



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS

MONTAGEM E DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL DE UMA UNIDADE DE OZONIZAÇÃO

Autora: Vanessa Trevizan Mochi

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Março de 2010

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

Mochi, Vanessa Trevizan
M715m Montagem e desenvolvimento experimental de uma
unidade de ozonização / Vanessa Trevizan Mochi. --
Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Marco Aurélio Cremasco.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Ozonização. 2. Águas residuais. 3. Solubilidade.
4. Transferência de massa. I. Cremasco, Marco Aurélio.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Assembly and experimental development of an ozonation unit

Palavras-chave em Inglês: Ozonation, Wastewater, Solubility, Mass transfer

Área de concentração: Engenharia de Processos

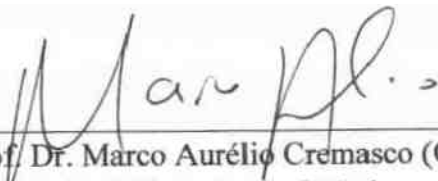
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani, João Inácio Soletti,
Christiane de Arruda Rodrigues, Edson Tomaz

Data da defesa: 12/03/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

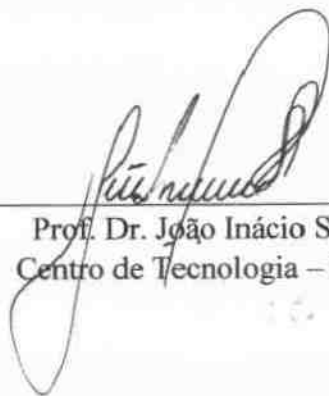
Tese de doutorado defendida por Vanessa Trevizan Mochi e aprovada em 12 de março de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



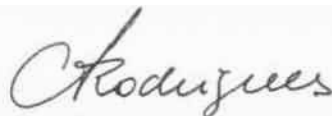
Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco (Orientador)
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP



Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani
Departamento de Engenharia Química – UEM



Prof. Dr. João Inácio Soletti
Centro de Tecnologia – UFAL

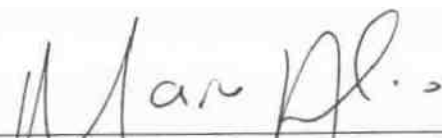


Prof^a. Dr^a. Christiane de Arruda Rodrigues
Faculdade de Engenharia Química – UNIFESP



Prof. Dr. Edson Tomaz
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Química Vanessa Trevizan Mochi e aprovada pela comissão julgadora em 12 de março de 2010.



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco (Orientador)
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria Helena e Emilio, e aos meus avós,
Maria e Domingos, pelos ensinamentos de vida e
amor que me tornaram a pessoa que sou hoje.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, a Nossa Senhora e a São Bento acima de tudo.

Ao professor Dr. Marco Aurélio Cremasco pela orientação ética e profissional.

Aos professores Dr. Edson Tomaz, Dr. Gustavo Paim Valença e Dr. Milton Mori pela colaboração no desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao José Ricardo Pacheco e ao Levi Esmael Madeira pela amizade, pelo apoio e suporte técnico, bem como, pelas discussões, sugestões e oportunidade de aprendizado.

Aos funcionários da FEQ, em especial a Rose, a Silvana e ao Reis, pelo apoio e pelas palavras amigas nos momentos mais delicados.

Aos companheiros do laboratório LPMP, Kiki Pinheiro Melo e Guilherme Castilho por toda atenção e pelos momentos de descontração.

Aos companheiros do laboratório LPQGe, em especial ao Douglas, pelo acolhimento, incentivos e compreensão da minha ausência em alguns momentos.

Às amigas do LOPCA pela amizade, pela troca de experiências, pelo auxílio e por desfrutar de momentos inesquecíveis, com o direito a muita risada e almoços divertidíssimos.

Às zebras, minhas amigas queridas: Alessandra Winter, Erika Koroishi e Regina Maria, pela paciência, apoio e a amizade sincera.

Aos amigos Juliana Belincanta e Rodrigo Garcia (Feijão), que mesmo distantes, sempre tiveram presentes, nem que por um telefonema numa fase complicada.

Ao meu pai, Emilio, à minha mãe, Maria Helena, ao meu vozão, Domingos, e à minha vovozinha Maria, pelo amor, pela educação digna, pautada no respeito ao próximo e na vontade de ser melhor a cada instante; por me ensinarem a lutar pelos meus sonhos; e, acima de tudo, por não me deixarem desistir quando me sentia incapaz diante dos problemas e obstáculos da vida.

Ao meu irmão, Gustavo e à minha irmã, Gisele, pelo incentivo constante, por creditarem em mim e darem força, proporcionando-me alegrias;

Ao meu namorado, Thiago Alves, pelo amor, pela compreensão, pelo afeto e envolvimento caloroso em todas as ocasiões e por me mostrar que existia uma luz no fim do túnel quando parecia que tudo estava perdido.

A família do meu namorado pela atenção, apoio e dedicação.

A Keka, minha cachorrinha, a criaturinha mais amável e fofa, que sempre me faz companhia e me dá uma tremenda força e me traz muita alegria.

A Pulga, minha outra cachorrinha, membro da família há 13 anos, que mostra a todos como as dificuldades da vida podem ser superadas mesmo quando elas parecem insuperáveis.

Ao CNPq pelo apoio financeiro fornecido a este projeto.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma colaboram para realização deste trabalho. Muito Obrigada!

RESUMO

A busca de tecnologias apropriadas para tratamento de água potável ou efluente tem sido direcionada para o desenvolvimento de novos métodos ou aprimoramento de métodos já existentes. Uma técnica que tem se mostrado bastante promissora é a ozonização. Diante desse contexto, a presente Tese de Doutorado visou montar e desenvolver uma unidade experimental de ozonização. Primeiramente, dimensionou-se e montou-se a unidade com o reator semicontínuo para estudo da solubilidade de ozônio em líquidos. Em seguida, determinou-se a solubilidade do ozônio em água destilada a 21°C e pH 7 pelo método convencional (isocrático). Diante dos resultados, optou-se por propor um novo método para determinação da solubilidade do ozônio em água destilada a 21°C e pH 7, denominado método por gradiente em etapas. Com esse método, obteve-se uma única curva com seis degraus, onde cada degrau está relacionado com uma concentração de ozônio na fase gasosa. Para a condição avaliada, o novo método reduziu a quantidade de experimentos de seis para um experimento, quando comparado com o método convencional (isocrático). A redução do número de experimentos resultou numa redução do tempo de 36 % e o método proposto apresentou o mesmo resultado que o método tradicional de determinação de solubilidade de ozônio em líquido. O valor da constante de Henry obtida também foi corroborado pelos valores encontrados na literatura para a solubilidade de ozônio em água a 21 °C e pH 7, o que permitiu concluir que o sistema experimental é robusto e possibilita a obtenção de dados confiáveis. A próxima etapa foi a montagem da unidade de ozonização com a coluna de borbulhamento. Para avaliar esta parte da unidade experimental, investigou-se a ozonização de solução aquosa alcalina. Para tanto, fez-se uso de um planejamento experimental, cujas variáveis analisadas foram: pH inicial da fase líquida; concentração de ozônio na fase gasosa; vazão da corrente gasosa contendo ozônio; e, vazão de recirculação do líquido. Os resultados demonstram que todos os parâmetros operacionais estudados influenciam a concentração de ozônio dissolvido. O aumento da concentração de ozônio na fase gasosa e/ou da vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio proporciona acréscimo significativo na concentração de ozônio dissolvido na solução. Diante dos resultados, concluiu-se que a unidade de ozonização é bem robusta e garante a repetibilidade dos dados.

Palavras-chave: ozônio, solubilidade, coluna de borbulhamento.

ABSTRACT

The search for appropriate technologies for treatment of drinking water or wastewater has been directed to the development of new methods or improvement of existing methods. One promising technique is the ozonation. Due to this consideration, this Doctor Thesis aimed the installation of an experimental unit of ozonation, which was divided into two stages. First, the experimental unit with the semi-batch reactor was designed and installed to study the solubility of ozone in solution. Next, it was determined the solubility of ozone in distilled water at 21oC and pH 7 by the conventional method (isocratic). Then it was decided to propose a new method for determining the solubility of ozone in distilled water at 21oC and pH 7, known as method of gradient steps. With this method, it was obtained a single curve with six steps, where each step is related to a concentration of ozone in the gas phase. For the condition evaluated, the new method reduced the number of experiments from six to one experiment, when compared with the conventional method (isocratic). Reducing the number of experiments resulted in a reducing time of 36% and the proposed method showed the same result as the traditional method of determining the solubility of ozone in liquid. The Henry's constant obtained was also corroborated by the values of ozone solubility in water at 21 °C and pH 7 found in literatures, what allowed concluding that the experimental system is robust and allows for obtaining reliable data. In sequence, the unit experimental with the bubble column was installed and the ozonation process of alkaline solution in the bubble column was studied. Through this, the ozone concentration in liquid phase over time was evaluated and the ozone concentration in liquid phase at steady state was studied by means of experimental design. The influences of the following parameters were studied: ozone concentration in the gas phase; gas flow rate; initial pH of the aqueous solution and recirculation flow rate of the liquid phase. The results show that all the operating parameters studied influence the concentration of dissolved ozone in liquid phase. Increasing the concentration of ozone in the gas phase and / or flow of oxygen-ozone gas mixture gives a significant increase in the concentration of dissolved ozone in solution. Results allowed concluding that the experimental unit of ozonation is very robust and guarantees the data repeatability.

Keywords: ozone, solubility, bubble column.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xi
ABSTRACT	xiii
SUMÁRIO.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DA ARTE.....	5
2.1. O OZÔNIO	5
2.1.1. Características do ozônio	6
2.2. APLICAÇÃO DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES	8
2.3. OUTRAS APLICAÇÕES DO OZÔNIO	9
2.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	10
3. MONTAGEM DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE OZONIZAÇÃO.....	13
3.1. INTRODUÇÃO.....	13
3.2. UNIDADE DE OZONIZAÇÃO.....	17
3.2.1. Concentrador de oxigênio	18
3.2.2. Gerador de ozônio.....	19
3.2.3. Destruidor de ozônio.....	20
3.2.4. Medidor de ozônio dissolvido.....	21
3.2.5. Medidor de frequência da corrente elétrica	24
3.2.6. Reator semicontínuo	24

3.2.6.1. <i>Desenvolvimento da unidade para estudo da solubilidade de ozônio em líquidos</i>	25
3.2.7. Coluna de borbulhamento.....	29
3.2.7.1. <i>Desenvolvimento da configuração experimental com a coluna de borbulhamento</i>	31
3.3. CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO	35
3.3.1. Configuração do sistema utilizado na calibração do gerador de ozônio.....	37
3.3.2. Procedimento experimental utilizado na calibração do gerador de ozônio...	38
3.3.3. Resultados dos experimentos de calibração do gerador de ozônio.....	40
3.4. DETERMINAÇÃO DA PERDA DE OZÔNIO NAS LINHAS DE FLUXO DA CORRENTE GASOSA.....	49
3.4.1. Configuração experimental utilizada no estudo da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa	51
3.4.2. Procedimento experimental utilizado na determinação da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa	53
3.4.3. Resultados dos experimentos de determinação da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa.....	53
3.5. CONCLUSÕES.....	57
3.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58
4. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE OZÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS.....	61
4.1. INTRODUÇÃO.....	61
4.1.1. Formas de expressar a solubilidade de gases	63
4.1.2. Métodos para determinação da solubilidade de gases em líquidos.....	66
4.1.3. Solubilidade de ozônio em líquidos	67
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.2.1. Configuração da unidade experimental	74
4.2.2. Metodologia experimental	75
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76

4.3.1. Resultados obtidos por meio do método convencional.....	76
4.3.2. Resultados obtidos por meio do método proposto.....	81
4.4.CONCLUSÕES.....	85
4.5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
5. OZONIZAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA ALCALINA EM COLUNA DE BORBULHAMENTO.....	91
5.1.INTRODUÇÃO.....	91
5.1.1. Absorção de gases em líquidos	94
5.1.2. A concentração de ozônio na fase líquida no decorrer da ozonização...	97
5.2.MATERIAIS E MÉTODOS	97
5.2.1. Metodologia experimental	98
5.3.RESULTADOS E DISCUSSÕES	99
5.4.CONCLUSÕES.....	112
5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
6. CONCLUSÕES & SUGESTÕES	117
6.1.CONCLUSÕES.....	117
6.2.SUGESTÕES.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estruturas ressonantes da molécula de ozônio	7
Figura 2.2: Tolerância do ser humano ao ozônio	8
Figura 3.1: Concentrador de oxigênio: (1) filtro de ar; (2) compressor de ar; (3) válvula fechada; (4) válvula aberta; (5) coluna de adsorção 1; (6) coluna de adsorção 2.	18
Figura 3.2: Gerador de ozônio: (1) entrada de oxigênio no gerador de ozônio; (2) inversor de frequência da corrente elétrica; (3) controlador da frequência da corrente elétrica; (4) indutor da corrente elétrica; (5) transformador da corrente elétrica; (6) célula geradora de ozônio; (7) ponto de aterramento; (8) ventilador; (9) saída da mistura gasosa contendo o ozônio gerado; (10) entrada da água de refrigeração; (11) saída de água de refrigeração da célula.....	19
Figura 3.3: Célula geradora de ozônio.	20
Figura 3.4: Destruidor de ozônio residual.....	21
Figura 3.5: Medidor de ozônio dissolvido.	22
Figura 3.6: Osciloscópio.	24
Figura 3.7: Reator semicontínuo: (1) entrada de água para controle de temperatura da solução; (2) saída de água para retornar ao banho termostático; (3) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (4) placa porosa; (5) coletor de amostra; (6) saída da corrente gasosa; (7) retorno de líquido amostrado; (8) desgaseificador.....	25
Figura 3.8: Configuração da unidade experimental com o reator semicontínuo: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio com controlador da frequência da corrente elétrica; (3) banho termostático; (4) reservatório de oxigênio concentrado 90-95 %, (5) reator semicontínuo; (6) desgaseificador; (7) bomba centrífuga para recirculação do líquido amostrado; (8) medidor de ozônio dissolvido; (9) destruidor de ozônio, instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.	26
Figura 3.9: Configuração da unidade para estudo da solubilidade do ozônio.	29
Figura 3.10: Coluna de borbulhamento: (1) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (2) difusor poroso; (3) saída do líquido da recirculação; (4) bomba centrífuga; (5) ponto de amostragem; (6) desgaseificador; (7) retorno do líquido amostrado; (8) retorno do líquido da recirculação; (9) entrada do gás do desgaseificador; (12) saída da corrente gasosa total.	30

- Figura 3.11:** Difusor de bolhas instalado no interior da coluna de borbulhamento. 30
- Figura 3.12:** Configuração inicial da unidade de ozonização: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) reservatório de oxigênio; (4) coluna de borbulhamento; (5) bomba peristáltica; (6) recipiente para coleta de líquido amostrado; (7) medidor de ozônio dissolvido; (8) destruidor de ozônio instalado fora do laboratório, em ambiente aberto. 32
- Figura 3.13:** Modificações feitas no projeto inicial da unidade de ozonização: (1) desgaseificador; (2) rotâmetro para medir a vazão do líquido amostrado; (3) bomba centrífuga; (4) trompa de vácuo. 33
- Figura 3.14:** Coluna de borbulhamento: (1) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (2) difusor poroso; (3) saída do líquido da recirculação; (4) bomba centrífuga; (5) ponto de amostragem; (6) desgaseificador; (7) retorno do líquido amostrado; (8) retorno do líquido da recirculação; (9) entrada do gás do desgaseificador; (12) saída da corrente gasosa total. 34
- Figura 3.15:** Configuração final da unidade de ozonização com a coluna de borbulhamento. 35
- Figura 3.16:** Configuração experimental utilizada na calibração do gerador de ozônio: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) frascos lavadores de gás em série para coletar ozônio (amostragem); (4) Destruidor de ozônio instalado do lado de fora do laboratório, em ambiente aberto. 37
- Figura 3.17:** Tensão em função da frequência da corrente elétrica no gerador de ozônio. 41
- Figura 3.18:** Gráfico de Pareto dos efeitos estimados de cada parâmetro do modelo para as respostas: (a) produtividade de ozônio, Y_1 ; (b) concentração de ozônio na fase gasosa, Y_2 44
- Figura 3.19:** Valores previstos pelo modelo codificado *versus* dados experimentais para as respostas: (a) produtividade de ozônio, Y_1 ; (b) concentração de ozônio na fase gasosa, Y_2 46
- Figura 3.20:** Valores previstos pelo modelo não-codificado *versus* valores previstos pelo modelo codificado para as respostas: (a) produtividade de ozônio, Y_1 ; (b) concentração de ozônio na fase gasosa, Y_2 47
- Figura 3.21:** Curva de contorno para a produtividade de ozônio em função da vazão da corrente gasosa rica em oxigênio e da frequência da corrente elétrica. 48
- Figura 3.22:** Curva de contorno para a concentração de ozônio na fase gasosa em função da vazão da corrente gasosa rica em oxigênio e da frequência da corrente elétrica. 49
- Figura 3.23:** Configuração experimental utilizada na determinação da perda de ozônio em linhas de fluxo da corrente gasosa: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) tubulação de PVC flexível ou borracha de silicone;

(4) frascos lavadores de gás em série para coletar ozônio (ponto de amostragem); (5) destruidor de ozônio instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.....	52
Figura 3.24: Perda de ozônio em função da vazão volumétrica da corrente gasosa.....	54
Figura 3.25: Perda de ozônio em função da concentração de ozônio na saída do gerador.....	56
Figura 4.1: Absorção e decomposição de ozônio em água destilada em dois níveis de uma coluna de borbulhamento.....	70
Figura 4.2: Esquema de exemplos de gradientes em etapas da concentração do eluente.....	72
Figura 4.3: Cromatogramas de uma mistura de 8 componentes composta por (1) DA; (2) HPG; (3) 5HY; (4) VMA; (5) DOPAC; (6) HTOH; (7) HIIA; e, (8) HVA. Eles foram analisados utilizando o eluente modificado com acetonitrila sob (i.A) condição isocrática $\phi = 0,14$; (i.B) um gradiente de 2 etapas de $\phi_1 = 0,1$ e $\phi_2 = 0,2$; (ii.A) condição isocrática de $\phi = 0,05$; e, um gradiente de 3 etapas de $\phi_1 = 0,00$, $\phi_2 = 0,05$ e $\phi_3 = 0,1$. Sabe-se que ϕ equivale a quantidade de acetonitrila no eluente.	73
Figura 4.4: Separação de uma mistura de di-n-alkil ftalato (C_1 - C_8) com vazões constante de eluente de (a) 2 mL/min e (b) 6 mL/min e (c) com o gradiente de vazão do eluente, representado pela linha pontilhada; o eluente utilizado foi a mistura água-acetonitrila (30:70 % vol); o volume de amostra foi de 10 μ L; e detecção UV a 254 nm.	74
Figura 4.5: Concentração de ozônio por tempo, obtida de forma isocrática, para diferentes concentrações de ozônio na fase gasosa: (a) 21 mg/L; (b) 24 mg/L; (c) 27 mg/L; (d) 30 mg/L; (e) 33 mg/L; e, (f) 36 mg/L.....	77
Figura 4.6: Concentração de saturação de ozônio na água pura, pelo método convencional (isocrático), em função da concentração do ozônio na fase gasosa.	78
Figura 4.7: Concentração de ozônio na água em função do tempo, obtida por gradiente e etapas para as concentrações de ozônio na fase gasosa: (a) 21 mg/L; (b) 24 mg/L; (c) 27 mg/L; (d) 30 mg/L; (e) 33 mg/L; e, (f) 36 mg/L. .	81
Figura 4.8: Concentração de saturação de ozônio na água pura, pelo método por gradiente em etapas, em função da concentração do ozônio na fase gasosa.....	83
Figura 5.1: Modelo clássico da teoria do duplo filme.	95
Figura 5.2: Curva típica de concentração de ozônio na fase líquida durante o borbulhamento de ozônio na solução aquosa e após encerrar o borbulhamento.....	97

- Figura 5.3:** Concentração de ozônio na fase líquida no decorrer do tempo durante a ozonização da água destilada, a 21 °C e pH 7,0, tanto na coluna de borbulhamento como no reator semicontínuo, para as seguintes concentrações de ozônio na fase gasosa: 21 e 36 mg/L. **100**
- Figura 5.4:** Concentração de ozônio na fase líquida durante 120 min, obtidos nos experimentos de 1 a 16. **103**
- Figura 5.5:** Concentração de ozônio dissolvido ao longo do tempo nos experimentos de 17 a 28. **104**

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do ozônio.....	7
Tabela 2.2: Potencial de oxidação de alguns compostos oxidantes.	8
Tabela 2.3: Algumas aplicações “não-clássicas” do ozônio.....	10
Tabela 3.1: Reações de síntese de ozônio.	14
Tabela 3.2: Códigos e valores originais das variáveis utilizadas no DCCR.....	40
Tabela 3.3: Condições experimentais e respostas.	42
Tabela 3.4: ANOVA para o modelo da resposta produtividade de ozônio (Y_1).	45
Tabela 3.5: ANOVA para o modelo da resposta concentração de ozônio na fase gasosa (Y_2).	45
Tabela 3.6: Características dos tubos de PVC flexível e de borracha de silicone.....	51
Tabela 3.7: Quantidade de ozônio na saída do gerador e no ponto de coleta: influência da vazão volumétrica da mistura gasosa.	54
Tabela 3.8: Quantidade de ozônio na saída do gerador e no ponto de coleta: influência da concentração de ozônio na corrente gasosa.	55
Tabela 4.1: Equações para prever a solubilidade de ozônio em água propostas por diversos autores.	68
Tabela 4.2: A constante da lei de Henry em função da temperatura para o ozônio em água.....	69
Tabela 4.3: Solubilidade de ozônio em água a 21 °C e pH 7 calculada por meio das equações ou dados propostos por diversos autores.	78
Tabela 4.4: Desvios relativos entre os valores de solubilidade encontrados na literatura e aquele obtido experimentalmente pelo método convencional.....	80
Tabela 4.5: Desvio das concentrações de saturação de ozônio na fase líquida, obtidas por meio do gradiente em etapas, em relação às obtidas pelo modo isocrático.	82
Tabela 4.6: Desvios relativos entre os valores de solubilidade encontrados na literatura e aquele obtido experimentalmente pelo método por gradiente em etapas.	85
Tabela 5.1: Códigos e valores originais das variáveis utilizadas no DCCR.	101

Tabela 5.2: Ordem de realização dos ensaios e a combinação dos níveis codificados utilizados em cada ensaio experimental.	102
Tabela 5.3: Respostas obtidas experimentalmente.	108
Tabela 5.4: Coeficientes de regressão para a resposta: concentração de ozônio na fase aquosa no estado estacionário, Y_1	109
Tabela 5.5: Coeficientes de regressão para a resposta: pH da solução quando a concentração de ozônio na fase líquida atinge o estado estacionário, Y_2	110
Tabela 5.6: ANOVA para o modelo de segunda ordem da resposta concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, Y_1 , ajustado aos dados experimentais do gerador de ozônio.....	111
Tabela 5.7: ANOVA para o modelo de segunda ordem da resposta pH da solução aquosa no estado estacionário, Y_2 , ajustado aos dados experimentais do gerador de ozônio.	111

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

No início da década de 1960 não se imaginava que os problemas de gestão ambiental fossem despertar no Brasil, como despertam hoje, o interesse público e a preocupação por parte de profissionais de diversas formações. Na área urbana, a ênfase estava no saneamento básico – abastecimento de água potável, drenagem urbana, sistema de esgotos sanitários, eventuais sistemas de tratamento de esgotos domésticos no nível primário e lixo doméstico. Com o passar dos anos, a gestão ambiental foi experimentando sofisticções, uma vez que os problemas de saúde pública e de poluição das águas, do ar e do solo foram se tornando mais complexos, exigindo cada vez mais especialistas e generalistas no exercício de análise e síntese para sua solução (PHILLIPI JR *et al.*, 2004).

