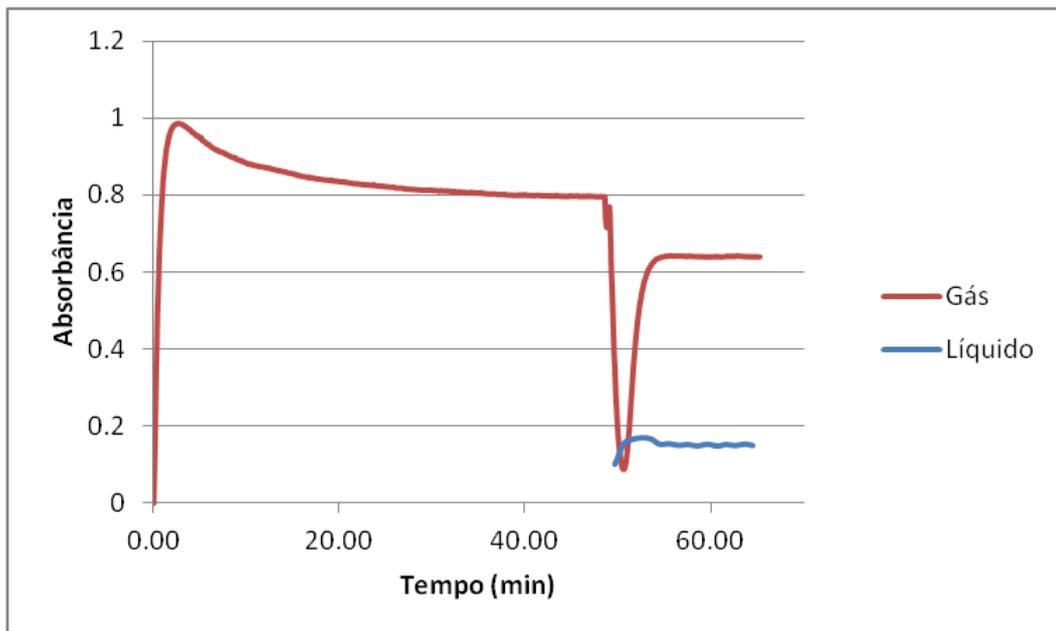


Figura 29 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento H.

Experimento I:

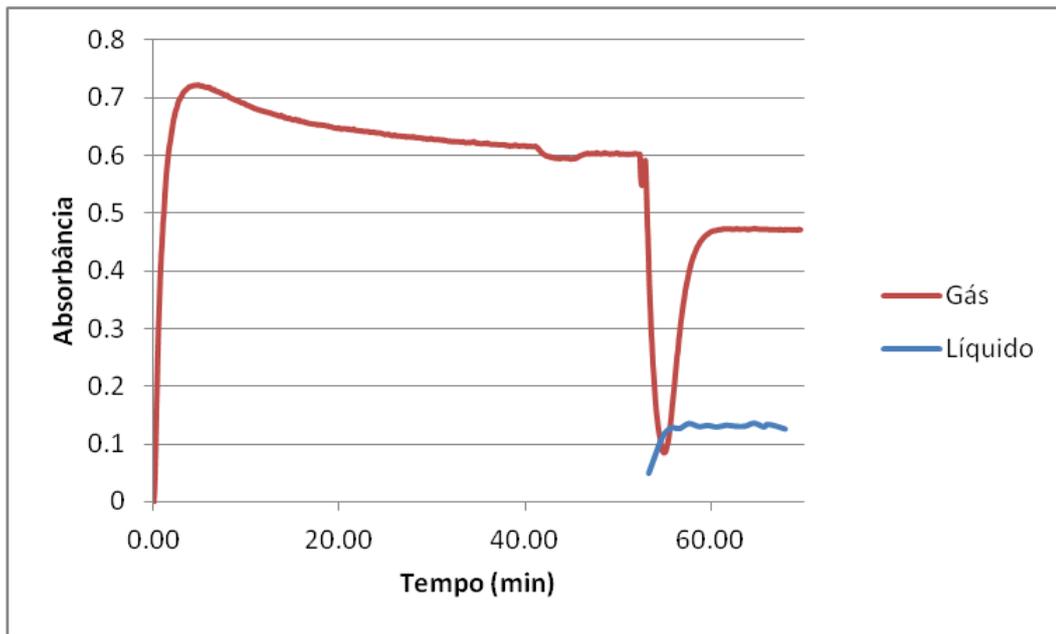


Figura 30 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento I.