A gestão ambiental voltada para os recursos hídricos envolve duas dimensões significativas, uma referente à quantidade de água e outra relacionada à sua qualidade. A gestão dos recursos hídricos englobando uso da água para fins potáveis e processos industriais, tornou-se de vital importância e ganhou visibilidade maior na década de 1990. Prover água e esgoto tratados é o desafio de todos os países em desenvolvimento (PHILLIPI JR *et al.*, 2004). De acordo com o relatório do desenvolvimento humano 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 milhões de crianças/ano no mundo (WATKINS *et al.*, 2006).

Com o desenvolvimento econômico e industrial crescente dos países emergentes e com a escassez de água, a necessidade de se tratar a água com qualidade tem se tornado a prioridade para os governos. Considerando-se que a atividade industrial aumenta conjuntamente com o desenvolvimento econômico, o tratamento dos efluentes gerados pela atividade industrial, de forma que o descarte para o meio ambiente atenda a legislação vigente, passou a ser obrigatório (PHILLIPI JR *et al.*, 2004). No Brasil a portaria que regula a qualidade e os parâmetros da água de abastecimento é a portaria 518 da ANVISA de 2004 e no caso dos efluentes a resolução 357 do CONAMA de 2005. Em 2007, foi criada a Lei nº 11.445, do Saneamento Básico, que estabelece as diretrizes nacionais para o

saneamento básico visando à saúde, à qualidade de vida e à inclusão social. Uma exigência da Lei foi a criação do Plano de Saneamento Básico (PLANSAB), que tem como princípio a universalização do saneamento em todo o território nacional, a integração das políticas e a melhoria dos serviços de saneamento. A Lei também estabelece que até 31 de dezembro de 2010 todos os municípios estejam regulados e isso envolve saneamento básico (esgoto e água), resíduos (sólidos, líquidos e gasosos), destino do óleo, drenagem e manejo de águas pluviais (COSTA, 2009).

Além do atendimento da legislação vigente, surge uma nova preocupação referente à detecção e eliminação dos compostos orgânicos persistentes existentes nas fontes de água potável ou de água de reuso proveniente das estações de esgoto. Esses compostos orgânicos são, por exemplo, drogas farmacêuticas e efluentes de indústrias das mesmas, que possuem moléculas estáveis de difícil degradação, e desreguladores endócrinos, que afetam o sistema hormonal e, conseqüentemente, prejudicam a saúde dos seres humanos e animais.

No Brasil, tanto as estações de tratamento de água (ETA's), como as estações de tratamento de esgoto (ETE's), possuem em seus fluxos de tratamento uma etapa de pré-oxidação e desinfecção. Em ambos os processos de pré-oxidação e desinfecção final tanto para tratamento de água como de esgoto o cloro é o agente químico mais usado. O grande problema enfrentado com o uso de cloro é a formação de subprodutos de oxidação e desinfecção.

O ozônio, dentre os oxidantes conhecidos, presta fundamental papel no tratamento de água e efluentes. O principal interesse no uso deste agente se dá porque, além de ser um poderoso oxidante químico em relação aos oxidantes existentes, promove baixa formação de subprodutos de oxidação.

O ozônio possui várias aplicações entre elas o tratamento de água potável, de efluentes e de água para indústria (alimentícia, farmacêutica, etc). Suas principais vantagens são: alto poder oxidante e geração de baixa quantidade de subprodutos de oxidação e desinfecção (MONTALVÃO e JUNQUEIRA, 2008). O ozônio molecular combinado com outros oxidantes ou processos, tais como, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, e até ozonização em pH alto pode gerar o radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, que é ainda mais reativo do que o próprio ozônio (MELO *et al.*, 2009).

Diante desse contexto, o objetivo geral da presente Tese de Doutorado foi desenvolver uma unidade experimental de ozonização, na qual fosse possível estudar todos os parâmetros envolvidos no processo de ozonização. Para isso, as seguintes etapas foram cumpridas: dimensionamento e montagem da unidade com o reator semicontínuo para estudo da solubilidade de ozônio em líquidos; desenvolvimento da unidade com a coluna de borbulhamento a partir da adaptação de um projeto inicial; realização de experimentos para determinar a solubilidade de ozônio em água no reator semicontínuo; e, realização de experimentos para estudar a ozonização de soluções aquosas alcalinas na coluna de borbulhamento.

Para facilitar a compreensão e expor a motivação deste trabalho, no Capítulo 2 constará uma revisão bibliográfica geral do assunto, incluindo informações sobre o ozônio, suas aplicações e o estado da arte.

Na sequência, no Capítulo 3, será apresentado, em detalhes, cada elemento instalado na unidade de ozonização e todas as etapas envolvidas na montagem da unidade desenvolvida. Em cada etapa da montagem, foram utilizados equipamentos especificamente projetados para a unidade experimental, como um desgaseificador de líquido amostrado. Neste capítulo ainda será apresentada a descrição completa da calibração do gerador de ozônio por meio da metodologia da superfície de reposta e um estudo paralelo de quantificação da perda de ozônio nas linhas de fluxos da corrente gasosa, o qual foi motivado devido à detecção de tais perdas durante a calibração do gerador de ozônio.

Em seguida, os procedimentos experimentais realizados na unidade de ozonização, bem como os resultados obtidos, serão discutidos nos Capítulos 4 e 5. O Capítulo 4 trará a descrição de um novo método, denominado método por gradiente em etapas, para determinar a solubilidade de ozônio em solução aquosa e os resultados obtidos na aplicação do mesmo para a determinação da solubilidade de ozônio em água a 21 °C e pH 7. Este capítulo, também, apresentará a comparação do valor de solubilidade obtido por meio do novo método proposto com o obtido, nas mesmas condições, por meio do método usualmente utilizado, que é feito em batelada (isocrático). A comprovação do valor obtido pelo método proposto será feita por meio dos dados já existentes na literatura. No Capítulo 5, será exposto o estudo da ozonização de solução aquosa alcalina em coluna de borbulhamento por meio de um planejamento experimental.

Por fim, o Capítulo 7 fará menção às conclusões gerais desse trabalho, bem como às sugestões para trabalhos futuros.

1.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COSTA, M. (Ed.) Pelas águas do Paraíba. **Informativo do Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul – CEIVAP**, n° 20, ano 10, 2009. 12 p.

MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, vol. 32, n° 1, p. 188-197, 2009.

MONTALVÃO, A. F. F.; JUNQUEIRA, N. N. F. Aplicação de ozônio na desinfecção do efluente de uma indústria automobilística. **Revista de Ciência e Tecnologia**, vol. 8, n° 1, 2008.

PHILLIPPI JR, A.; BRUNA, G. C.; ROMERO, M. A. **Curso de Gestão Ambiental**, São Paulo: Ed. Manole, 2004. 1050 p.

WATKINS, K.; CARVAJAL, L., COPPARD, D.; FUENTES, R.; GHOSH, A.; GIAMBERARDINI, C.; JOHANSSON, C.; SECK, P.; UGAZ, C.; YAQUB, S. A água para lá da escassez: poder, pobreza e a crise mundial da água. **Relatório do Desenvolvimento Humano 2006**. New York: Communications Development Incorporated, Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento; 2006. 24 p.

CAPÍTULO 2

ESTADO DA ARTE

A limitação de reservas de água doce no planeta, o crescente aumento pela demanda de água para consumo humano e as restrições que vêm sendo impostas em relação à liberação de efluentes para o meio ambiente impulsionam a adoção de estratégias que visem maximizar a utilização dos recursos hídricos e minimizar os impactos negativos causados pelos efluentes descartados. A técnica de reuso de água é uma alternativa contra os problemas causados pelos efluentes ao meio ambiente. Uma vez poluída, a água pode ser recuperada e reusada para fins benéficos. A característica do efluente utilizado e o objeto específico do reuso, estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e os custos de capital, operação e manutenção associados. O uso de tecnologias apropriadas no tratamento de efluentes se constitui hoje, em conjunção com a melhoria da eficiência do uso e o controle da demanda, na estratégia básica para a solução do problema da falta universal de água. Assim, a busca de novas tecnologias tem sido direcionada para o desenvolvimento ou aprimoramento de métodos de tratamento de águas residuais. Uma técnica que se mostra bastante promissora é a ozonização.

2.1. O OZÔNIO

Christian Friedrich Schönbein, em 1840, constatou um odor característico e irritante durante experimentos de eletrólises e descargas elétricas. O químico notou que se tratava de uma nova substância e a nomeou “ozônio”, derivada da palavra grega *Ozein*, que significa odor. Em 1857, Werner von Siemens desenvolveu o primeiro gerador de ozônio. No entanto, a fórmula química do ozônio só foi determinada em 1865 por Jacques Louis Soret (RUBIN, 2001).

Em 1886, experimentos apontaram para o bom desempenho do ozônio na desinfecção de água. A primeira estação de tratamento de água que utilizou ozônio para desinfecção foi construída em 1893 em Oudshoorn, na Holanda. Alguns anos depois, em 1906, foi instalada a segunda estação de tratamento de água que utilizava ozônio em Nice, na França. Até 1914, o número de estações de tratamento de água com aplicação de ozônio

para desinfecção cresceu significativamente e na Europa já havia pelo menos quarenta e nove instalações. No entanto, o uso da tecnologia com ozônio caiu consideravelmente no período da Primeira Guerra Mundial, quando pesquisas relacionadas a gases venenosos levaram a descoberta do cloro, que do ponto de vista econômico era mais vantajoso. Mesmo assim, algumas instalações de tratamento de água que faziam uso de ozônio continuaram sendo inauguradas, principalmente na Europa, e, em 1936, já havia aproximadamente cem instalações na França e cento e quarenta no mundo. Em meados de 1960, um considerável número de estudos focando a aplicação do ozônio em estações de tratamento de esgoto começou a ser realizado (LANGLAIS *et al.*, 1991).

Por volta de 1975, descobriu-se que compostos organoclorados, subprodutos das reações do cloro com matéria orgânica, são cancerígenos e conseqüentemente, o cloro passou a ter a sua aplicação cada vez mais limitada. Os organoclorados são produzidos, geralmente, na fase de pré-oxidação da água bruta com cloro antes do processo físico-químico do tratamento de água. (LANGLAIS *et al.*, 1991). Mesmo diante desse contexto, o cloro ainda é mais utilizado que o ozônio, uma vez que os custos de implantação e manutenção de uma unidade de ozonização ainda são muito altos se comparados as de cloro. Desta forma, mesmo o ozônio sendo uma das principais alternativas na substituição do cloro, é necessário estudos para aprimorar as técnicas de aplicação do ozônio e os sistemas de geração de ozônio.

2.1.1. Características do Ozônio

O ozônio (O_3) caracteriza-se por ser um gás instável, incolor nas condições atmosféricas, com odor característico que mesmo em concentrações muito baixas, aproximadamente de 0,02 à 0,05 ppm, pode ser detectado. A molécula de ozônio é uma forma alotrópica do oxigênio, que no seu estado fundamental, apresenta um ângulo obtuso de $116^\circ 45'$ e duas ligações oxigênio-oxigênio com comprimento de ligação de $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$. Possui um fraco momento dipolar, como mostra a Figura 2.1. A estrutura da molécula pode ser considerada como híbrida de ressonância de quatro formas mesómeras. Elas são caracterizadas por conter um átomo de oxigênio com apenas seis elétrons na última camada. Tal disposição explica a característica eletrofílica do ozônio, demonstrada na maioria das reações químicas. As características físico-químicas desse gás são apresentadas na Tabela 2.1.

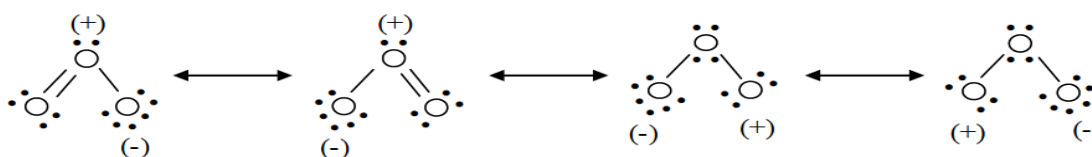


Figura 2.1: Estruturas ressonantes da molécula de ozônio (adaptado de SILVA, 2006).

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas do ozônio (adaptada de SILVA, 2006).

Propriedade	Valor
Massa molar	47,998 g/mol
Ponto de ebulição	-111,9 °C
Ponto de fusão	-192,5 °C
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,46 MPa
Massa volumétrica a 0°C e 1 atm	2,15 g/L
Entalpia a partir de O ₂	142,12 kJ/mol O ₃
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm
Potencial de oxidação a 25°C	2,076 V

O ozônio é um poderoso oxidante, capaz de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos em águas e efluentes, como mostra a Tabela 2.2. Em relação ao cloro, apresenta 1,5 vezes mais poder de oxidação e, dependendo da substância que está sendo atacada, sua ação é de até 1500 vezes mais rápida (IRABELLI *et al.*, 2008). Muitos trabalhos vêm sendo publicados sobre a ação do ozônio no tratamento de água para consumo humano, de esgoto doméstico e de efluentes oriundos de diversas indústrias.

Embora o ozônio presente na estratosfera proteja os seres humanos dos raios UV, o excesso de ozônio no ar que é respirado pode causar sérios problemas de saúde. Esses problemas incluem redução da função pulmonar, inflamação das vias aéreas e maior suscetibilidade a infecções. O ozônio também pode agravar as alergias, provocar ataques de asma e, em casos extremos, causar dano pulmonar permanente. (SIGMUND, 2001). Portanto, a alta toxicidade do ozônio ao ser humano torna extremamente perigosa sua aspiração direta. A tolerância do ser humano quando exposto em local com ozônio no ar pode ser observada na Figura 2.2. Quando exposto durante cerca de 2 horas a uma quantidade de

ozônio no ar da ordem de 2 mg/L, o ser humano sente secura na boca e garganta, dores no peito, perda de habilidade mental, dificuldade de coordenação, tosse e perda de 13% da capacidade vital (DI BERNARDO, 1993).

Tabela 2.2: Potencial de oxidação de alguns compostos (Adaptada de LIN e YEH, 1993).

Composto	Potencial de Oxidação
Flúor	3,06
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Oxigênio atômico ($\text{O}\cdot$)	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,77
Radical perhidroxila ($\text{HO}_2\cdot$)	1,70
Óxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Iodo	0,54

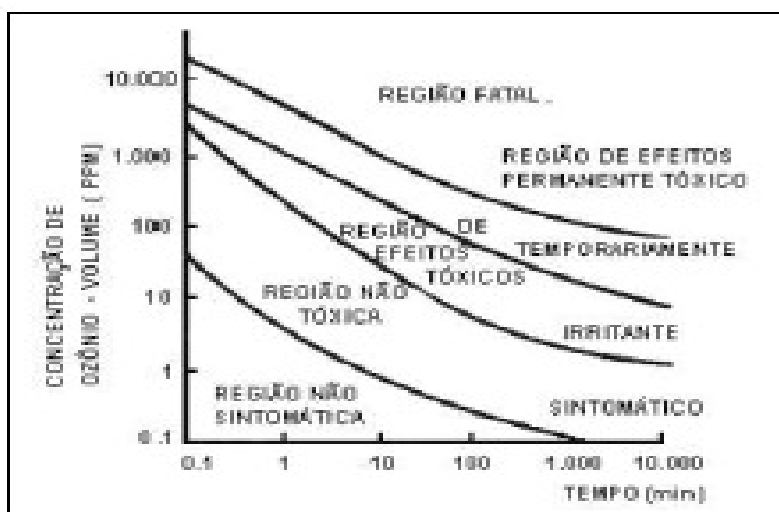


Figura 2.2: Tolerância do ser humano ao ozônio (DI BERNARDO,1993).

2.2. APLICAÇÃO DO OZÔNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

Segundo Loeb (2009), nos últimos anos, as atenções têm sido voltadas novamente para a utilização de ozônio no tratamento de águas residuais de municípios, devido à

emissão de contaminantes emergentes e de micropoluentes, a qual atingiu um nível crítico, e a pesquisadores que estão começando a concluir que estas emissões devem ser controladas antes de atingir córregos que as recebem. O autor ainda afirma que esses produtos químicos são, em grande parte, inativados pelo ozônio, mas subprodutos são formados após o ataque e estes também devem ser investigados.

Os produtos farmacêuticos e os desreguladores endócrinos (EDCs) são os denominados contaminantes emergentes e a presença desses compostos em água potável e em água de reuso tem se tornado uma preocupação crescente. Ikehata *et al.* (2006) desenvolveu uma pesquisa de revisão abrangente sobre a degradação de fármacos em solução aquosa por ozonização e processos oxidativos avançados. Mais informações sobre a degradação dos EDCs por ozônio foram apresentadas por Snyder *et al.* (2006) e Ning *et al.* (2007). Yargeau e Leclair (2008) analisaram o impacto das condições operacionais sobre a decomposição de antibióticos durante a ozonização. Gagnon *et al.* (2008) estudaram a degradação de produtos farmacêuticos nas águas residuais com tratamento primário.

Os trabalhos estão voltados, também, para o tratamento de efluentes específicos de algumas indústrias. Lan *et al.* (2008a) e Lan *et al.* (2008b) estudaram o efeito da ozonização e a cinética de reação ao decorrer da ozonização no tratamento de águas residuais da indústria de processamento de cortiça, respectivamente. Lackey *et al.* (2006) avaliaram a ozonização de corante amarelo ácido 17 presente em efluentes da indústria têxtil. O efluente de vinícolas, caracterizados por uma alta carga orgânica, foi submetido à oxidação por ozônio no trabalho desenvolvido por Lucas *et al.* (2009).

Outro foco das pesquisas atuais é a oxidação de compostos específicos presentes em efluentes oriundos de diversas fontes. A remoção do fenol em meio aquoso, por meio da oxidação com ozônio, por exemplo, tem sido discutida em diversos trabalhos (WU *et al.*, 2010; MATHESWARAN e MOON, 2009; TURHAN e UZMAN, 2008; MANOJLOVIC *et al.*, 2007; WU *et al.*; 2000).

2.3. OUTRAS APLICAÇÕES DO OZÔNIO

No início do século 21, a área de aplicação do ozônio tem crescido significativamente. Durante o primeiro século de conhecimento do ozônio, a ênfase para o

uso desse gás envolvia principalmente o tratamento de água potável, o tratamento de águas residuais, o controle de odor e a terapia médica. Destas aplicações, o tratamento de água para consumo humano e o tratamento de efluentes já pode ser chamado de aplicações “clássica” do ozônio. No entanto, existe um grande número de aplicações para esse gás, apresentadas na Tabela 2.3, que podem ser chamadas de “não-clássica”, e estas começaram a surgir no final do século passado (RICE, 2002).

Tabela 2.3: Algumas aplicações “não-clássicas” do ozônio (adaptada de RICE, 2002).

— Usos envolvendo ozônio na fase gasosa —
<ul style="list-style-type: none"> • Controle de odor em estações de tratamento de efluentes, restaurantes e casas • Fumigação de edificações atingidas por enchentes, roupas de cama e colchões • Embalagens de produtos farmacêuticos • Branqueamento de polpa celulósica utilizada na fabricação de papel e de tecidos • Auxiliar em análises químicas • Regeneração de catalisadores de polimerização • Tratamento do ar de ambientes com ar-condicionado e de centros cirúrgicos
— Usos envolvendo ozônio na fase líquida —
<ul style="list-style-type: none"> • Oxidação química (oxidação de petróleo bruto para produção de surfactantes) • Lavanderias comerciais
— Ozônio na agricultura e no processamento e estocagem de alimentos —
<ul style="list-style-type: none"> • Fumigação de solos e alimentos estocados • Retardamento da deterioração e da maturação • Tratamento de barris e tonéis de vinho • Produção e estocagem de gelo • Desinfecção de calçados dos trabalhos de fábricas de alimento

2.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DI BERNARDO, L. (Ed.) **Métodos e técnicas de tratamento de água**, vol. 1 e 2. – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

- GAGNON, C.; LAJEUNESSE, A.; CEJKA, P.; GAGNÉ, F. Degradation of Selected Acidic and Neutral Pharmaceutical Products in a Primary-Treated Wastewater by Disinfection Processes, **Ozone: Science and Engineering**, vol. 30, n° 5, p. 387-392, 2008.
- IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 28, n° 6, p. 353–415, 2006.
- IRABELLI, A.; JASIM, S.; BISWAS, N. Pilot-Scale Evaluation of ozone vs. peroxone for trihalomethane formation. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 30, n° 5, p. 356-366, 2008.
- LACKEY, L. W.; MINES JR., R. O., McCREANOR, P. T. Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 138, n° 2, p. 357-362, 2006.
- LAN, B. Y.; NIGMATULLIN, R.; LI PUMA, G. Treatment of industrial cork processing water by ozonation and ozone based advanced oxidation processes (O_3/UV and O_3/H_2O_2) in a bubble column reactor. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, vol. 11, n° 1, p. 135-142, 2008a.
- LAN, B. Y.; NIGMATULLIN, R.; LI PUMA, G. Ozonation kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor. **Water Research**, vol. 42, n° 10-11, p. 2473-2482, 2008b.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. (Ed.) **Ozone in water treatment: application and engineering**. AWWA Research Foundation, Compagnie Générale des Eaux, Chelsea: Lewis Publishers, Inc., 1991.
- LUCAS, M. S., PERES, J. A.; LAN, B. Y.; LI PUMA, G. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. **Water Research**, vol. 43, n° 6, p. 1523-1532, 2009.
- LOEB, BARRY L. Ozone: science & engineering thirty years of progress, **Ozone: Science and Engineering**, vol. 31, n° 5, p. 379-392, 2009.
- MANOJLOVIC, D.; OSTOJIC, D. R.; OBRADOVIC, B. M.; KURAICA, M. M.; KRSMANOVIC, V. D.; PURIC, J. Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator. **Desalination**, vol. 213, n° 1-3, p. 116-122, 2007.

- MATHESWARAN, M.; MOON, I. S. Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 15, n° 3 , p. 287-292, 2009.
- NING B; GRAHAM N; ZHNAG Y; NAKONECHNY, M.; EL-DIN, M. G. The degradation of endocrine-disrupting chemicals by ozone/AOPs. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 29, n° 2, p. 153–176, 2007.
- RICE, R. G. Century 21 - Pregnant with ozone, **Ozone: Science and Engineering**, vol. 24, n° 1, p. 1-15, 2002.
- RUBIN, M. B. The history of ozone. The Schönbein period, 1839-1868 **Bulletin for the History of Chemistry**, vol. 26, n° 1, 2001.
- SIGMUND, J. Catalytic destruction of ozone: a cost effective approach to controlling off-gas ozone emissions. **Water Conditioning and Purification**, vol. 43 n° 3, p. 50-53, 2001.
- SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado). 181 p.
- SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; REXING, D. J.; ZEGERS, R. E.; DRURY, D. D. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and wastewater. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 28, n° 6, p. 445-460, 2006.
- TURHAN, K.; UZMAN, S. Removal of phenol from water using ozone. **Desalination**, vol. 229, n° 1-3, p. 257-263, 2008.
- WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental Research**, vol. 4, n° 4, p. 339-346, 2000.
- WU, G.; JEONG, T. S.; WON, C. H.; CUI, L. Comparison of catalytic ozonation of phenol by activated carbon and manganese-supported activated carbon prepared from brewing yeast. **Korean Journal of Chemical Engineering**, vol. 27, n° 1, p. 168-173, 2010.
- YARGEAU, V.; LECLAIR, C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: A review, **Ozone: Science and Engineering**, vol. 30, n° 3, p. 175–188, 2008.

CAPÍTULO 3

MONTAGEM DA UNIDADE EXPERIMENTAL DE OZONIZAÇÃO

3.1. INTRODUÇÃO

A ozonização pode ser identificada como um dos métodos mais seguro e mais eficiente de tratamento de água no mundo (PACHECO e CREMASCO, 2006). Dentre as substâncias químicas, somente o flúor possui um potencial de oxidação maior que o ozônio (MAHMOUD e FREIRE, 2007). Assim, na última década, equipes multidisciplinares, contando com pesquisadores de diversos ramos da engenharia, biologia e medicina têm realizado e publicado estudos sobre a desinfecção de águas e efluentes com ozônio (ASSIRATI, 2005).

Por se tratar de um gás instável, o que impede a armazenagem, torna-se necessário a produção de ozônio no próprio local de aplicação. Existem diversos métodos para geração de ozônio, os quais incluem fotólise UV, eletrólise e técnicas de plasma. A técnica mais empregada na geração de ozônio é a descarga corona, na qual o ozônio é formado pela decomposição do oxigênio molecular e posterior combinação de oxigênio radicalar com uma molécula de oxigênio (SANCHES *et al.*, 2003). A descarga corona é uma forma específica da tecnologia de plasma frio, que ocorre sobre alta tensão alternada no espaço gasoso entre os dois eletrodos separados por uma barreira dielétrica (LEE *et al.*, 2004).

O gás de alimentação das células geradoras de ozônio pode ser ar seco, oxigênio ou uma mistura de ambos. O oxigênio puro produz ozônio com maior eficiência e pode ser comprado como oxigênio líquido (LOX) ou gerado no local de uso por unidades de adsorção por oscilação a vácuo (VSA - *Vacuum Swing Adsorption*) ou de adsorção por diferença de pressão (PSA - *Pressure Swing Adsorption*) (HORN *et al.*, 1996). A tecnologia PSA promove a separação e a concentração do oxigênio presente no ar ambiente, ao submetê-lo a um leito fixo de zeólita sob uma baixa pressão (3 a 6 bar), durante um período suficiente para adsorver a quase totalidade do nitrogênio presente no ar. A zeólita atua como uma peneira molecular, que retém o nitrogênio e outros elementos contidos no ar

ambiente, proporcionando preferencialmente a passagem do oxigênio. Junto ao nitrogênio são adsorvidos, principalmente, vapor d'água, monóxido de carbono e gás carbônico.

Segundo Gibalov e Pietsch (2006), a concentração do ozônio na fase gasosa depende da síntese química do ozônio. O conjunto de reações químicas, apresentada na Tabela 3.1, inclui a dissociação do oxigênio e a formação do ozônio, a qual é iniciada durante o primeiro pulso da descarga da corrente elétrica e as constantes das reações químicas dependem da temperatura média do gás. Por isso as condições de refrigeração da célula geradora de ozônio se tornam cruciais para uma melhor produção de ozônio.

Tabela 3.1: Reações de síntese de ozônio (adaptada de LEE *et al.*, 2004).

Reações	Constantes de reação	
$e^{-} + O_2 \rightarrow O^{-} + O$	$8,8 \times 10^{-11} \exp(-4,4/E_e)$	(3.1)
$e^{-} + O_2 \rightarrow O + O + e^{-}$	$4,2 \times 10^{-9} \exp(-5,6/E_e)$	(3.2)
$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{+} + e^{-} + e^{-}$	$9,0 \times 10^{-10} E_e^{0,5} \exp(-12,6/E_e)$	(3.3)
$e^{-} + O^{-} \rightarrow O + e^{-} + e^{-}$	$2,0 \times 10^{-7} \exp(-5,5/E_e)$	(3.4)
$e^{-} + O_2^{+} \rightarrow O + O$	$5,2 \times 10^{-9} / E_e$	(3.5)
$e^{-} + O_2 \rightarrow O^{-} + O^{+} + e^{-}$	$7,1 \times 10^{-11} E_e^{0,5} \exp(-17,0/E_e)$	(3.6)
$e^{-} + O_2 \rightarrow O + O^{+} + e^{-} + e^{-}$	$5,3 \times 10^{-10} E_e^{0,9} \exp(-20,0/E_e)$	(3.7)
$e^{-} + O \rightarrow O^{+} + e^{-} + e^{-}$	$9,0 \times 10^{-9} E_e^{0,7} \exp(-13,6/E_e)$	(3.8)
$e^{-} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet} + e^{-}$	$1,7 \times 10^{-9} \exp(-3,1/E_e)$	(3.9)
$e^{-} + O_2^{+} + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$6,0 \times 10^{-27} (0,026/E_e)^{1,5}$	(3.17)
$e^{-} + O + O_2 \rightarrow O^{-} + O_2$	$1,0 \times 10^{-31}$	(3.18)
$e^{-} + e^{-} + O^{+} \rightarrow e^{-} + O$	$1,0 \times 10^{-19} (0,026/E_e)^{4,5}$	(3.19)
$e^{-} + O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O + O_2$	$6,0 \times 10^{-27} (0,026/E_e)^{1,5}$	(3.20)
$e^{-} + O_2^{\bullet} + O \rightarrow O_2^{-} + O$	$1,0 \times 10^{-31}$	(3.21)
$e^{-} + O_2 + O \rightarrow O_2^{-} + O$	$1,0 \times 10^{-31}$	(3.22)
$e^{-} + O_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_2^{-} + O_2$	$1,9 \times 10^{-30}$	(3.23)
$e^{-} + O_2 + O_2 \rightarrow O_2^{-} + O_2$	$1,4 \times 10^{-29} (0,026/E_e) \exp(100/T - 0,061/E_e)$	(3.24)

Tabela 3.1 (Continuação): Reações de síntese de ozônio (adaptada de LEE *et al.*, 2004).

Reações	Constantes de reação	
$O_2^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,2 \times 10^{-18} (T/300)^{0,8}$	(3.25)
$O_2^{\bullet} + O \rightarrow O_2 + O$	$4,0 \times 10^{-16}$	(3.26)
$O^{\bullet} + O \rightarrow O + O$	$8,0 \times 10^{-12}$	(3.27)
$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O + O_2$	$6,7 \times 10^{-12} \exp(67/T)$	(3.28)
$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O + O_2^{\bullet}$	$1,0 \times 10^{-12}$	(3.29)
$O_3 + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$7,3 \times 10^{-10} \exp(-11400/T)$	(3.30)
$O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$	$1,8 \times 10^{-11} \exp(-2300/T)$	(3.31)
$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,45 \times 10^{-31} T^{-0,63}$	(3.32)
$O + O + O \rightarrow O_2 + O$	$6,2 \times 10^{-32} \exp(-750/T)$	(3.33)
$O + O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$9,9 \times 10^{-33}$	(3.34)
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6,9 \times 10^{-34} (300/T)^{1,25}$	(3.35)
$O + O_2 + O \rightarrow O_3 + O$	$2,15 \times 10^{-34} \exp(345/T)$	(3.36)
$O^{\bullet} + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$1,20 \times 10^{-10}$	(3.37)
$O^{\bullet} + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2,30 \times 10^{-11}$	(3.38)
$O^{\bullet} + O_3 \rightarrow O_2^{\bullet} + O_2$	$1,50 \times 10^{-11}$	(3.39)
$O_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1,00 \times 10^{-12}$	(3.40)
$O_3 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$7,47 \times 10^{-12} \exp(-9309/T)$	(3.41)
$O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$2 \times 10^{-25} (300/T)^{2,5}$	(3.42)
$O^- + O^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2 \times 10^{-25} (300/T)^{2,5}$	(3.43)
$O^- + O^+ + M \rightarrow O + O + M$	$2 \times 10^{-25} (300/T)^{2,5}$	(3.44)
$O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O + O_2 + O_2$	$2 \times 10^{-25} (300/T)^{2,5}$	(3.45)
$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$1,48 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.46)
$O^- + O \rightarrow O_2 + e^-$	$3,2 \times 10^{-10}$	(3.47)
$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O$	1×10^{-7}	(3.48)
$O^- + O^+ \rightarrow O + O$	$2,35 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.49)

Tabela 3.1 (Continuação): Reações de síntese de ozônio (adaptada de LEE *et al.*, 2004).

Reações	Constantes de reação	
$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e^-$	5×10^{-15}	(3.50)
$O^- + O_2^\bullet \rightarrow O_3 + e^-$	3×10^{-10}	(3.51)
$O^- + O_2^\bullet \rightarrow O_2^- + O$	1×10^{-10}	(3.52)
$O_2^- + O_2^\bullet \rightarrow O_2 + O_2$	$2 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.53)
$O_2^- + O^+ \rightarrow O_2 + O$	$2 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.54)
$O_2^- + O^+ + M \rightarrow O_3 + M$	$2 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.55)
$O_2^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$2 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.56)
$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+$	$2 \times 10^{-7} (300/T)^{0,5}$	(3.57)
$O^- + O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$2 \times 10^{-25} (300/T)^{2,5}$	(3.58)

Nota: T e E_e são a temperatura do gás (K) e a energia de elétrons (eV), respectivamente. As constantes de reação estão na unidade de $cm^3/mol\acute{e}cula/s$ para as reações de segunda-ordem, e $cm^6/mol\acute{e}cula^3/s$ para as reações de terceira-ordem. O terceiro elemento, M, pode ser qualquer partícula na fase gasosa.

Tendo em vista as características tóxicas do ozônio, faz-se necessário tratar a corrente gasosa, que sai da câmara de contato gás-líquido, para destruir qualquer ozônio residual antes da liberação da mesma para a atmosfera. Essencialmente, três processos são utilizados para a destruição de ozônio residual: tratamento térmico, tratamento catalítico e tratamento termo-catalítico (GEERING, 1995). A destruição térmica do ozônio ocorre a temperaturas superiores a 300 °C com um tempo de contato de aproximadamente três segundos. Embora essa técnica seja eficaz, os custos de montagem e operação de um sistema de destruição térmica são muito altos. Na destruição catalítica do ozônio, um catalisador é usado para converter ozônio em oxigênio. O catalisador aumenta a taxa de reação química sem ser consumido na reação, portanto, a vida útil do mesmo é extensa, geralmente vários anos. A destruição termocatalítica do ozônio é o processo no qual o gás é aquecido antes de entrar em contato com o catalisador. Neste caso, faz-se uso de temperaturas menos elevadas que na destruição térmica, aproximadamente 50 °C. Esse

aquecimento da corrente gasosa é feito para evitar a condensação de água no meio catalítico, visando preservar o catalisador e acelerar a reação (SIGMUND, 2001).

Apesar do grande número de pesquisas sobre o aprimoramento da utilização de ozônio no tratamento de água e efluentes ainda há muito que ser estudado e os dados publicados, como a solubilidade de ozônio em água e a cinética de decomposição de ozônio em soluções alcalinas, diferem entre si. Esta discrepância pode estar relacionada à falta de controle dos parâmetros operacionais do processo de ozonização, a diferentes maneiras utilizadas para se determinar a quantidade de ozônio presente na fase gasosa e no meio aquoso, etc. Diante disso, esta etapa da presente Tese de Doutorado teve como objetivo desenvolver uma unidade experimental, onde fosse possível estudar tanto solubilidade de ozônio em solução aquosa como ozonização de soluções em coluna de borbulhamento.

Este capítulo aborda toda a etapa de montagem do protótipo experimental, detalhando os equipamentos e a metodologia utilizada na calibração desses equipamentos. Devido à proposta de controle da quantidade de ozônio produzido e da quantificação contínua de ozônio dissolvido na solução ozonizada, várias adaptações precisaram ser realizadas na primeira versão do protótipo até que fosse possível obter resultados experimentais satisfatórios. No total foram realizadas várias modificações no primeiro sistema. Dentro deste contexto, este capítulo detalha as fases de montagem da unidade de ozonização e os problemas encontrados em cada etapa até a construção da versão final, a qual viabilizou o estudo da solubilidade de ozônio em água e a ozonização de solução aquosa em coluna de borbulhamento.

3.2. UNIDADE DE OZONIZAÇÃO

A unidade de ozonização foi montada no Laboratório de Processos em Meios Porosos (LPMP) do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Esta unidade é constituída, principalmente, por um concentrador de oxigênio, um gerador de ozônio, um reator ou uma coluna de borbulhamento, um medidor de ozônio dissolvido e um destruidor de ozônio.

3.2.1. Concentrador de oxigênio

Neste trabalho, fez-se uso de uma célula geradora de ozônio alimentada com oxigênio concentrado. Para concentrar o oxigênio utilizou-se a tecnologia de adsorção por variação de pressão (PSA). O concentrador de oxigênio utilizado é apresentado Figura 3.1. Esse concentrador é composto de duas colunas preenchidas com zeólita ZEOX[®] Z12-07. Essas zeólitas de características especiais são pequenas pérolas com diâmetro entre 0,4 e 0,8 mm, desenvolvidas pela ZEOCHEM, dos Estados Unidos, sobre a base de lítio com baixo teor de sódio para aplicação em pequena escala.

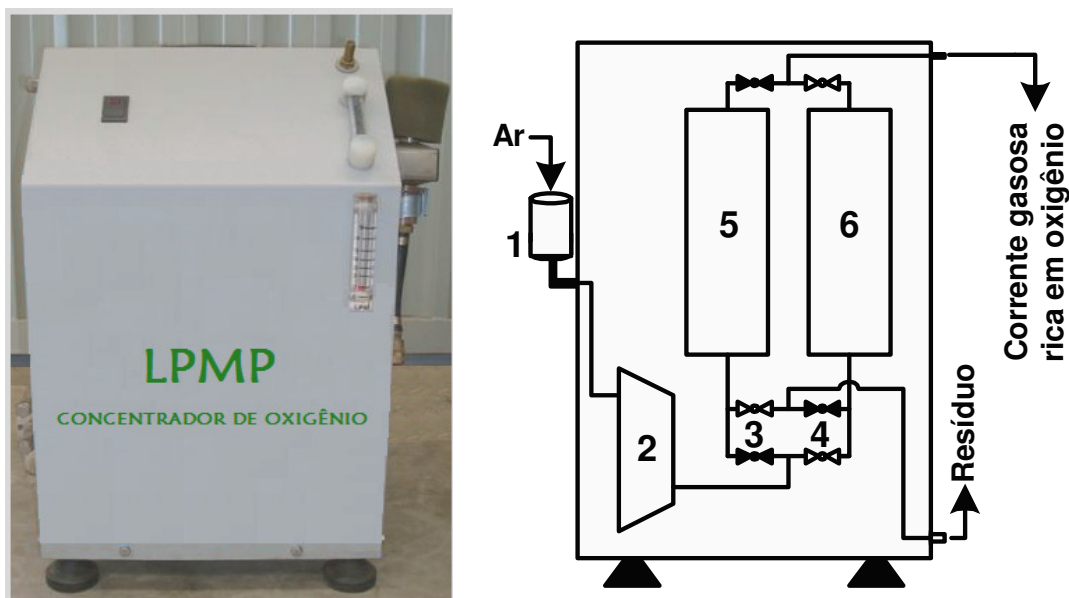


Figura 3.1: Concentrador de oxigênio: (1) filtro de ar; (2) compressor de ar; (3) válvula fechada; (4) válvula aberta; (5) coluna de adsorção 1; (6) coluna de adsorção 2.

No concentrador de oxigênio, enquanto o ar atmosférico é direcionado para uma coluna produzindo oxigênio, a outra coluna é purgada com parte deste mesmo gás e assim o nitrogênio retido é expelido. O ciclo se repete continuamente. O concentrador de oxigênio, com capacidade de produção de 5 L/min, produz uma corrente gasosa composta por oxigênio (90 - 95 %), ar (4,3%) e vapor d'água.

3.2.2. Gerador de ozônio

Na montagem da unidade de ozonização, fez-se uso do gerador de ozônio que utiliza o princípio da descarga corona. Este gerador foi construído para a realização deste estudo e é constituído de um transformador, um inversor de frequência, um indutor de corrente e uma célula geradora de ozônio, como ilustrado na Figura 3.2. Na célula geradora de ozônio, ilustrada na Figura 3.3, ocorre passagem de corrente gasosa rica em oxigênio entre dois eletrodos, um interno de alta tensão em alumínio e um externo aterrado em aço inoxidável, separados por um dielétrico (vidro). O eletrodo interno é ativado por uma corrente elétrica de alta voltagem, causando um fluxo de elétrons. Esses elétrons fornecem energia para a dissociação das moléculas de oxigênio, que reagem formando o ozônio. Neste trabalho, optou-se por resfriar a célula geradora de ozônio com água à temperatura ambiente.

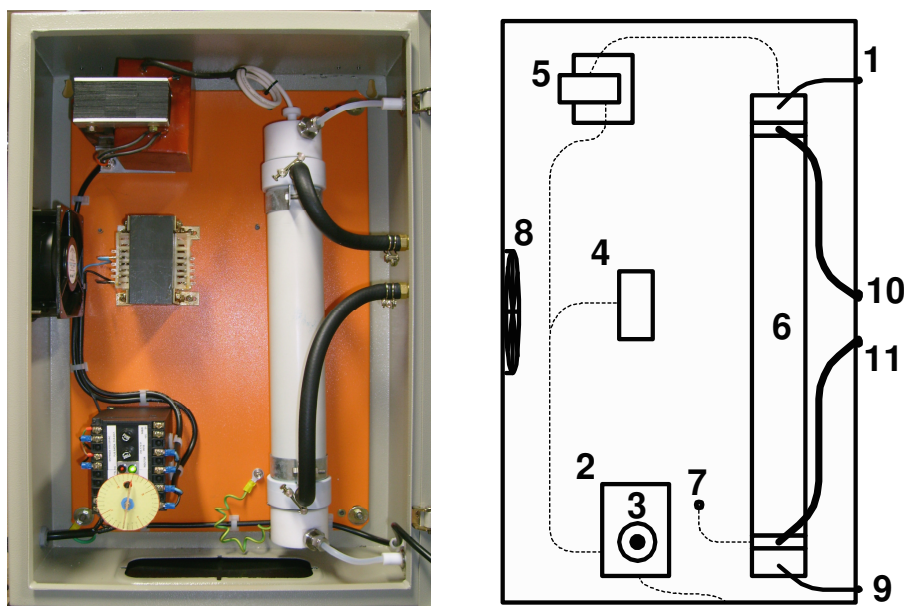


Figura 3.2: Gerador de ozônio: (1) entrada de oxigênio no gerador de ozônio; (2) inversor de frequência da corrente elétrica; (3) controlador da frequência da corrente elétrica; (4) indutor da corrente elétrica; (5) transformador da corrente elétrica; (6) célula geradora de ozônio; (7) ponto de aterramento; (8) ventilador; (9) saída da mistura gasosa contendo o ozônio gerado; (10) entrada da água de refrigeração; (11) saída de água de refrigeração da célula.

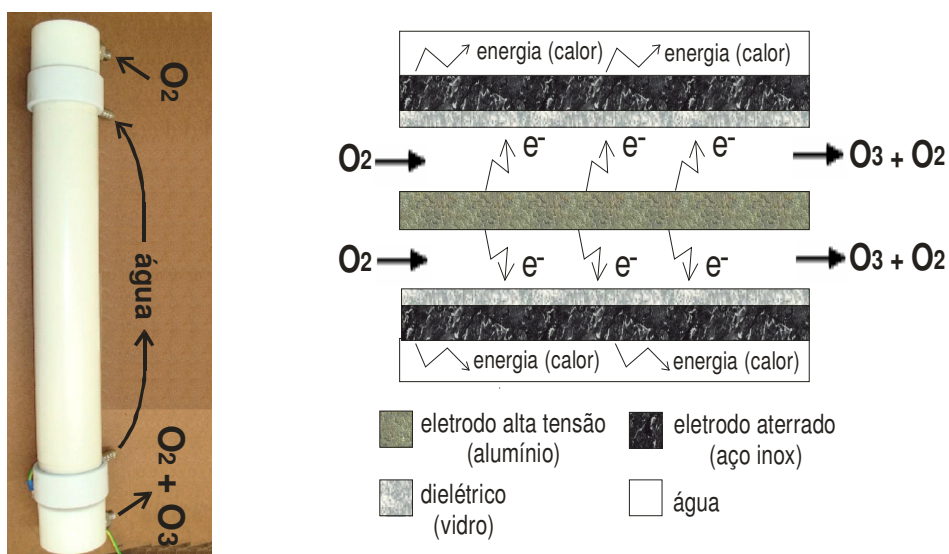


Figura 3.3: Célula geradora de ozônio.