Experimento J:

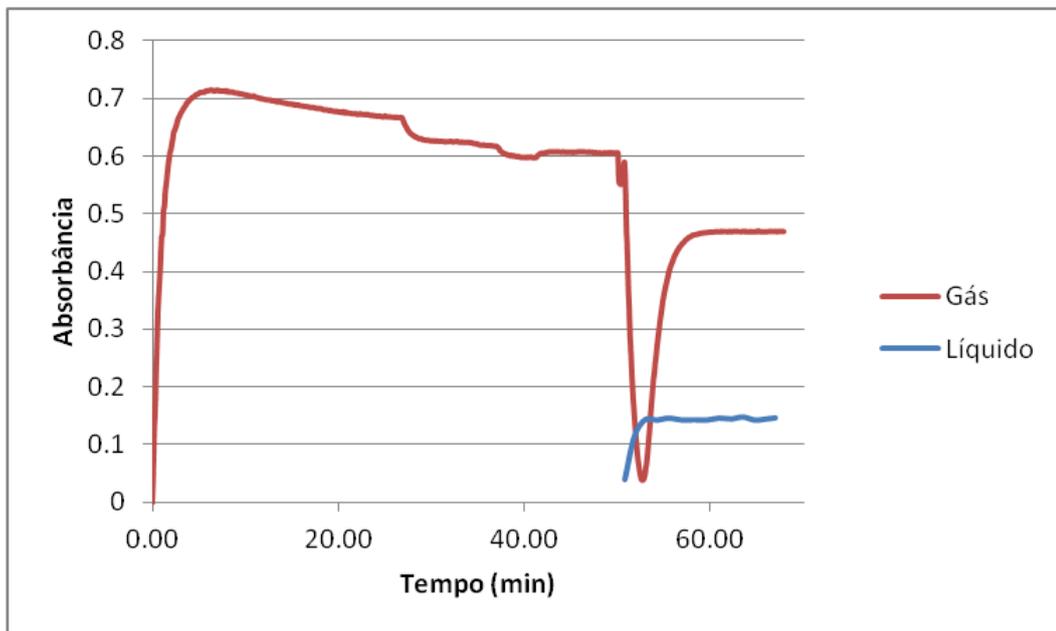


Figura 31 - Gráfico das medidas de absorvância a 254 nm para o experimento J.

Experimento L:

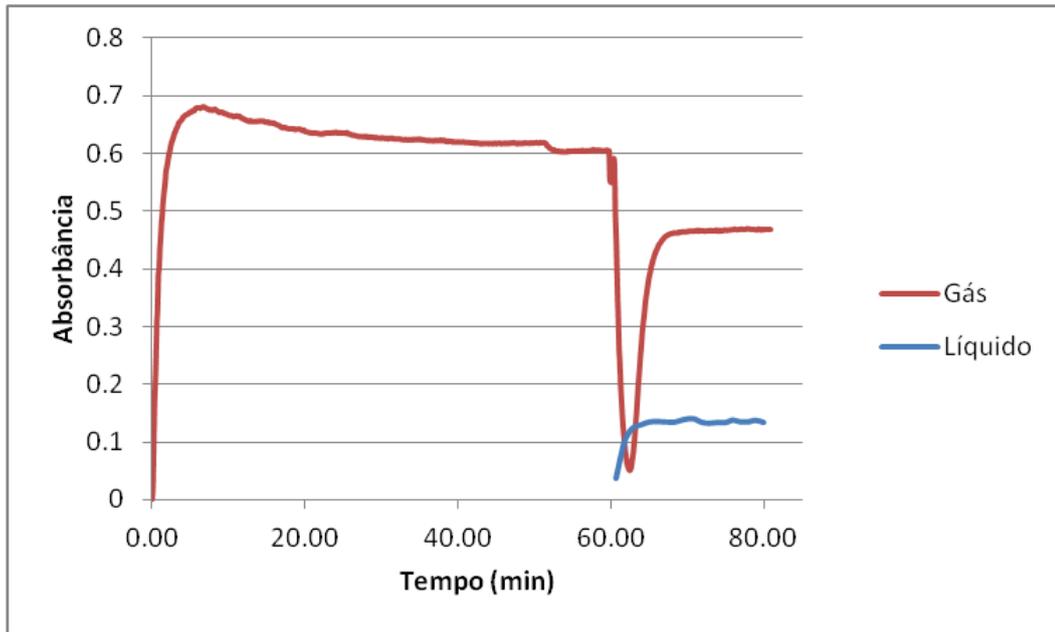


Figura 32 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento L.