A vazão da corrente gasosa, na saída do gerador, contendo principalmente oxigênio e ozônio, foi medida em um rotâmetro com escala de 0,5-5 L/min, modelo ROZ20SS, da Weldintec.

3.2.3. Destruidor de ozônio

Entre os procedimentos existentes para a destruição do ozônio residual, optou-se pela destruição termocatalítica, a qual se baseia no pré-aquecimento do gás para evitar a condensação no catalisador, que converte ozônio em oxigênio.

O destruidor de ozônio consiste de duas pequenas colunas de aço inoxidável em série, ambas com 6 cm de diâmetro e 26 cm de altura, onde na primeira foi instalada internamente uma resistência elétrica que aquece o gás e na segunda, foi colocado o catalisador, conforme apresentado na Figura 3.4. O catalisador utilizado foi o Carulite[®] 200, da Carus Corporation, constituído de dióxido de manganês e óxido de cobre. Desta forma, o gás entra pela base da primeira coluna, é aquecido a pelo menos 20 °C acima da temperatura ambiente, para evitar a condensação de água no meio catalítico, e sai pelo topo da mesma. Em seguida, o gás entra pelo topo da segunda coluna, atravessa a coluna com

uma velocidade linear de 0,66 m/s e sai pela base da mesma. A corrente gasosa permanece em contato com o catalisador por, no mínimo, 0,72 s. O sistema de destruição foi projetado segundo as recomendações do fornecedor do catalisador para garantir a destruição completa do ozônio, independente da concentração de entrada do ozônio.



Figura 3.4: Destruidor de ozônio residual.

É válido ressaltar que o destruidor de ozônio permanecia atuando por mais algum tempo após o desligamento da unidade de ozonização, a fim de eliminar qualquer ozônio residual presente no gás remanescente.

3.2.4. Medidor de ozônio dissolvido

Para quantificar o ozônio dissolvido na fase líquida optou-se por utilizar o medidor de ozônio dissolvido, modelo Q45H64, da ATI - Analytical Technology Inc., como mostra a Figura 3.5. O funcionamento do medidor baseia-se em um sensor polarográfico de medição direta que utiliza uma membrana polimérica especial para isolar os eletrodos de detecção da amostra e para eliminar o risco de contaminação do eletrodo. A membrana

permite que o ozônio difunda no sensor onde este, por sua vez, reage com o eletrodo de detecção, gerando um sinal que é linearmente proporcional à concentração de ozônio dissolvido.



Figura 3.5: Medidor de ozônio dissolvido.

O equipamento de medida de ozônio dissolvido também possui um sensor de temperatura RTD (*resistance temperature detector*) de precisão capaz de medir continuamente a temperatura da amostra, o que permite acompanhar qualquer variação de temperatura durante o ensaio; duas saídas isoladas de 4 a 20 mA configuráveis para ozônio dissolvido, temperatura, ou controle PID (Proporcional-integral-derivativo); e, duas saídas de 0 a 2,5 V apropriadas para serem utilizadas pelo aquisitor de dados internos. Quando operado com uma bateria de 9 V, o aquisitor registra os dados de ozônio dissolvido e temperatura em intervalos de tempo programáveis. A transferência dos dados do aquisitor para o computador é feita com auxílio do software BoxCar Pro4, da Onset Computer Corporation, que permite a visualização dos dados na forma de tabelas ou gráficos. O software permite a exportação dos dados para programas usais de planilhas, como, por exemplo, o Microsoft Office Excel®.

O medidor de ozônio dissolvido utilizado neste trabalho permite a seleção de escalas de funcionamento de 0-200 ppb, 0-2 ppm, 0-20 ppm ou 0-200 ppm. As escalas da exposição podem ser ajustadas pelo operador ou o aparelho pode ser configurado para utilizar a auto-escala, onde é fornecida a melhor faixa de operação para todo o nível de funcionamento automaticamente. O sensor de temperatura trabalha na faixa de -5 a 55 °C.

O sensor de ozônio estabiliza e atinge o ponto zero automaticamente quando é ligado, assim não é necessário ajustar o ponto zero para cada ensaio. A calibração do equipamento é necessária, somente, após a instalação ou longo período de uso do mesmo. Este procedimento inclui a fixação do ponto zero e de um ponto de medida aleatória, para garantir a confiabilidade dos dados. Segundo o fabricante, deve ser utilizado o método colorimétrico índigo como método de medida de referência.

Neste trabalho, a calibração completa do sensor foi feita utilizando-se o método colorimétrico índigo. Para tanto foi utilizado o kit Vacu-vials[®] K-7403 (Ozone), da CHEMetric Inc., com limite de detecção de 0-3 ppm (mg/L), com metodologia desenvolvida pelo fabricante. Este método colorimétrico utiliza o dimetil-*p*-fenilenodiamina (DDPD) para determinar concentrações de ozônio diluído e é derivado do método dietil-*p*-fenilenodiamina (DPD). No método DDPD, a amostra é tratada com excesso de iodeto de potássio (KI) e ocorre a oxidação do iodeto a iodo pelo ozônio. O iodo gerado oxida o DDPD, formando assim um complexo de cor púrpura, com intensidade em proporção direta com a concentração de ozônio presente na amostra. Os resultados são expressos em ppm de O₃. Para leitura fotométrica utilizou-se um espectrofotômetro modelo V-2000 (Multi-Analyte Photometer for Water Quality Analysis), da CHEMetric Inc.

O sensor de temperatura pode ser calibrado na linha ou pode ser removido do processo e colocado em uma solução de temperatura conhecida. Em todo caso, é necessário esperar que o sensor entre em equilíbrio com a solução para fornecer a exatidão mais elevada. Como referência, para aferir a temperatura da solução, utilizou-se um termômetro de mercúrio, modelo 6190, da Incoterm, com limite de detecção de -20 a 102 °C. A temperatura da solução foi mantida constante a 21 °C durante todos os experimentos.

3.2.5. Medidor de frequência da corrente elétrica

A frequência da corrente elétrica aplicada na geração de ozônio foi mensurada com um osciloscópio, modelo 199C, marca Fluke, mostrado na Figura 3.6. O osciloscópio é um instrumento que, além de uma medida quantitativa, apresenta também uma medida qualitativa da grandeza que está sendo objeto de análise, uma vez que o osciloscópio apresenta a variação da grandeza em função do tempo.

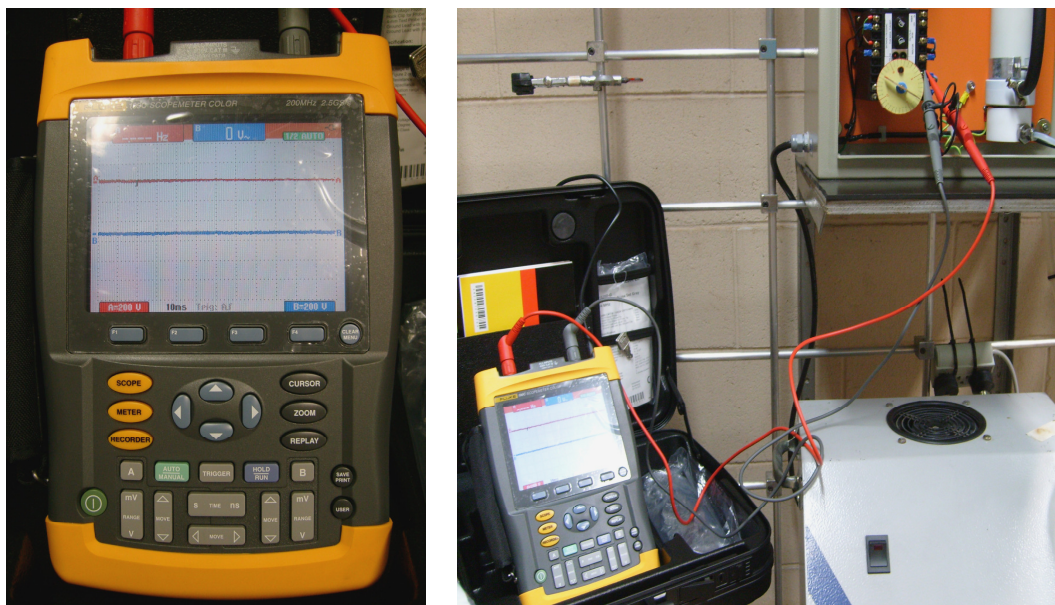


Figura 3.6: Osciloscópio.

3.2.6. Reator semicontínuo

Para determinar a solubilidade de ozônio em solução aquosa utilizou-se um reator semicontínuo encamisado, como mostra a Figura 3.7. O reator foi construído em vidro temperado com diâmetro de 14,6 cm, altura de 18,0 cm e capacidade de 3,0 L. Uma placa porosa feita de vidro sinterizado com poros entre 40-100 μm e espessura de 0,5 cm, foi instalada para auxiliar no borbulhamento da mistura gasosa no líquido. A corrente gasosa, que saía do reator, foi canalizada, com auxílio de um tubo de PVC flexível, até o destruidor de ozônio, instalado do lado de fora do laboratório, em ambiente aberto.

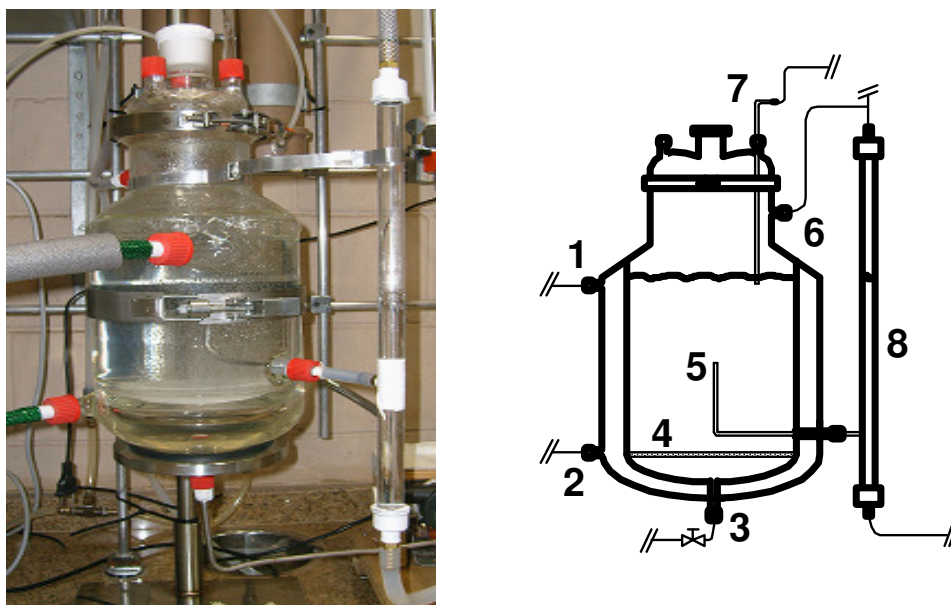


Figura 3.7: Reator semicontínuo: (1) entrada de água para controle de temperatura da solução; (2) saída de água para retornar ao banho termostático; (3) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (4) placa porosa; (5) coletor de amostra; (6) saída da corrente gasosa; (7) retorno de líquido amostrado; (8) desgaseificador.

Para quantificar o ozônio dissolvido no líquido, um coletor de amostra foi instalado no centro do reator. A temperatura da solução aquosa foi controlada com a recirculação de água resfriada feita com o auxílio do banho termostático, Q214M2, da Quimis, do Brasil. A temperatura da solução foi aferida com o termômetro digital de ação instantânea, GULTerm 200, da Gulton, do Brasil.

3.2.6.1. *Desenvolvimento da unidade para estudo da solubilidade de ozônio em líquidos*

Primeiramente, projetou-se o reator e encomendou-se a fabricação do mesmo. De posse do reator, iniciou-se a montagem da unidade experimental para estudo da solubilidade de ozônio em líquidos. No entanto, durante o desenvolvimento da unidade, deparou-se com algumas dificuldades, que precisaram ser contornadas com modificações, que são destacadas na Figura 3.8. Os problemas encontrados e as soluções propostas serão discutidos a seguir.

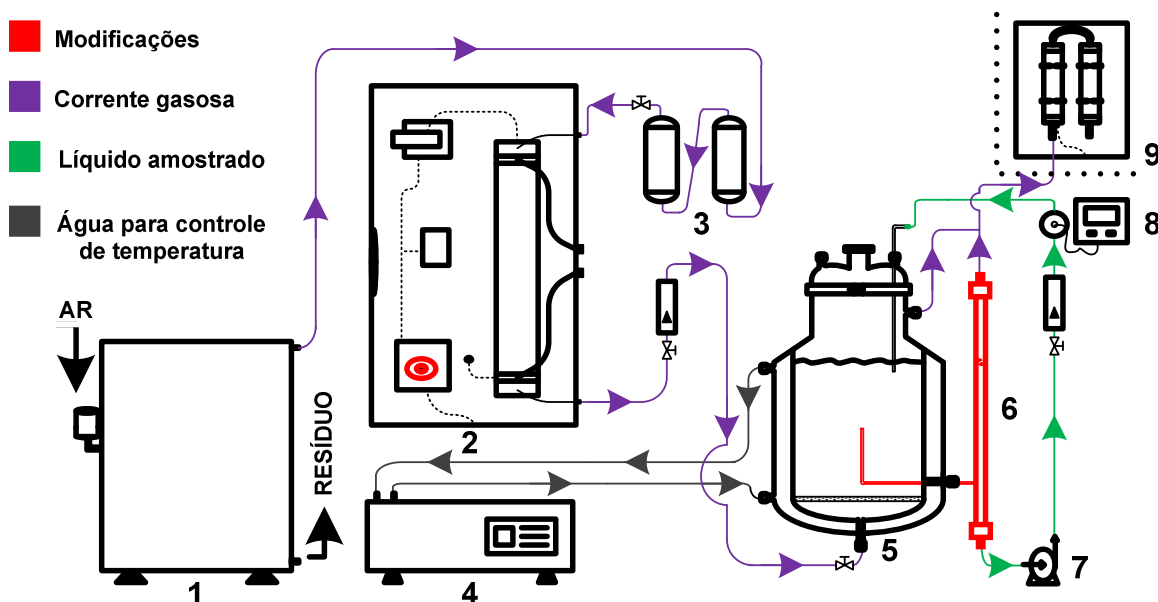


Figura 3.8: Configuração da unidade experimental com o reator semicontínuo: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio com controlador da frequência da corrente elétrica; (3) reservatório de oxigênio concentrado 90-95 %; (4) banho termostático; (5) reator semicontínuo; (6) desgaseificador; (7) bomba centrífuga para recirculação do líquido amostrado; (8) medidor de ozônio dissolvido; (9) destruidor de ozônio, instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.

Problema 1

Ao realizar-se o primeiro teste na unidade experimental com o reator semicontínuo, observou-se que não seria possível ter um controle dos parâmetros necessários para os estudos da solubilidade de ozônio em soluções aquosa. Isso ocorria porque ao se modificar a vazão da corrente gasosa, modificava-se, também, a concentração de ozônio na fase gasosa. Para resolver essa questão do controle dos parâmetros operacionais, optou-se por adaptar um controlador de frequência da corrente elétrica no gerador de ozônio. Essa decisão foi tomada uma vez que a geração de ozônio depende de várias variáveis; dentro das quais se encontram a frequência da corrente elétrica na descarga corona e a vazão da corrente gasosa.

A adaptação do controlador de frequência possibilitou o controle da quantidade de ozônio gerado e, assim, um maior domínio dos controles operacionais da unidade de ozonização. Com essa modificação tornou-se necessária a calibração do gerador de ozônio em relação à produtividade de ozônio e a concentração de ozônio para cada combinação de vazão da corrente gasosa e frequência da corrente elétrica ajustada. O procedimento de calibração do gerador de ozônio será apresentado no item 3.3.

Problema 2

Um segundo problema detectado, ainda durante o primeiro teste da unidade experimental de estudo da solubilidade de ozônio em líquidos, foi a localização do ponto de amostragem por onde saía a solução aquosa que seria direcionada para a célula do medidor de ozônio dissolvido. O ponto de amostragem se encontrava muito próximo da placa porosa e, também, o líquido que escoava primeiro era o que estava mais próximo da parede do reator. Com isso, não se tinha uma amostra representativa da solução aquosa, uma vez que não existia uma agitação do líquido dentro do reator. Esse problema foi solucionado com a instalação de um tubo de aço inoxidável que ia do ponto de amostragem até o centro do reator. Esse tubo permitiu que o líquido amostrado fosse canalizado no centro do reator e transportado até o desgaseificador. No centro do reator, foi possível obter amostras mais homogêneas e representativas da concentração de ozônio na fase líquida.

Problema 3

Após solucionar os dois problemas já apresentados, identificou-se, ainda, a presença de bolhas de gás no líquido amostrado, que estavam interferindo no funcionamento da unidade experimental. As bolhas de gás no líquido amostrado se alojavam tanto no interior da bomba centrífuga, causando a cavitação da mesma, como dentro da célula do medidor de ozônio dissolvido, prejudicando a obtenção de dados precisos de concentração de ozônio na fase líquida. Para resolver esse problema, decidiu-se instalar um desgaseificador entre o ponto de amostragem e a bomba centrífuga.

Para tanto, foi preciso projetar e construir um desgaseificador. Dentre os princípios físicos no qual se baseiam os equipamentos utilizados para separar o gás do líquido tem-se: ação da gravidade e diferença de densidades; separação inercial; e, a força centrífuga. No caso em questão, preferiu-se um desgaseificador baseado na separação inercial, o qual apresentaria resultados satisfatórios com menor investimento na construção e na instalação, uma vez que a separação por inércia consiste na mudança brusca da velocidade e da direção de fluxo do líquido, permitindo que o gás se desprenda da fase líquida devido à inércia que esta fase possui. Esse equipamento foi construído com um tubo de acrílico de 1,0 cm de diâmetro interno e 38,0 cm de altura, e uma tomada para entrada do líquido com bolhas foi instalada a 13,5 cm da base.

O desgaseificador, construído em formato tubular, foi instalado na vertical, pois essa posição promoveria a mudança de direção do fluxo da fase líquida, visto que o líquido amostrado com bolhas de gás vinha canalizado do reator na horizontal, entrava pela lateral do desgaseificador e escoava pela base do mesmo. O gás, que se desprendia do líquido, saía pelo topo do desgaseificador e era direcionado para o destruidor de ozônio, instalado do lado de fora do laboratório, juntamente com corrente gasosa que deixava o reator. A instalação do desgaseificador extinguiu o problema das bolhas no líquido amostrado.

Após as adaptações feitas na unidade experimental com o reator semicontínuo, mostrada na Figura 3.9, foi possível obter dados experimentais de solubilidade de ozônio em água, que serão apresentados no Capítulo 4.

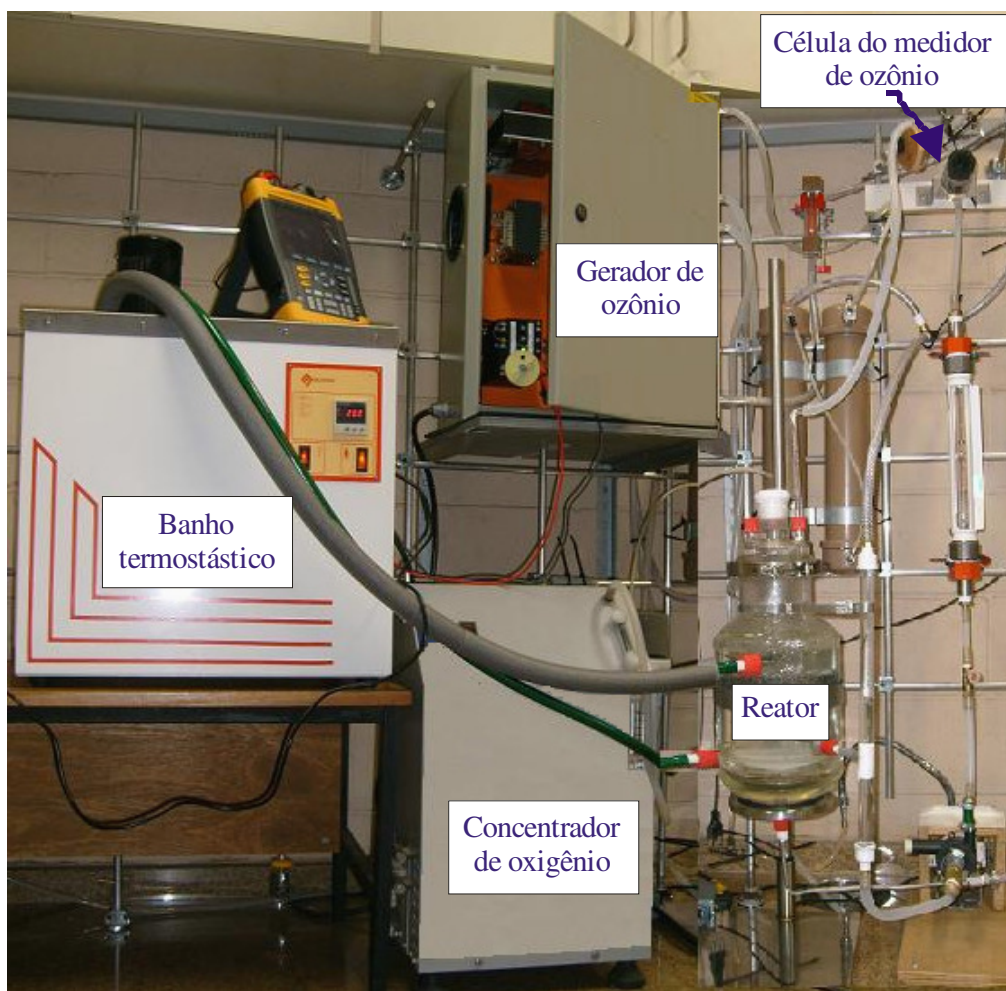


Figura 3.9: Configuração da unidade para estudo da solubilidade do ozônio.

3.2.7. Coluna de borbulhamento

A coluna de borbulhamento foi construída com um tubo de PVC soldável para água, marca Tigre, com diâmetro interno de 6,8 cm, externo de 7,5 cm e altura de 202 cm, como mostra a Figura 3.10. Na base da coluna, do lado externo, foi instalada uma tomada para entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio. Internamente, foi instalado um difusor poroso, apresentado na Figura 3.11, para auxiliar no borbulhamento da mistura gasosa na fase líquida. No topo da coluna, foi instalada uma tomada para saída da corrente gasosa, que era canalizada até o destruidor de ozônio, instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.

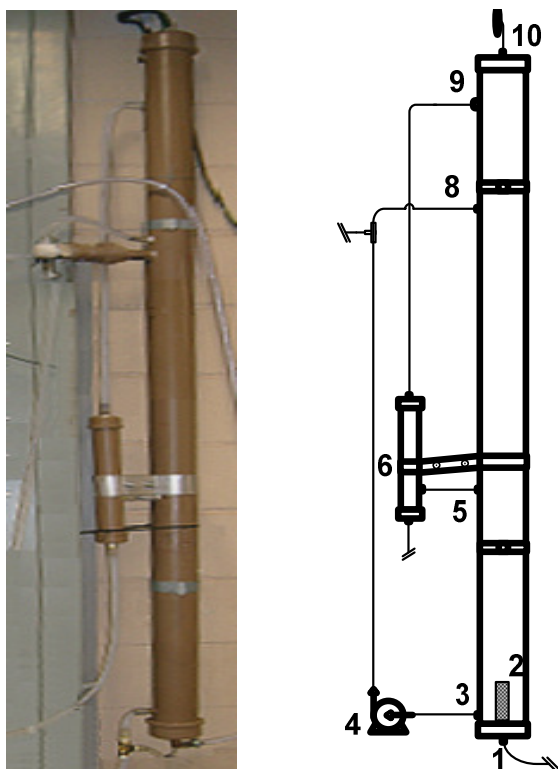


Figura 3.10: Coluna de borbulhamento: (1) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (2) difusor poroso; (3) saída do líquido da recirculação; (4) bomba centrífuga; (5) ponto de amostragem; (6) desgaseificador; (7) retorno do líquido amostrado; (8) retorno do líquido da recirculação; (9) entrada do gás do desgaseificador; (12) saída da corrente gasosa total.



Figura 3.11: Difusor de bolhas instalado no interior da coluna de borbulhamento.

A solução aquosa, que seria ozonizada, foi transportada para dentro da coluna de borbulhamento com auxílio de uma bomba peristáltica, com vazão regulável de até 100 L/h, modelo AWG-4000, da Provitec, do Brasil. Para recirculação da solução aquosa foi instalada uma tomada para saída de líquido na lateral da coluna a 9 cm da base e uma

tomada para retorno do líquido a 142 cm da base. Essa recirculação era feita com auxílio de uma bomba centrífuga de 60 Hz, modelo I5222046, da Suprilab. Entre os pontos utilizados para recirculação de líquido, foi instalado o ponto de amostragem a 71,5 cm da base da coluna. Neste ponto, a solução aquosa era canalizada, passava pelo desgaseificador e seguia para a bomba centrífuga de 60 Hz, modelo EBC620015, da Gecom. Após essa bomba, foi colocada a válvula agulha para controle de vazão e o rotâmetro com escala de 30-300 mL/min, modelo 400, da Conaut. Esse rotâmetro era usado para verificar a vazão da solução aquosa que, em seguida, passava pela célula do medidor de ozônio dissolvido e, depois, retornava para dentro da coluna juntamente com o líquido da recirculação.

3.2.7.1. Desenvolvimento da configuração experimental com a coluna de borbulhamento

A etapa de montagem do protótipo experimental de ozonização em coluna de borbulhamento foi mais trabalhosa e demandou mais tempo que a montagem da unidade para estudo da solubilidade de ozônio em soluções aquosas. Diversas foram as alterações realizadas em relação ao projeto inicial (a ser comentado em momento oportuno) até ser atingida a configuração final. A seguir será discutida cada etapa de montagem da unidade de ozonização, assim como os problemas surgidos e as soluções encontradas.

Projeto inicial da unidade de ozonização

A primeira unidade de ozonização projetada foi montada conforme o esquema da Figura 3.12. Nessa configuração, para quantificar o ozônio dissolvido na solução aquosa, uma amostra de líquido era retirada da coluna, passava pela célula do medidor de ozônio e era descartada em um recipiente. Na sequência, a bomba peristáltica, que fazia a recirculação do líquido da coluna, era direcionada para o recipiente a fim de retornar o volume amostrado para dentro da coluna. Durante o procedimento de retorno do líquido amostrado para a coluna, a recirculação de líquido era cessada. Cada amostra era retirada de 1 em 1 min nos primeiros 5 min de corrida; e, depois, de 5 em 5 min até se obter a mesma quantidade de ozônio dissolvido no líquido por ao menos 15 min.

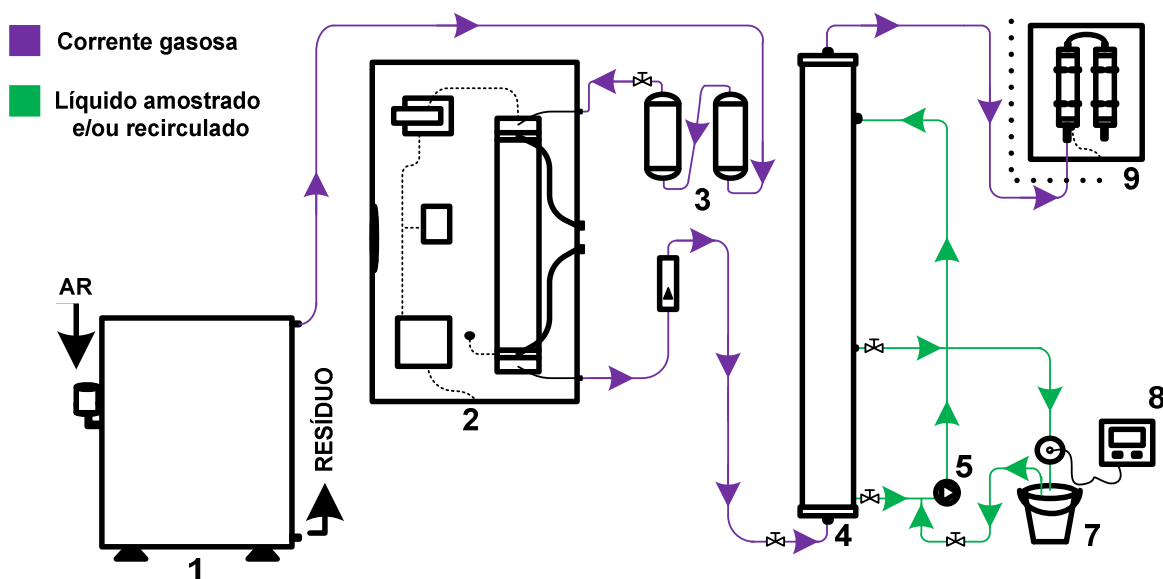


Figura 3.12: Configuração inicial da unidade de ozonização: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) reservatório de oxigênio; (4) coluna de borbulhamento; (5) bomba peristáltica; (6) recipiente para coleta de líquido amostrado; (7) medidor de ozônio dissolvido; (8) destruidor de ozônio instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.

Esse procedimento experimental se mostrou instável, uma vez que o sistema tinha seu meio modificado a todo o momento com relação ao volume de líquido ozonizado e a quantidade de ozônio dissolvido no líquido. Outro problema encontrado foi a pequena quantidade de pontos experimentais que eram obtidos, o que dificultava a construção da curva de ozonização da solução aquosa. Para solucionar o problema da quantidade de pontos experimentais por tempo e tornar o sistema mais estável, optou-se por modificar a configuração da unidade de ozonização a fim de se obter medida *online* de ozônio dissolvido no líquido.

Segunda etapa de desenvolvimento da unidade de ozonização

A segunda configuração da unidade de ozonização foi desenvolvida conforme apresenta a Figura 3.13. Esta configuração diferenciava-se da primeira pela adição de uma

bomba centrífuga, para fazer a recirculação do líquido amostrado, de um rotâmetro para medir a vazão do líquido amostrado e de uma trompa de vácuo para auxiliar na circulação do líquido amostrado e de um desgaseificador.

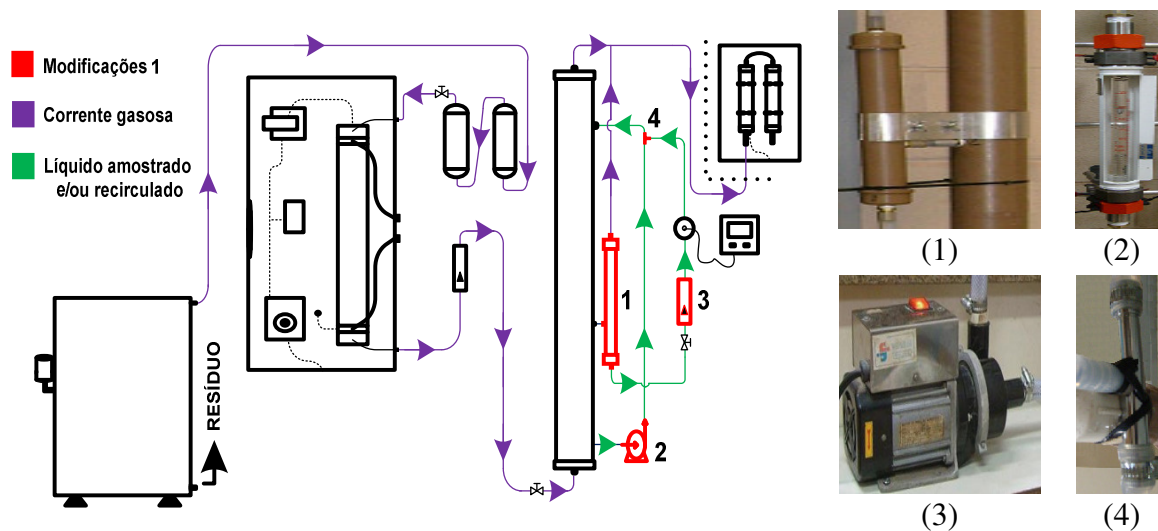


Figura 3.13: Modificações feitas no projeto inicial da unidade de ozonização: (1) desgaseificador; (2) rotâmetro para medir a vazão do líquido amostrado; (3) bomba centrífuga; (4) trompa de vácuo.

Um desgaseificador foi instalado nesta etapa, pois já havia sido detectado o problema da cavitação da bomba centrífuga, devido às bolhas de gás presentes no líquido amostrado, quando a unidade experimental para estudo da solubilidade de ozônio foi desenvolvida. O desgaseificador instalado foi projetado também segundo o princípio da separação inercial. Esse acessório foi construído em tubo de PVC soldável para água, marca Tigre, com diâmetro interno de 3,4 cm e altura de 35 cm, e a tomada para entrada do líquido com bolhas foi colocada a 13,5 cm da base do mesmo. A distância entre o ponto de saída do líquido da coluna de borbulhamento e o ponto de entrada do líquido no desgaseificador era de 7 cm.

A instalação da bomba centrífuga e da trompa de vácuo possibilitou a recirculação de líquido do ponto de amostragem, passando por dentro da célula do medidor de ozônio e

retornando à coluna. No entanto, com essa configuração do sistema não foi possível atingir a vazão necessária de 200 a 400 mL/min de líquido amostrado que passava pela célula do medidor de ozônio. A solução encontrada para aumentar a vazão de recirculação do líquido amostrado foi a instalação de uma bomba centrífuga logo após o ponto de amostragem.

Etapa final do desenvolvimento da unidade de ozonização

A Figura 3.14 apresenta o esquema final da unidade de ozonização em coluna de borbulhamento, que difere da segunda configuração pela instalação de mais uma bomba centrífuga localizada após o degaseificador com o propósito de auxiliar na recirculação do líquido amostrado. Para efeito comparativo, nessa figura, as primeiras modificações realizadas são indicadas pela cor vermelha e a modificação dessa etapa é apontada em azul.

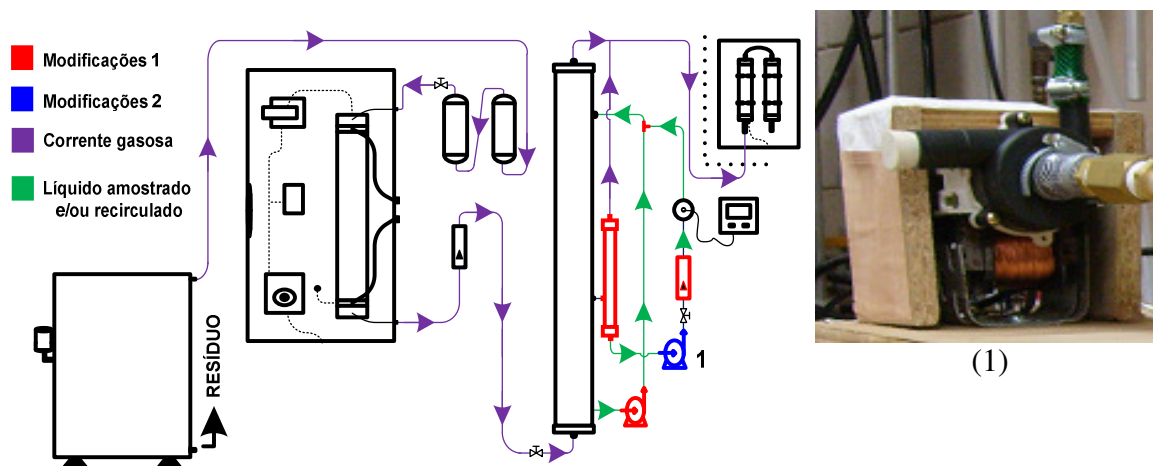


Figura 3.14: Modificação realizada na segunda configuração da unidade de ozonização: (1) bomba centrífuga para auxiliar na recirculação do líquido amostrado.

As alterações feitas nas duas configurações anteriores permitiram um controle rigoroso da vazão do líquido amostrado, mantendo o processo em condições estáveis sem perturbações no nível da célula de medida do ozônio dissolvido. Assim, a configuração experimental, apresentada na Figura 3.15, foi utilizada para aquisição dos dados

experimentais de ozonização de solução aquosa em coluna de borbulhamento, que serão apresentados no Capítulo 5.

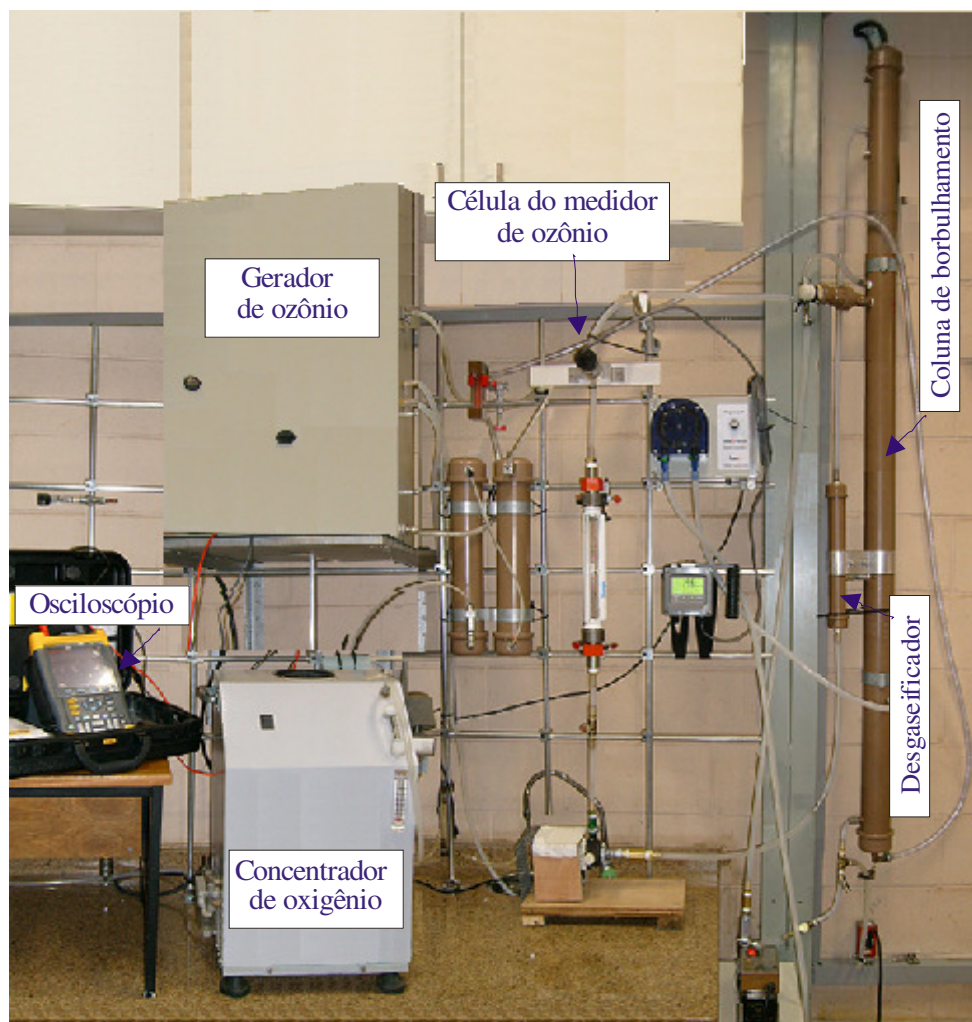


Figura 3.15: Configuração final da unidade de ozonização com a coluna de borbulhamento.

3.3. CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO

Os principais parâmetros que influenciam a produção de ozônio são a tensão e a frequência da corrente elétrica, assim como a qualidade e a pureza do gás utilizado na geração de ozônio. As altas frequências apresentam rendimentos maiores e são aplicadas

nas instalações que requerem produções elevadas (CHERNICHARO *et al.*, 2001). No gerador de ozônio utilizado, a tensão e a frequência da corrente elétrica são dependentes. Diante disso, optou-se por controlar a influência da frequência da corrente elétrica na produção de ozônio, visto que o gerador de ozônio opera em alta frequência. Para garantir a validade dos dados experimentais e facilitar a execução de experimentos futuros, fez-se a calibração do gerador de ozônio por meio de experimentos estatisticamente planejados.

Os métodos estatísticos são essenciais para um bom experimento já que seu uso no exame de dados resulta na retirada de conclusões objetivas. A sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez. Existem vários tipos de planejamento experimental, como o fatorial fracionado, o fatorial completo e o delineamento composto central rotacional (RODRIGUES e IEMMA, 2005). O planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) possibilita a elaboração de modelos preditivos das respostas em função das variáveis independentes. A qualidade de ajuste destes modelos é verificada por meio da análise de variância (ANOVA) e comparando-se as respostas obtidas experimentalmente com as estimadas pelo modelo. Se a qualidade do modelo é comprovada, este pode ser utilizado para prever a resposta e, também, é possível gerar superfícies de respostas. Estes gráficos ilustram a forma que os fatores controlados pelo pesquisador influenciam a resposta. Diante desse contexto, para a calibração do gerador de ozônio, fez-se uso planejamento experimental do tipo DCCR.

O DCCR é composto por um fatorial completo, pontos centrais e pontos axiais. Em um planejamento fatorial completo todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores são investigadas. Os fatores são as variáveis independentes e a variável dependente é denominada resposta. Assim, para um DCCR com 2 níveis e k fatores, tem-se 2^k pontos fatoriais, $2k$ pontos axiais e um número aleatório de pontos centrais. Os pontos fatoriais são do tipo ± 1 e os pontos axiais são calculados segundo

$$\alpha = (2)^{k/4} \quad (3.59)$$

Na calibração do gerador de ozônio, dois parâmetros operacionais do gerador de ozônio foram avaliados. Conseqüentemente, o DCCR utilizado foi composto de um fatorial completo 2^2 , 4 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios. Os pontos axiais utilizados foram do tipo $\pm \alpha$, onde $\alpha = (2)^{2/4} = 1,41$.

3.3.1. Configuração do sistema utilizado na calibração do gerador de ozônio

A calibração do gerador de ozônio foi realizada com a configuração experimental, mostrada na Figura 3.16. Nesse procedimento fez-se uso, principalmente, do concentrador de oxigênio, do gerador de ozônio, de três frascos lavadores de gás e do destruidor de ozônio, instalado fora do laboratório.

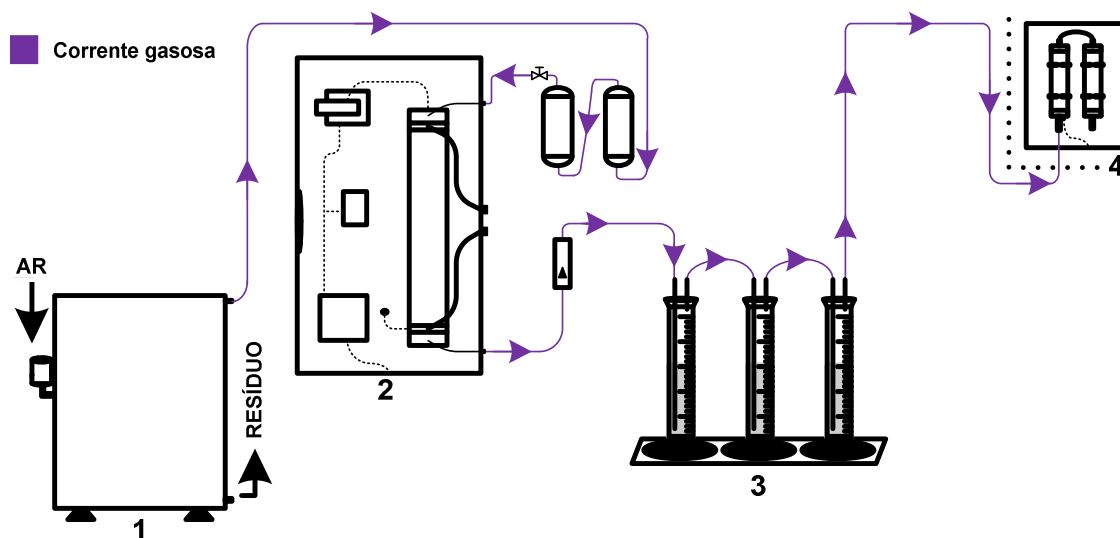


Figura 3.16: Configuração experimental utilizada na calibração do gerador de ozônio: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) frascos lavadores de gás em série para coletar ozônio (amostragem); (4) Destruidor de ozônio instalado do lado de fora do laboratório, em ambiente aberto.