Experimento M:

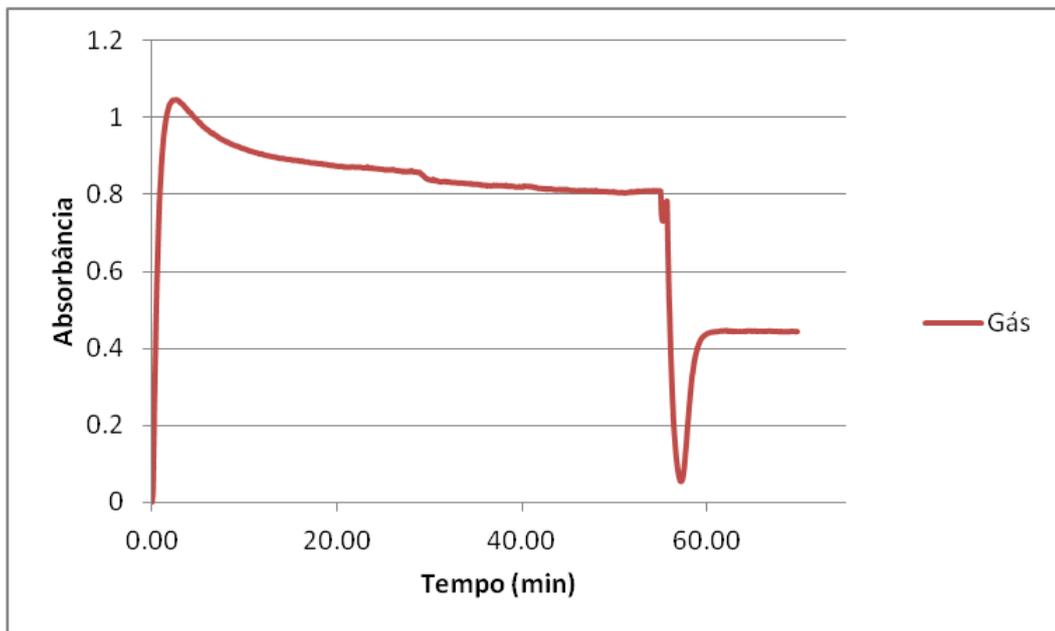


Figura 33 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento M.

Experimento N:

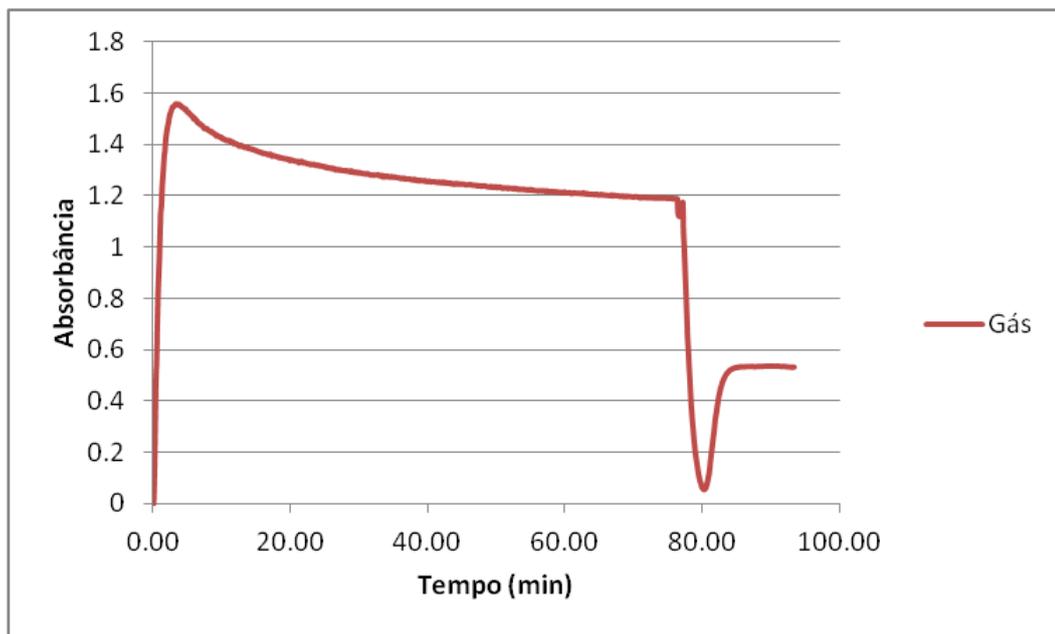


Figura 34 - Gráfico das medidas de absorbância a 254 nm para o experimento N.