3.3.2. Procedimento experimental utilizado na calibração do gerador de ozônio

Para quantificar o ozônio gerado, em cada experimento, fez-se uso do método 2350 E. *Ozone Demand/Requirement – Semi-Batch Method*, descrito por Eaton *et al.* (1995), onde a reação empregada para estimar a quantidade de ozônio presente na corrente gasosa consiste na liberação do iodo da solução de iodeto de potássio. Nessa reação, o elemento ativo é o oxigênio atômico liberado da molécula de ozônio, que se reverte em oxigênio molecular. A reação de oxidação do iodeto de potássio pelo ozônio é expressa por



Primeiramente, preparou-se a água livre da demanda de ozônio que seria, posteriormente, utilizada na preparação da solução de iodeto de potássio. Para isso, utilizou-se um frasco lavador de gás de 500 mL, com difusor poroso de vidro sinterizado, com poros de 100 a 160 μm , da Laborglas. Borbulhou-se ozônio em 500 mL de água destilada por 1 h e, depois, nesta mesma água foi borbulhado nitrogênio gasoso por mais 1 h. Esse procedimento foi realizado até que se obtivesse toda a quantidade de água livre de demanda de ozônio que seria utilizada na preparação da solução de iodeto de potássio. Na sequência, preparou-se a solução de iodeto de potássio, KI, 20 mg.L^{-1} e, também, as outras soluções que seriam utilizadas no procedimento de determinação da quantidade de ozônio gerado. As outras soluções que foram preparadas são: solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 2 mol/L; solução padrão de tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 mol/L e 0,005 mol/L; e, solução indicadora de amido, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 1% (m/v).

Quando todas as soluções estavam prontas, iniciou-se a realização das medidas da quantidade de ozônio gerado por tempo, que consiste na lavagem da corrente gasosa rica em ozônio que sai do gerador na solução de iodeto durante 10 min. Para lavagem do gás foram utilizadas três provetas graduadas de 1000 mL, colocadas em série, cada qual contendo 500 mL de solução de iodeto de potássio. A corrente gasosa contendo ozônio foi transportada do gerador de ozônio para a primeira proveta com o uso de mangueira de PVC

flexível e borbulhado no fundo desta com auxílio de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno. A corrente gasosa contendo ozônio que não reagiu foi canalizada, com o uso de uma mangueira de silicone, e borbulhada no fundo da segunda proveta da mesma forma que na primeira. Por conseguinte, a corrente gasosa contendo resquícios de ozônio que deixou a segunda proveta foi canalizada até uma terceira e borbulhada na solução de iodeto de potássio. A corrente gasosa liberada desta terceira proveta foi enviada para o destruidor de ozônio, por medida de segurança, com o auxílio de uma mangueira de PVC flexível.

Após o borbulhamento de ozônio, as soluções contidas nas provetas foram transferidas cada uma para um béquer. Na solução da primeira proveta adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 2 mol/L e titulou-se a mesma com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 mol/L padronizado até que a cor amarela do iodo praticamente desaparecesse. Adicionou-se, então, 2 mL de solução indicadora de amido e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul. O mesmo procedimento foi realizado com a solução de iodeto de potássio da segunda e da terceira proveta, no entanto titulou-se com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 mol/L, devido a quantidade reduzida de ozônio presente nestas soluções. A reação de oxidação dos íons tiosulfato pelo iodo que produz o ânion tetrationato é dada por



A quantidade de ozônio produzido (P_{O_3}), em mg/min, para cada condição estudada foi calculada segundo

$$P_{\text{O}_3} = \frac{[(A \times N_A) + (B \times N_B) + (C \times N_C)] \times 24}{t} \quad (3.62)$$

em que A, B e C são os volumes gastos, em ml, para titular o conteúdo da primeira, da segunda e da terceira proveta, respectivamente; N_A , N_B e N_C são as normalidades das

soluções padrão de tiosulfato de sódio, em mol/L, utilizadas para titular a solução contida na primeira, na segunda e na terceira proveta, respectivamente; t, o tempo de borbulhamento do gás, em minutos.

3.3.3. Resultados dos experimentos de calibração do gerador de ozônio

No gerador de ozônio utilizado, a tensão e a frequência da corrente elétrica utilizada na descarga corona são dependentes, o que impossibilita avaliar o efeito de dessas duas variáveis na produção de ozônio. Diante disso, optou-se por avaliar a influência da frequência da corrente elétrica na produção de ozônio, visto que o gerador de ozônio opera em alta frequência. Em relação ao gás de alimentação, avaliou-se apenas a influência da vazão de oxigênio na produção de ozônio, uma vez que a pureza do gás utilizado não pode ser controlada já que o concentrador de oxigênio utilizado produz constantemente uma corrente gasosa rica em oxigênio (90-95 %).

A Tabela 3.2 apresenta os valores utilizados no DCCR para as variáveis: frequência e vazão de gás. Para ambas as variáveis a faixa de estudo escolhida foi devido a limitações operacionais do equipamento e garantia de estabilidade do sistema.

Tabela 3.2: Códigos e valores originais das variáveis utilizadas no DCCR.

Variáveis	Códigos	Unidades	Níveis				
			-1,41	-1	0	+1	+1,41
Frequência da corrente elétrica (f_{Hz})	x_1	Hz	2200	2636	3700	4764	5200
Vazão da corrente gasosa (F_{gas})	x_2	L/min	1,0	1,4	2,5	3,6	4,0

Fez-se uma análise preliminar da variação da tensão da corrente elétrica no gerador de ozônio em função da frequência elétrica utilizada no mesmo. Para isso, vinte e cinco pontos equidistantes, da posição mínima e máxima do seletor de frequência, foram determinados. Tanto a frequência quanto a tensão da corrente elétrica foram medidas quatro vezes em cada ponto, de forma aleatória, por um osciloscópio, modelo 199C, da marca

Fluke. A média dos valores obtidos em cada ponto foi calculada para ambas as variáveis e o resultado é apresentado na Figura 3.17. Nessa figura também é apresentado o valor da tensão correspondente a cada frequência utilizada nos experimentos do DCCR.

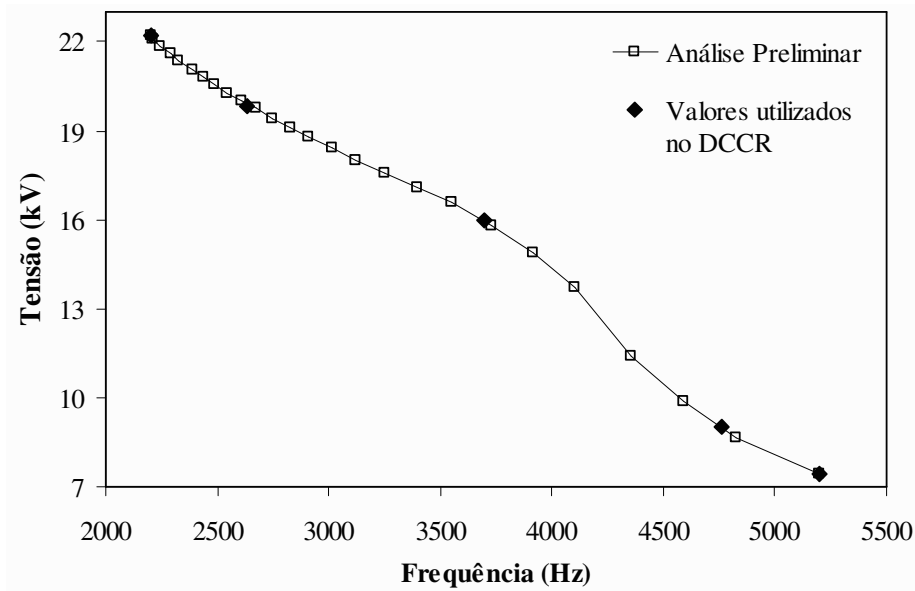


Figura 3.17: Tensão em função da frequência da corrente elétrica no gerador de ozônio.

Na Tabela 3.3 são apresentados os níveis codificados, em cada ensaio e, também, os valores das variáveis respostas obtidas. As respostas analisadas foram: produtividade de ozônio, ou seja, a quantidade de ozônio gerado por tempo, obtida experimentalmente; e a concentração de ozônio na fase gasosa, calculada por

$$Y_{2,exp} = \frac{Y_{1,exp}}{F_{gas}} \quad (3.63)$$

em que $Y_{2,exp}$ é a concentração de ozônio na fase gasosa calculada a partir dos dados experimentais, em g/m^3 ; $Y_{1,exp}$ é a produtividade de ozônio obtida experimentalmente, em mg/min ; e, F_{gas} é a vazão da corrente gasosa, em L/min .

Tabela 3.3: Condições experimentais e respostas.

Ensaio	Sequência do DCCR	Frequência da corrente elétrica codificada	Vazão da corrente gasosa codificada	Produtividade de Ozônio	Concentração de ozônio na fase gasosa
		x_1	x_2	$Y_{1,exp}$ (mg/min)	$Y_{2,exp}$ (g/m ³)
01	2	+1	-1	0,048	0,034
02	5	-1,41	0	43,547	17,417
03	9	0	0	35,792	14,317
04	11	0	0	36,050	14,420
05	6	+1,41	0	0,110	0,044
06	10	0	0	35,962	14,385
07	1	-1	-1	42,734	30,525
08	3	-1	+1	43,474	12,076
09	7	0	-1,41	29,522	29,522
10	8	0	+1,41	37,404	9,351
11	4	+1	-1	0,060	0,017

Verifica-se, na Tabela 3.3, que conforme a frequência da corrente elétrica e/ou a vazão de gás são modificadas, a produtividade de ozônio varia de 0,048 a 43,547 mg/min e a concentração de ozônio na fase gasosa de 0,017 a 30,525 g/m³. Com base nos resultados, dois modelos empíricos de 2ª ordem em função dos fatores codificados, representados pela Equação 3.64 e 3.65, foram ajustados para as respostas estudadas.

$$Y_1 = 35,9347 - 18,4411 x_1 + 1,4874 x_2 - 8,5698 x_1^2 - 2,7525 x_2^2 + \\ - 0,1820 x_1 x_2 \quad (3.64)$$

$$Y_2 = 14,3740 - 8,3899 x_1 - 5,8740 x_2 - 3,6769 x_1^2 + 1,6761 x_2^2 + \\ + 4,6080 x_1 x_2 \quad (3.65)$$

sendo que Y_1 é a produtividade de ozônio calculada por meio do modelo codificado, em mg/min; Y_2 é a concentração de ozônio na fase gasosa calculada a partir do modelo codificado, em g/m³; x_1 é a frequência da corrente elétrica codificada, adimensional; e, x_2 é a vazão da corrente gasosa codificada, adimensional.

Após a obtenção dos modelos, foi necessário fazer uma análise estatística para avaliar os parâmetros do mesmo, de modo a determinar a influência de cada um na resposta estudada. Os parâmetros estatisticamente significativos ou não dos modelos ajustados, para as respostas Y_1 e Y_2 , podem ser visualizados nos gráficos de Pareto mostrados nas Figuras 3.18a e 3.18b, respectivamente. O gráfico de Pareto apresenta os efeitos de cada parâmetro em ordem crescente e mostra os valores de t de Student calculado para cada variável no limite de significância escolhido (usualmente, 95 %). O valor de t de Student foi calculado dividindo-se o efeito do parâmetro pelo erro padrão. Conseqüentemente, quanto menor o valor de t de Student, menor é o valor do efeito em relação ao erro padrão. Além disso, quanto maior o valor de t de Student, menor é o p -valor e maior é o nível de significância em que os efeitos são significativos.

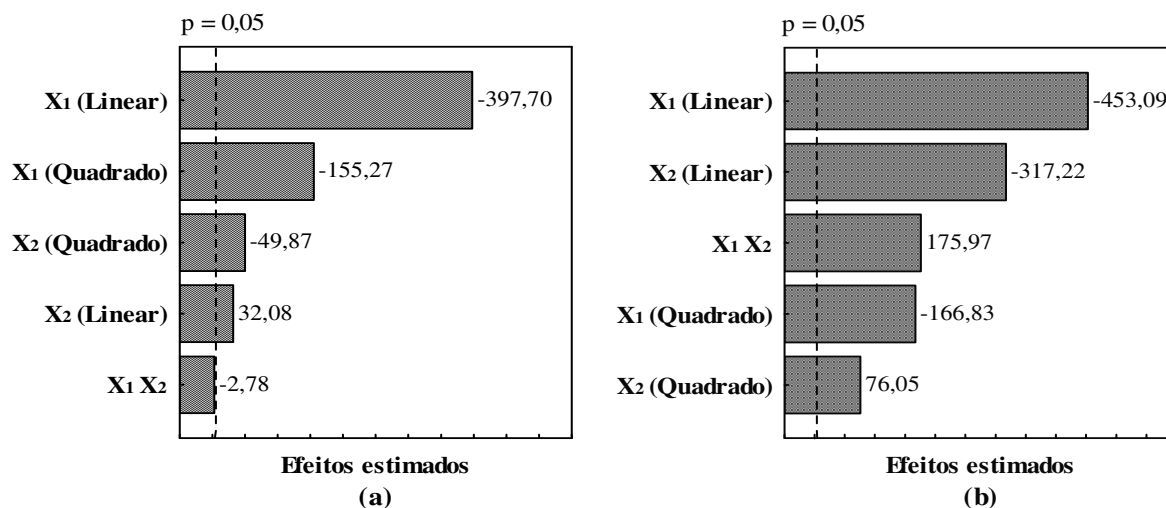


Figura 3.18: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados de cada parâmetro do modelo para as respostas: (a) produtividade de ozônio, Y_1 ; (b) concentração de ozônio na fase gasosa, Y_2 .

A Figura 3.18a mostra que o termo de interação entre as variáveis x_1 e x_2 não é estatisticamente significativo a 95% de confiança, portanto esse termo poderia ser ignorado ao construir o modelo. Segundo Rodrigues e Iemma (2005), há certa divergência de opiniões sobre o fato de retirar ou não do modelo os parâmetros inerentes a uma interação não-significativa e cada caso deve ser estudado isoladamente. No caso em questão, ao se retirar o termo x_1x_2 não se têm problemas de graus de liberdade para o resíduo e a significância dos efeitos principais fica apenas levemente alterada, mantendo o p-valor menor que 0,001. Da mesma maneira, o coeficiente de determinação (R^2), que representa a porcentagem da variação total na resposta explicada pelo modelo de regressão, permanece praticamente inalterado. Logo, manter ou retirar do modelo o parâmetro x_1x_2 não implica em grandes diferenças sobre as conclusões. Por esse motivo, optou-se por seguir a análise com o modelo completo. Verifica-se, também, na Figura 3.18a que o termo de maior efeito em relação ao erro padrão é o termo x_1 . Na Figura 3.18b, observa-se que todos os termos são estatisticamente significativos, respeitando o nível de significância de 5%, e o termo de menor efeito em relação ao erro padrão é o termo x_2 quadrático.

A qualidade dos modelos ajustados é avaliada pela análise de variância (ANOVA), com base no teste F e pelo coeficiente de determinação (R^2), o que fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total da

resposta (RODRIGUES; IEMMA, 2005). A análise de variância dos modelos para a produtividade de ozônio e para a concentração de ozônio na fase gasosa pode ser visualizada nas Tabelas 3.4 e 3.5, respectivamente.

Tabela 3.4: ANOVA para o modelo da resposta produtividade de ozônio (Y_1).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F_{calc}	p-valor
Regressão	3153,496	5	630,699	19,319	0,003
Resíduos	163,233	5	32,647		
Falta de ajuste	163,199	3	54,400		
Erro puro	0,034	2	0,017		
Total	3316,729	10			

$$R^2 = 95,08\% ; F_{5; 5; 0,05} = 5,05$$

Tabela 3.5: ANOVA para o modelo da resposta concentração de ozônio na fase gasosa (Y_2).

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F_{calc}	p-valor
Regressão	1047,443	5	209,489	13,697	0,006
Resíduos	76,469	5	15,294		
Falta de ajuste	76,464	3	25,488		
Erro puro	0,005	2	0,0025		
Total	1123,911	10			

$$R^2 = 93,20\% ; F_{5; 5; 0,05} = 5,05$$

Observa-se, na Tabela 3.4, que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é alta, em torno de 95%. Além disso, o valor calculado de F para a regressão é 3,8 vezes maior do que o valor tabelado de $F_{5; 5; 0,05}$ (5,05) e apresenta alta significância (p-valor = 0,003), a 95% de confiança. Com isso, verifica-se que o modelo proposto para a resposta produtividade de ozônio (Y_1) em função das variáveis estudadas se ajustam aos resultados experimentais e a curva de contorno que será construída apresentará resultados confiáveis.

Na ANOVA, apresentada na Tabela 3.5, observa-se que, ao nível de confiança de 95%, o valor calculado de F para a regressão é 2,7 vezes maior do que o tabelado de $F_{5; 5; 0,05}$ (5,05) e o p-valor é significativo, ou seja, menor que o nível α , de significância, de (0,05). Também, avalia-se pelo coeficiente de determinação (R^2), que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é boa, maior que 93%. Assim, conclui-se que o modelo se adapta bem aos dados experimentais e que a superfície de contorno a ser construída fornece informações com grau elevado de precisão.

As Figuras 3.19a e 3.19b apresentam os valores obtidos experimentalmente versus os valores previstos pelos modelos para as respostas Y_1 e Y_2 . Em ambas observa-se uma boa concordância entre eles como era de se esperar pelo resultado das ANOVAS.

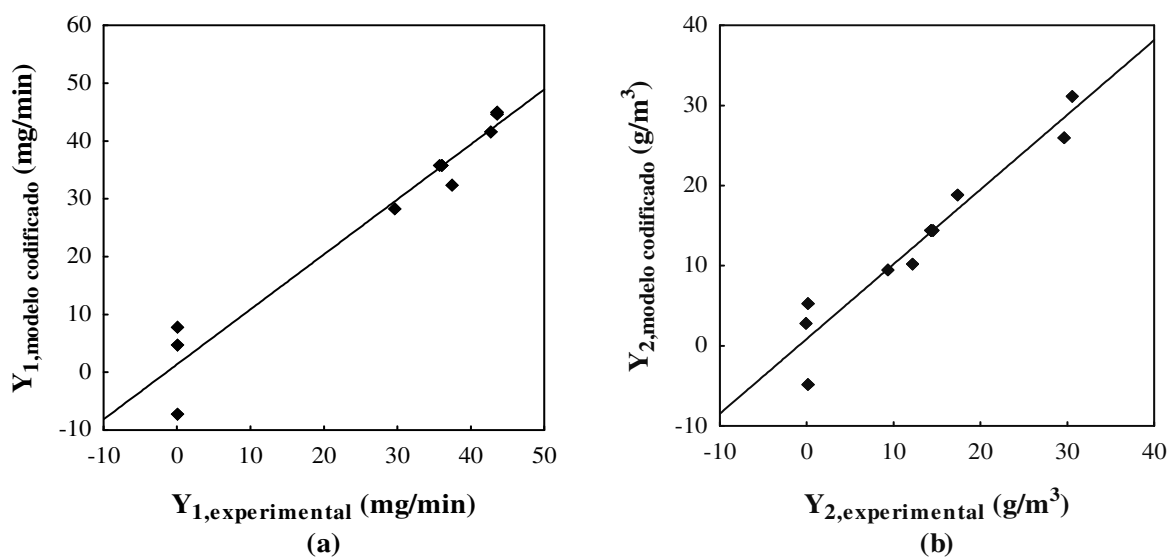


Figura 3.19: Valores previstos pelo modelo codificado *versus* dados experimentais para as respostas: **(a)** produtividade de ozônio, Y_1 ; **(b)** concentração de ozônio na fase gasosa, Y_2 .

Modelos com as variáveis independentes em valores reais, como mostram as Equações 3.66 e 3.67, foram obtidos dos modelos codificados representados pelas Equações 3.64 e 3.65, para as respectivas respostas: produtividade de ozônio e concentração de ozônio na fase gasosa.

$$\hat{Y}_1 = -22,6019 + 3,9074 \cdot 10^{-2} f_{\text{Hz}} + 13,2990 F_{\text{gas}} - 7,5698 \cdot 10^{-6} f_{\text{Hz}}^2 +$$

$$- 2,2748 F_{\text{gas}}^2 - 1,5560 \cdot 10^{-4} f_{\text{Hz}} F_{\text{gas}} \quad (3.66)$$

$$\hat{Y}_2 = 57,5124 + 6,3062 \cdot 10^{-3} f_{\text{Hz}} - 26,8334 F_{\text{gas}} - 3,2479 \cdot 10^{-6} f_{\text{Hz}}^2 +$$

$$+ 1,3852 F_{\text{gas}}^2 + 3,9371 \cdot 10^{-3} f_{\text{Hz}} \cdot F_{\text{gas}} \quad (3.67)$$

em que \hat{Y}_1 é a produtividade de ozônio calculada pelo modelo não-codificado, em mg/min; \hat{Y}_2 é a concentração de ozônio na fase gasosa obtida do modelo não-codificado, em g/m³; f_{Hz} é a frequência da corrente elétrica, em Hz; e, F_{gas} é a vazão da corrente gasosa, em L/min.

Para validação dos modelos com as variáveis reais, os valores previstos por esses modelos foram comparados com os obtidos pelos modelos com variáveis codificadas, conforme é apresentado nas Figuras 3.20a e 3.20b. Nessas figuras, é possível observar que para ambas as respostas, \hat{Y}_1 e \hat{Y}_2 , o modelo não-codificado apresenta o mesmo valor que o modelo codificado, tornando-o válido também.

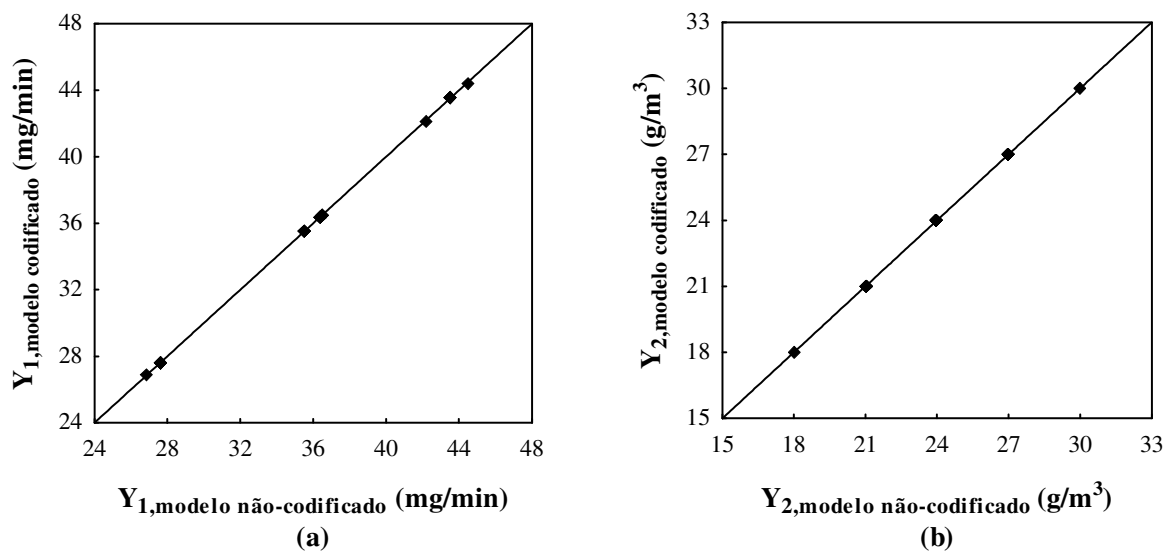


Figura 3.20: Valores previstos pelo modelo não-codificado *versus* valores previstos pelo modelo codificado para as respostas: (a) produtividade de ozônio, Y_1 ; (b) concentração de ozônio na fase gasosa, Y_2 .

As curvas de contorno construídas em função dos modelos não-codificados que descrevem as respostas \hat{Y}_1 e \hat{Y}_2 em função das variáveis estudadas são apresentadas nas Figuras 3.21 e 3.22, respectivamente. Na Figura 3.21 verifica-se a existência de uma região de produtividade de ozônio maximizada, com valor aproximado de 40 mg/min, onde se encontra uma faixa de combinações de frequência elétrica de 2200 a 3000 Hz e vazão de gás de 1,9 a 3,7 L/min. Também, observa-se nessa figura, a queda gradativa na produtividade de ozônio com o aumento da frequência a partir de 3000 Hz, independentemente da vazão de gás, atingindo o valor zero para a frequência de 5200 Hz. A Figura 3.22 mostra que, nas condições estudadas, a maior concentração de ozônio na fase gasosa é obtida na frequência de 2200 a 2500 Hz, com vazão de gás de 1,0 L/min. Por outro lado, a análise em conjunto das duas curvas de contorno (Figuras 3.21 e 3.22) mostra que uma alta produtividade de ozônio e uma satisfatória concentração de ozônio na fase gasosa são obtidas quando a frequência da corrente elétrica numa faixa de 2200 a 2700 Hz é combinada com a vazão da corrente gasosa entre 1,5 a 2,0 L/min para as condições analisadas neste trabalho.

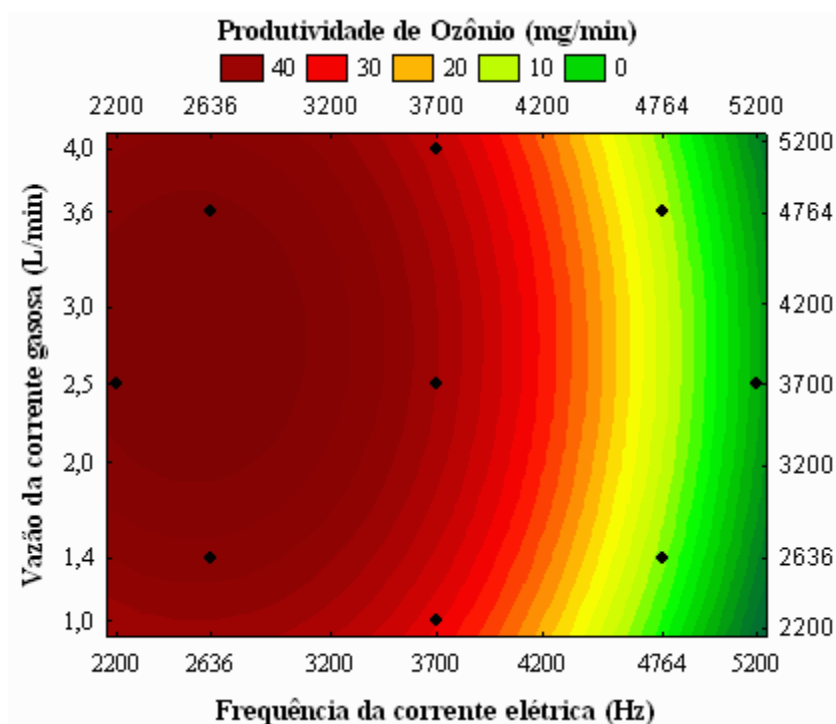


Figura 3.21: Curva de contorno para a produtividade de ozônio em função da vazão da corrente gasosa rica em oxigênio e da frequência da corrente elétrica.

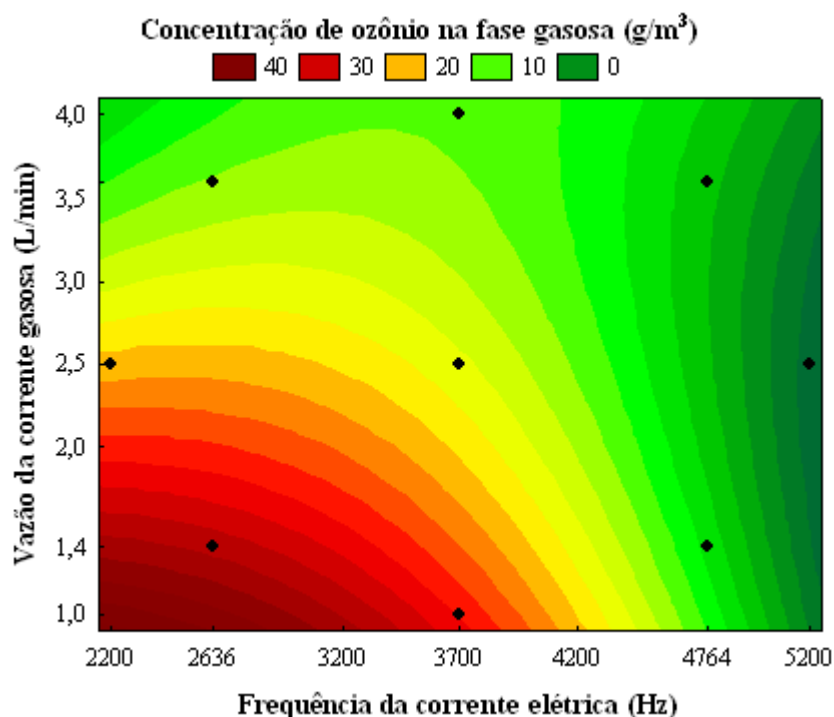


Figura 3.22: Curva de contorno para a concentração de ozônio na fase gasosa em função da vazão da corrente gasosa rica em oxigênio e da frequência da corrente elétrica.

Durante a realização da calibração do gerador de ozônio verificou-se que o uso de mangueira de silicone de diferentes tamanhos no transporte da mistura gasosa oxigênio-ozônio do gerador até o ponto de amostragem influenciava nos resultados. Diante dessa observação, decidiu-se quantificar a perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa contendo ozônio.

3.4. DETERMINAÇÃO DA PERDA DE OZÔNIO NAS LINHAS DE FLUXO DA CORRENTE GASOSA

Encontra-se na literatura que, para a utilização do ozônio, o transporte do mesmo do local de sua geração até o ponto de aplicação, dá-se em tubulações de material polimérico (MONTALVÃO e JUNQUEIRA, 2008; KUNZ *et al.*, 1999; PEREIRA e GARCIA, 2006; OGATA e NAGAHATA, 2000). Tendo em vista o seu alto poder de oxidação ($E_0 = 2,08 \text{ V}$), o ozônio pode atacar quimicamente o material do que é feito a tubulação. A interação do ozônio com o equipamento e a tubulação é um fator-chave que deve ser considerado no projeto de unidades de ozonização.

O efeito corrosivo do ozônio depende da concentração empregada. Em altas concentrações ele pode corroer certos materiais, como aço, nylon, borracha natural, polipropileno, etc. Tais concentrações altas normalmente acontecem dentro do gerador de ozônio, na linha de fluxo do ozônio ou no sistema que injeta o ozônio na água (PASCUAL *et al.*, 2007).

O PTFE (poli-tetra-fluor-etileno / Teflon®), o PP (polipropileno) e o PVC (cloreto de polivinila) apresentam uma resistência à corrosão por ozônio considerada boa ou excelente, mas podem sofrer degradação ao longo do tempo (SLEEPER e HENRY, 2002). A reação química do ozônio com o PVC é explicada por Kurose *et al.* (2008). Esses autores afirmam que os átomos de cloros presentes nas moléculas de cloreto de vinil no PVC são convertidos em ácido hidroxílico, cetona e grupos carboxílicos pela ozonização.

A borracha de silicone, segundo Pascual *et al.* (2007), é resistente em curto prazo. Segundo Chanda e Roy (1998), a borracha de silicone é um composto sintético semi-orgânico e, usualmente, são utilizados aditivos na sua fabricação, tais como peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, perbenzoato de t-butila e dióxido de titânio, para melhorar algumas propriedades dessa borracha. Esses aditivos modificam a cadeia principal da borracha de silicone, tornando-a mais suscetível à reação com ozônio. Por outro lado, Kunz *et al.* (1999) afirmam que utilizaram tubos de silicone na montagem de unidades de ozonização, por se tratar de um material inerte ao ozônio.

Outro ponto a ser considerado na escolha do material durante a montagem da unidade de ozonização é a questão da permeabilidade do ozônio em materiais poliméricos. Segundo Massey (2003), a difusão de oxigênio e de outros gases através de PVC flexível pode ocorrer devido à adição de plastificantes na fabricação deste polímero. O plastificante aumenta a mobilidade da cadeia molecular e a distância intermolecular, resultando em caminhos maiores e mais diretos para a difusão de moléculas de gás. Massey (2003) e Zhang e Cloud (2006) citam que a borracha de silicone tem forças intermoleculares baixas e ligações simples, as quais unem os átomos alternantes de silício e oxigênio da cadeia principal, o que resulta em uma quantidade maior que a normal de volumes livres e um alto grau de mobilidade da cadeia e, conseqüentemente, torna este elastômero o mais permeável dentre elastômeros conhecidos. A permeabilidade da borracha de silicone diminui

significativamente com o aumento da polaridade dos grupos independentes ao longo das cadeias de siloxano e é controlada mais pela solubilidade de um determinado gás do que pela difusividade deste (ZHANG e CLOUD, 2006).

Devido a essas informações divergentes, visou-se avaliar a perda de ozônio presente na corrente gasosa transportada em tubulações fabricadas com duas matérias-primas diferentes: PVC flexível e de borracha de silicone.

3.4.1. Configuração experimental utilizada no estudo da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa

A perda de ozônio foi avaliada em linhas de fluxo fabricadas com duas matérias-primas diferentes: PVC flexível e borracha de silicone. As características dos tubos utilizados são apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Características dos tubos de PVC flexível e de borracha de silicone.

Características do tubo	PVC Flexível	Borracha de Silicone
Fabricante	Himaflex – Tecnologia em plásticos –	Vicente Spisso – Artefatos de Borracha –
Diâmetro interno	0,9 cm	0,8 cm
Diâmetro externo	1,4 cm	1,4 cm
Espessura da parede	0,25 cm	0,30 cm
Massa específica	1,18 g/cm ³	1,40 g/cm ³
Principais aditivos	Ftalato de dioctila (DOP) Carbonato de cálcio	Informação não fornecida pelo fabricante

Na configuração experimental utilizada no desenvolvimento dessa etapa desta Tese de Doutorado fez-se uso, principalmente, do concentrador de oxigênio, do gerador de

ozônio, de três frascos lavadores de gás e do destruidor de ozônio. A Figura 3.23 apresenta o esquema dessa configuração.

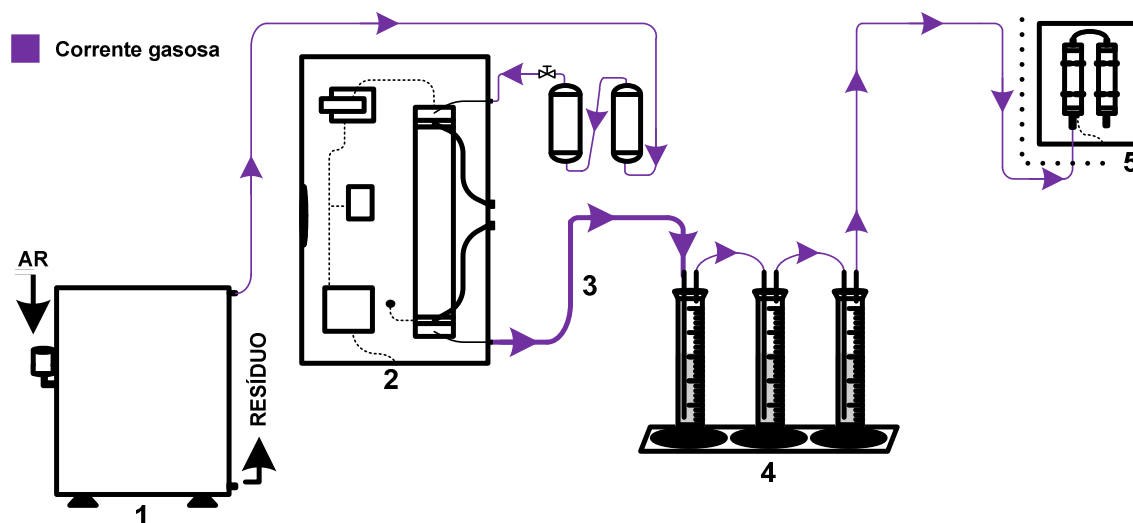


Figura 3.23: Configuração experimental utilizada na determinação da perda de ozônio em linhas de fluxo da corrente gasosa: (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) tubulação de PVC flexível ou borracha de silicone; (4) frascos lavadores de gás em série para coletar ozônio (ponto de amostragem); (5) destruidor de ozônio instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.

A mistura gasosa contendo ozônio foi transportada da saída do gerador até o ponto de coleta (provetas em série) utilizando-se os tubos de PVC flexível e de borracha de silicone, ambos com 210 cm de comprimento. O fluxo mássico de ozônio, logo após o gerador de ozônio, também foi quantificado e para transportar corrente gasosa contendo ozônio até o ponto de coleta, fez-se uso de tubos com 10 cm de comprimento. Assim, descontando o tamanho do tubo utilizado para medir o fluxo mássico na saída do gerador, a perda de ozônio foi avaliada em 200 cm de tubulação fabricada com dois materiais diferentes: PVC flexível e de silicone. Tendo em vista as características tóxicas do ozônio, canalizou-se a mistura gasosa que deixava a terceira proveta até o destruidor de ozônio, que foi instalado fora do laboratório, em ambiente aberto.

3.4.2. Procedimento experimental utilizado na determinação da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa

Com o objetivo de estudar a perda de ozônio, durante o transporte de uma mistura gasosa que contém ozônio em tubulações de PVC flexível e de borracha de silicone, mediu-se o fluxo mássico de ozônio em cada experimento. Para tanto, fez-se uso do método iodométrico, por meio da titulação indireta, utilizando-se volumetria de oxirredução, descrito por Eaton *et al.* (1995), que consiste no borbulhamento de ozônio (O_3) em uma solução de iodeto de potássio (KI).

Para analisar a mistura gasosa rica em ozônio, fez-se uso de três provetas graduadas de 1000 mL, colocadas em série, cada uma contendo 500 mL de solução iodeto de potássio. A corrente gasosa foi borbulhada no fundo de cada proveta com auxílio de um tubo de vidro de 3 mm de diâmetro interno. Por medida de segurança, a corrente gasosa que deixava a terceira proveta foi canalizada, com o auxílio de uma mangueira de PVC flexível, até o destruidor de ozônio, instalado do lado de fora do laboratório, em ambiente aberto.

3.4.3. Resultados dos experimentos de determinação da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa

Nesta etapa do trabalho, diferentes vazões da mistura gasosa contendo ozônio foram utilizadas na avaliação da perda de ozônio nas linhas de fluxo da corrente gasosa. Para cada vazão da corrente gasosa estudada, mediu-se o fluxo mássico de ozônio na saída do gerador e no ponto de coleta situado a 200 cm de distância do gerador.

Primeiramente, avaliou-se a perda de ozônio para as vazões da corrente gasosa de 1,4; 2,5 e 3,6 L/min. A frequência da corrente elétrica do gerador de ozônio foi ajustada para obter, aproximadamente, o mesmo fluxo mássico de ozônio na saída do gerador para as diferentes vazões da corrente gasosa na saída do gerador. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 3.7. Os resultados apresentados nessa Tabela permitem verificar que houve perda de ozônio na linha de fluxo, seja esta feita de PVC ou de silicone. A Figura 3.24 mostra a perda de ozônio, em porcentagem, para cada vazão da corrente gasosa, calculada segundo

$$R_{O_3} = \frac{W_{O_3, \text{gerador}} - W_{O_3, \text{linha de fluxo}}}{W_{O_3, \text{gerador}}} \times 100\% \quad (3.68)$$

em que R_{O_3} é a porcentagem da perda de ozônio; $W_{O_3, \text{gerador}}$ é o fluxo mássico de ozônio na saída do gerador, em mg/min; e, $W_{O_3, \text{linha de fluxo}}$ é o fluxo mássico de ozônio no ponto de coleta, em mg/min.

Tabela 3.7: Quantidade de ozônio na saída do gerador e no ponto de coleta: influência da vazão volumétrica da mistura gasosa.

Vazão da corrente gasosa (L/min)	Fluxo Mássico de O ₃ - Gerador - (mg/min)	Fluxo Mássico de O ₃ - PVC flexível - (mg/min)	Fluxo Mássico de O ₃ - Silicone - (mg/min)
1,4	43,8	42,9	43,4
2,5	44,4	43,5	44,0
3,6	44,4	43,5	44,0

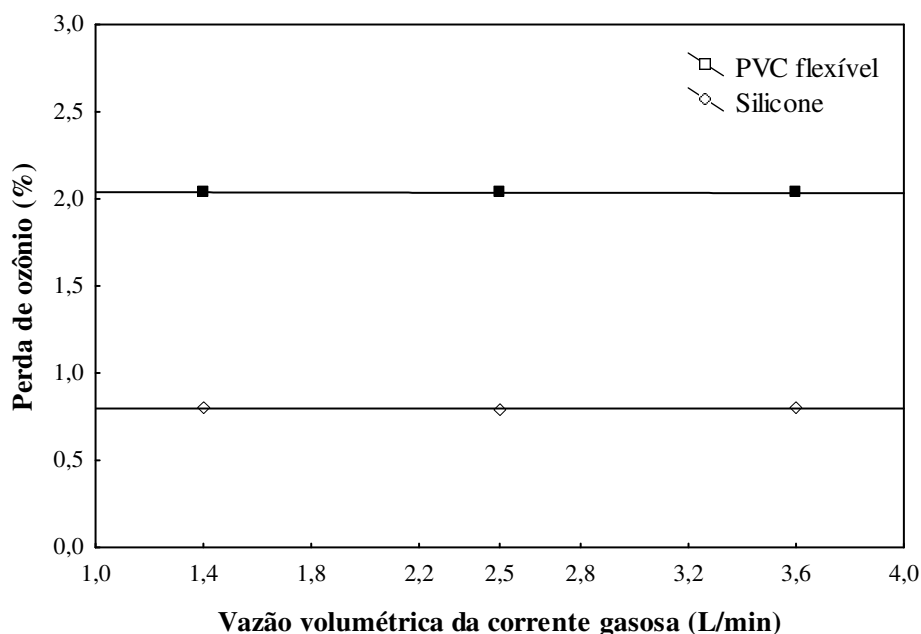


Figura 3.24: Perda de ozônio em função da vazão volumétrica da corrente gasosa.

Observa-se, na Figura 3.24, que houve, em média, perda de 0,8 % de ozônio na corrente gasosa que percorreu o tubo de borracha de silicone e perda de 2,0 % de ozônio na que passou pelo tubo de PVC flexível. Observa-se que, em ambas as linhas de fluxo, a perda de ozônio presente na corrente gasosa mantém-se praticamente inalterada, independentemente da vazão da corrente gasosa.

A perda de ozônio também foi avaliada em três diferentes concentrações de ozônio na corrente gasosa, como mostra a Tabela 3.8. A concentração de ozônio na corrente gasosa foi calculada dividindo-se o fluxo mássico de ozônio obtido experimentalmente pela vazão volumétrica da corrente gasosa. Verifica-se, na Tabela 3.8, que ocorreu perda de ozônio tanta na linha de fluxo de PVC como na de silicone, nas três concentrações de ozônio na fase gasosa estudadas. A perda de ozônio em cada tubulação, nas concentrações de ozônio na fase gasosa avaliadas, é calculada pela Equação 3.68 e os resultados são mostrados na Figura 3.25.

Tabela 3.8: Quantidade de ozônio na saída do gerador e no ponto de coleta: influência da concentração de ozônio na corrente gasosa.

Vazão da corrente gasosa (L/min)	Concentração de O ₃ - Gerador - (g/m ³)	Concentração de O ₃ - PVC flexível - (g/m ³)	Concentração de O ₃ - Silicone - (g/m ³)
2,5	17,8	17,4	17,6
2,5	14,7	14,7	14,6
2,5	11,7	11,4	11,6

Observa-se, na Figura 3.25, a perda percentual de ozônio maior quando a concentração de ozônio presente na corrente gasosa é menor, em ambas as linhas de fluxo. A diferença média entre as perdas de ozônio foi de 0,213 % e de 0,042 % para as tubulações de PVC flexível e de silicone, respectivamente.

Os resultados obtidos permitiram que algumas suposições fossem feitas para justificar a perda de ozônio na linha de fluxo da corrente gasosa: autodecomposição do ozônio; permeabilidade ao ozônio do PVC flexível e da borracha de silicone; e, reação do ozônio com o material (PVC flexível ou borracha silicone) de que é feita a tubulação.

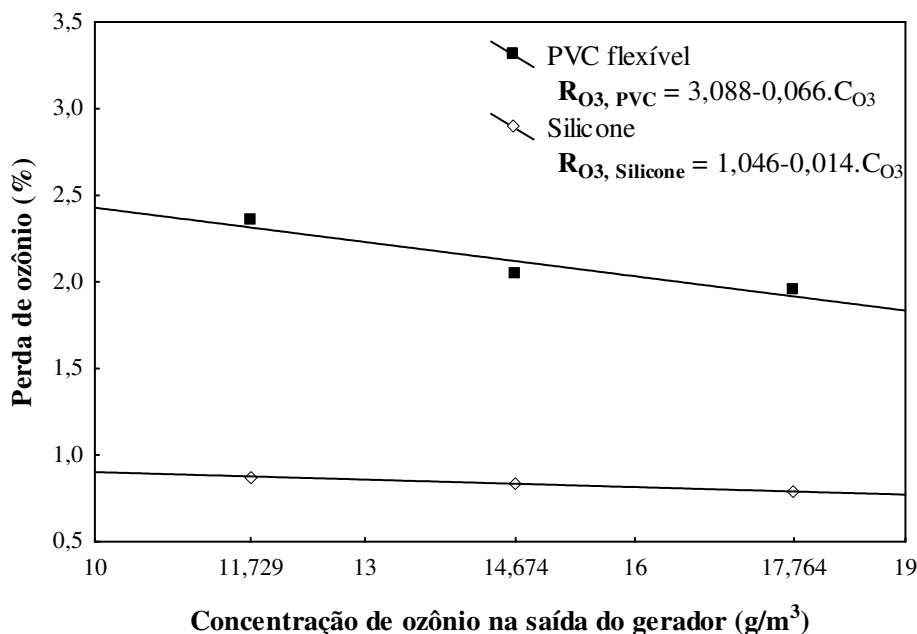


Figura 3.25: Perda de ozônio em função da concentração de ozônio na saída do gerador.

Para verificar a possibilidade de ocorrer a permeação do ozônio pelas paredes dos tubos, e, conseqüentemente, contaminar o ambiente, fez-se um teste qualitativo para determinar a possível existência do ozônio do lado externo dos tubos. Para tanto, filtros de papéis embebidos com solução de iodeto de potássio (incolor), com as mesmas características da utilizada para medir o fluxo mássico de ozônio, foram enrolados ao longo das tubulações de PVC e de silicone. Na sequência, duas correntes gasosas a 1,4 e 2,5 L/min, com concentração de ozônio de 31,3 e 17,6 g/m^3 , respectivamente, percorreram esses tubos, por 6 h cada uma. Assim, caso o ozônio atravessasse a parede dos tubos, este oxidaria o iodeto de potássio e formaria iodo, levando a formação de manchas escuras no papel de filtro, decorrente da coloração do composto formado. No entanto, ao longo de ambos os tubos de PVC e de silicone, nenhuma mancha apareceu no papel de filtro, o que leva a concluir que o ozônio não atravessa as paredes dos tubos analisados de modo a atingir o meio externo. Diante desse resultado, a possibilidade da perda de ozônio ser devido à permeabilidade ao ozônio dos materiais utilizados na fabricação dos tubos pode ser descartada.

3.5. CONCLUSÕES

A montagem da unidade para estudo da solubilidade de ozônio em solução aquosa contribuiu para adequação do gerador de ozônio e mostrou o problema da presença de bolhas de gás no líquido amostrado. A instalação do controlador de frequência elétrica no gerador de ozônio permitiu que a vazão da corrente gasosa fosse modificada sem alterar a concentração de ozônio na mistura gasosa e vice-versa, o que possibilitou a calibração do gerador de ozônio. Para solucionar o problema das bolhas no líquido amostrado, optou-se por construir um desgaseificador baseado no princípio da separação inercial, após uma pesquisa sobre as possíveis maneiras de fazer a separação gás-líquido. O desgaseificador apresentou o desempenho esperado, visto que tanto a bomba centrífuga como o medidor de ozônio passaram a funcionar corretamente. Por fim, foi possível a obtenção de dados confiáveis para o estudo da solubilidade de ozônio em água, que serão apresentados no Capítulo 4.

A montagem da unidade de ozonização com a coluna de borbulhamento foi um pouco mais trabalhosa, pois envolveu a adequação de um projeto inicial. A modificação mais importante feita na primeira configuração da unidade de ozonização foi a forma de medir o ozônio presente na solução aquosa, que passou a ser *online*. No entanto, para que isso fosse possível, a unidade de ozonização em coluna de borbulhamento sofreu alterações durante a sua instalação. Essas mudanças permitiram o desenvolvimento dos ensaios experimentais que serão apresentados no Capítulo 5.

Os resultados obtidos na calibração do gerador de ozônio mostraram que, nas condições experimentais estudadas, a eficiência do gerador é altamente dependente da vazão da corrente gasosa e da frequência da corrente elétrica. Por meio da metodologia da superfície de resposta, com base no ajuste de modelos empíricos, foi possível identificar condições experimentais capazes de obter uma boa produtividade de ozônio, juntamente com uma alta concentração do mesmo na fase gasosa, ao se combinar a frequência da corrente elétrica numa faixa de 2200 a 2700 Hz com a vazão da corrente gasosa entre 1,5 a 2,0 L/min. Estes modelos podem ser utilizados com segurança para prever a produtividade de ozônio e a concentração do ozônio na fase gasosa.

Na análise das perdas de ozônio na linha de fluxo da corrente gasosa foi possível verificar que, embora pequenas, as perdas de ozônio devem ser consideradas e certamente

dependem dos materiais das tubulações e suas características particulares, como aditivos utilizados na fabricação, espessura das paredes, etc. Essas perdas podem estar associadas à reação química do ozônio com o material (PVC flexível e borracha de silicone) e à autodecomposição do ozônio. Portanto, ao longo do tempo, pode haver uma degradação da tubulação de PVC flexível e de silicone utilizadas no transporte de correntes gasosas contendo ozônio e, conseqüentemente, um futuro vazamento do gás. O vazamento de ozônio pode causar um acidente de trabalho, visto que o excesso de ozônio no ar que é respirado provoca sérios problemas de saúde, como redução da função pulmonar, inflamação das vias aéreas e maior suscetibilidade a infecções (SIGMUND, 2001).

3.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIRATI, D. M. **Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola.**

Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 152 p. Dissertação (Mestrado).

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Plastics technology handbook.** 3ª ed., New York: Marcel Dekker, 1998.

CHERNICHARO, C. A. L.; DANIEL, L. A.; SENS, M.; CORAUCCI FILHO, B. Pós-tratamento de efluentes anaeróbios por sistemas de desinfecção. In: CHERNICHARO, C. A. L. (Org.). **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios.** 1ª ed. Belo Horizonte: FINEP, 2001. vol. 1, cap. 7, p. 377-454.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standards methods examination of water and wastewater.** 19ª ed. Washington: APHA; AWWA; WEF, 1995.

GEERING, F. Optimization Of Ozone Plants For Water Works In Switzerland. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 17, n° 1, p. 1-14, 1995.

GIBALOV, V. I.; PIETSCH, G. J. On the Performance of Ozone Generators Working with Dielectric Barrier Discharges. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 28, n° 2, p. 119-124, 2006.

- HORN, R. J.; STRAUGHTON, J. B.; DYER-SMITH, P.; LEWIS, D. R. Criteria for the selection of the feed gas for ozone generation. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 18, n° 1, p. 57-71, 1996.
- IRABELLI, A.; JASIM, S.; BISWAS, N. Pilot-Scale Evaluation of Ozone vs. Peroxone for Trihalomethane Formation. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 30, n° 5, p. 356-366, 2008.
- KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**, vol. 22, n° 3, p. 425-428, 1999.
- KUROSE, K.; OKUDA, T.; NAKAI, S.; TSAI, T. Y.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Hydrophilization of polyvinyl chloride surface by ozonation. **Surface Review and Letters**, vol. 15, n° 6, p. 711-715, 2008.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. (Ed.) **Ozone in water treatment: application and engineering**. AWWA Research Foundation, Compagnie Générale des Eaux, Chelsea: Lewis Publishers, Inc., 1991.
- LEE, H. M.; CHANG, M. B.; WEI, T. A. Kinetic Modeling of Ozone Generation via Dielectric Barrier Discharges. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 26, n° 6, p. 551-562, 2004.
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, vol. 30, n° 1, p. 198-205, 2007.
- MASSEY, L. K. **Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials**. 2ª ed. New York: Plastic Design Library / William Andrew Publishing, 2003.
- MONTALVÃO, A. F. F.; JUNQUEIRA, N. N. F. Aplicação de ozônio na desinfecção do efluente de uma indústria automobilística. **Revista de Ciência e Tecnologia**, vol. 8, n° 1, 2008.

- OGATA, A.; NAGAHATA, H. Intramammary application of ozone therapy to acute clinical mastitis in dairy cows. **Journal of Veterinary Medical Science**, vol. 62, n° 7, p. 681-686, 2000.
- PACHECO, J. R.; CREMASCO, M. A. Análise preliminar do tratamento de piscinas residenciais por ozonização. In: **32° Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados**, 2006, Maringá, Anais... 2006. CD-ROM.
- PASCUAL, A.; LLORCA, I.; CANUT, A. Use of ozone in food industries for reducing the environmental impact of cleaning and disinfection activities. **Trends in Food Science & Technology**, vol. 18, suplemento 1, p. S29-S35, 2007.
- PEREIRA, M. T. C.; GARCIA, C. A. Eficácia da ozonioterapia no tratamento de mastite subclínica de vacas em lactação. **Veterinária Notícias**, vol. 12, n° 2, p.109-115, 2006.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos**. 1ª ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005. 326 p.
- SANCHES, S. M.; SILVA, H. T. P.; VIEIRA, E. M. Agentes desinfetantes alternativos para o tratamento de água. **Química nova na escola**, São Paulo, n° 17, p. 8-11, 2003.
- SIGMUND, J. Catalytic destruction of ozone: a cost-effective approach to controlling off-gas emissions. **Water Conditioning and Purification**, vol. 43, n° 3, p. 50-53, 2001.
- SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado). 181 p.
- SLEEPER, W.; HENRY, D. Durability test result of construction and process materials exposed to liquid and gas phase ozone. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 24, n° 4, p.249-260, 2002.
- ZHANG, H.; CLOUD, A. The permeability characteristics of silicone rubber. In: **38 th ISTC: Global advances in materials and process engineering**. Fall Technical Conference, Coatings and Sealants Section: Dallas, 6-9 nov, 2006.

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE OZÔNIO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

4.1. INTRODUÇÃO

A solubilidade de gases em líquidos tem sido quantificada desde o início do século dezenove (BATTINO e CLEVER, 1966). Os dados sobre a solubilidade de gases em líquidos são de grande interesse teórico e prático. Na modelagem de processos que envolvem transferência de massa de gases em líquidos tais dados são muito importantes. Em geral, a solubilidade de gás em líquido representa um caso especial de equilíbrio de fases gás-líquido, onde o componente gasoso está acima de sua temperatura crítica ou tem uma pressão de vapor acima de 1,013 bar, a determinada temperatura do sistema. Neste caso, o líquido é referido como solvente. Normalmente, o gás dissolvido é muito diluído na solução líquida, assim um número de simplificações é possível quando o tratamento termodinâmico formal de equilíbrio de fases é considerado (BIN, 2006).

Conforme encontrado em Poling *et al.* (2000), o equilíbrio de fases é representado pela igualdade da fugacidade de cada componente, i , nas fases gás e líquido em equilíbrio, em condições constantes de temperatura, T , e pressão, P . Esta condição de igualdade é representada por

$$f_i^G = f_i^L \quad (4.1)$$

onde f_i^G é a fugacidade do componente i na fase gasosa; e, f_i^L é a fugacidade do componente i na fase líquida.

A fugacidade de um componente na mistura depende da temperatura, da pressão e da composição da mistura. Para a fase gasosa, a composição é quase sempre expressa em fração molar de cada componente. Para relacionar a fugacidade do componente i na fase gasosa à temperatura, à pressão e à fração molar, utiliza-se o coeficiente de fugacidade do

componente i na fase gasosa; e, a fugacidade do componente i na fase líquida é expressa por meio do coeficiente de fugacidade da fase líquida (POLING *et al.*, 2000), segundo

$$\phi_i^G y_i P = \phi_i^L x_i P \quad (4.2)$$

onde, ϕ_i^G é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase gasosa; y_i é a fração molar do componente i na fase gás; P é pressão total do sistema; ϕ_i^L é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase líquida; e, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida.

Como exposto em Smith *et al.* (2000), o gás ideal é um modelo útil para o comportamento dos gases e serve como um padrão, com o qual o comportamento de gases reais pode ser comparado. Outro modelo útil é a solução ideal, que serve como um padrão, com o qual o comportamento de soluções reais pode ser comparado.

O coeficiente de fugacidade ϕ_i^G depende da temperatura e da pressão e, em uma mistura multicomponente, de todas as frações molares na fase gasosa. O coeficiente de fugacidade é, por definição, normalizado de forma que quando $P \rightarrow 0$, $\phi_i^G \rightarrow 1$ para todo i (POLING *et al.*, 2000). A baixa pressão, a fase gasosa pode ser assumida como sendo um gás ideal e, portanto, é geralmente uma boa aceitação assumir que o coeficiente de fugacidade, de cada um dos componentes, é igual a 1 (SMITH *et al.*, 2000). Para soluções ideais, isto é, para soluções infinitamente diluídas, aplica-se a lei de Henry, que é válida quando $x_i \rightarrow 0$ e também deve ser aproximadamente válida para pequenos valores de x_i (SMITH *et al.*, 2000). Assim, para baixa pressão e soluções infinitamente diluídas, a equação 4.2 pode ser escrita como

$$y_i P = \gamma_i x_i H_i = p_i \quad (4.3)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i na fase líquida; H_i é a constante de Henry; e, p_i é a pressão parcial do componente i .

4.1.1. Formas de expressar a solubilidade de gases

O relato da solubilidade de gás tem sido feito de diferentes maneiras. Nos últimos anos, tornou-se mais comum reportar solubilidades como constantes de Henry ou em unidades de fração molar, quando a pressão parcial do soluto é de 1 atm. No entanto, coeficientes como o de Bunsen e o de Ostwald e outras formas de expressar a solubilidade ainda são frequentemente encontrados em artigos mais antigos (POLING *et al.*, 2000).

Como existem tantos métodos de expressar a solubilidade, é extremamente importante que cada estudo publicado traga uma exposição cuidadosa de como suas solubilidades são calculadas. As diversas maneiras de expressar a solubilidade de gases em líquidos são apresentadas a seguir:

i. Coeficiente de Bunsen (α): é definido como o volume de gás A, reduzido a 273,15 K (0 °C) e 1,013 bar, que é absorvido por unidade de volume do solvente a uma temperatura estabelecida (normalmente, a temperatura de medida experimental) sob a pressão parcial do gás A de 1,013 bar (BATTINO e CLEVER, 1966; BIN, 2006). A título de exemplo, uma equação que pode ser usada para cálculo do coeficiente de Bunsen é

$$\alpha = \left[\left(V_A \frac{273,15}{T} \frac{p_A}{1,013} \right) \left(\frac{1}{V_S} \right) \right] \left(\frac{1,013}{p_A} \right) \quad (4.4)$$

em que α é dado em (m³ gás A absorvido / m³ líquido); p_A é a pressão parcial do gás A, em bar; T é a temperatura do sistema, em K; V_A é o volume do gás A absorvido, em m³; e V_S é o volume do solvente (líquido absorvente), em m³.

ii. Coeficiente de Absorção (β): semelhante ao coeficiente de Bunsen, porém é definido para pressão total do sistema de 1,013 bar (BIN, 2006). A equação utilizada para cálculo é dada por

$$\beta = \left[\left(V_A \frac{273,15}{T} \frac{P}{1,013} \right) \left(\frac{1}{V_S} \right) \right] \left(\frac{1,013}{P} \right) \quad (4.5)$$

em que β é dado em (m^3 gás A absorvido / m^3 líquido); P é a pressão total do sistema, em bar; T é a temperatura do sistema, em K; V_A é o volume de gás A absorvido, em m^3 ; e V_S é o volume do solvente, em m^3 .

iii. Coeficiente de Ostwald (L): é definido como a razão do volume de gás A absorvido (V_A) pelo volume do líquido absorvente (V_S), na mesma temperatura e pressão (BATTINO e CLEVER, 1966; BIN, 2006). Ambos os volumes devem estar na mesma unidade, podendo ser m^3 , L, etc. Este coeficiente é calculado por

$$L = \frac{V_A}{V_S} \quad (4.6)$$

iv. Constante da lei de Henry (H): limitada a sistemas diluídos, é definida no estado de equilíbrio e relaciona a quantidade do composto A na fase gasosa com a quantidade do composto A no líquido (BIN, 2006). A constante da lei de Henry pode ser representada como uma razão de três formas diferentes:

a) pressão parcial de A no gás (p_A) por fração molar de A no líquido (x_A), dada por

$$H = \frac{p_A}{x_A} \quad (4.7)$$

sendo H é expresso em atm, Pa, etc.

b) pressão parcial do gás A no gás (p_A) por concentração molar de saturação de A na fase líquida ($C_{A,L}^*$), representada pela por

$$H' = \frac{P_A}{C_{A,L}^*} \quad (4.8)$$

onde H' é dado em $\text{atm.m}^3/\text{mol}$, $\text{Pa.m}^3/\text{mol}$, etc.

c) concentração de A na fase gasosa ($C_{A,G}$) por concentração de saturação de A na fase líquida ($C_{A,L}^*$) nas mesmas unidades, por exemplo, mg/L , g/m^3 e mol/L , calculada por

$$H^* = \frac{C_{A,G}}{C_{A,L}^*} \quad (4.9)$$

em que H^* é adimensional, ou seja, $(\text{g/m}^3)_G / (\text{g/m}^3)_L$, $(\text{mol/L})_G / (\text{mol/L})_L$, etc.

v. Razão de solubilidade (S): é definido como a razão da concentração de saturação de A na solução ($C_{A,L}^*$) pela concentração de A na fase gasosa ($C_{A,G}$), na mesma temperatura e pressão. Ambas as concentrações na mesma unidade, como g/L , mol/L , etc. (MORRIS, 1988). Portanto, S é adimensional, calculada por

$$S = \frac{C_{A,L}^*}{C_{A,G}} \quad (4.10)$$

Para comparar os dados de solubilidade de gás em líquido existente na literatura, por exemplo, os valores de solubilidade de ozônio em água, é preciso converter todos os valores de solubilidade encontrados para uma única unidade. Bin (2006) apresentou algumas relações entre as diferentes formas de se expressar a solubilidade:

$$H' = \frac{H.M}{\rho_{L,\text{solvente}}} \quad (4.11)$$

$$H^* = \frac{H'}{RT} \quad (4.12)$$

$$H^* = \frac{1}{S} \quad (4.13)$$

sabendo que H' é a constante de Henry, em $\text{kPa.m}^3/\text{mol}$; H é a constante da lei de Henry, em atm; M é a massa molar do solvente, em (kg/mol) ; $\rho_{L,\text{solvente}}$: massa específica do solvente à T , em (kg/m^3) ; H^* é a constante modificada da lei de Henry, adimensional; R é a constante universal dos gases ($8,21.10^{-5} \text{ atm.m}^3/(\text{mol.K})$); T é a temperatura, em K ; S é a razão de solubilidade, adimensional;

4.1.2. Métodos para determinação da solubilidade de gases em líquidos

Vários métodos têm sido usados para determinar a solubilidade de gás em líquido. Battino e Clever (1966) publicaram uma revisão crítica de vários métodos físicos reportados na literatura. Desde esta publicação poucas alterações podem ser encontradas nas referências disponíveis até o momento. Segundo esses autores, os equipamentos utilizados na determinação da solubilidade de gases em líquido variam em complexidade e custos, de espectrofotômetros de massa a simples equipamentos, como o aparato de Van Slyke, em tempo de análise, de minutos a muitas horas, e em precisão, de um resultado puramente qualitativo ao de altamente preciso.

Os métodos podem ser divididos em dois tipos: físicos e químicos. Embora, mais precisos, os métodos químicos são específicos para um determinado gás e é difícil separar os métodos de “absorção química” dos que envolvem apenas solubilidade de equilíbrio. Os métodos físicos são classificados como: métodos de saturação, em que um solvente previamente desgaseificado é saturado com um gás sob condições apropriadas que

permitam determinar o volume, a pressão e a temperatura; e, métodos de extração, onde o gás dissolvido em uma solução previamente saturada é removido em condições adequadas onde pressão, volume e temperatura podem ser avaliados. O equilíbrio entre as fases gás e líquido pode ser obtido pela agitação da mistura das duas fases, pelo escoamento do líquido através do gás, pelo borbulhamento do gás através do líquido, ou pelo escoamento do gás sobre o líquido imobilizado em algum meio de suporte (como em cromatografia de partição gás-líquido). A determinação das quantidades dos componentes do gás e do líquido pode ser realizada quimicamente, volumetricamente com o auxílio de manômetro, por espectrometria de massa e por cromatografia de partição gás-líquido (BATTINO e CLEVER, 1966).

4.1.3. Solubilidade de ozônio em líquidos

A solubilidade de ozônio em líquidos é conhecida por obedecer à lei de Henry, ou seja, a concentração de ozônio em uma solução é proporcional à sua pressão parcial sobre a solução. A baixas pressões, o desvio do gás da idealidade pode ser ignorado e esta suposição é feita na maioria dos trabalhos relacionados com a solubilidade de ozônio em meio aquoso (LEVANOV *et al.*, 2008). Assim, para a solubilidade de ozônio em líquido, a equação 4.3 é escrita como

$$x_{O_3} H_{O_3} = p_{O_3} \quad (4.14)$$

Diversos trabalhos têm publicado dados de solubilidade de ozônio em água, e neles são apresentadas equações que prevêm a solubilidade de ozônio em água, como apresenta a Tabela 4.1 (BIN, 2006; DELGADO, 1999 *apud* SILVA, 2006; KUOSA *et al.*, 2004; LANGLAIS *et al.*, 1991; MORRIS, 1988; QUEDERNI *et al.*, 1987; RISCHBIETER *et al.*, 2000; ROTH e SULLIVAN, 1981). Stover *et al.* (1986) e Foussard e Debellefontaine (2000 *apud* SILVA, 2006) também pesquisaram a solubilidade de ozônio em água em diversas temperaturas. No entanto, os resultados obtidos por eles foram apresentados tabelados e são reproduzidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.1: Equações para prever a solubilidade de ozônio em água propostas por diversos autores.

Autores	Correlação proposta *	Limites de aplicações da correlação	
Roth e Sullivan (1981)	$H = 3,84 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0,035} \exp\left(\frac{-2428}{T}\right)$	pH: 0,65 a 10,2 Temperatura: 3,5 a 60 °C	(4.15)
Quederni <i>et al.</i> (1987)	$H = \exp\left(18,1 - \frac{2846}{T}\right)$	pH 7 Temperatura: 20 a 50 °C	(4.16)
Morris (1988)	$\log_{10} S = 3,302 - 0,013 T$	pH não informado Temperatura: 0 a 80 °C	(4.17)
Langlais <i>et al.</i> (1991)	$H = \exp\left(22,3 - \frac{4030}{T}\right)$	pH não informado Temperatura: 0 a 35 °C	(4.18)
Rischbieter <i>et al.</i> (2000)	$\log_{10} H' = 5,12 - \frac{1230}{T}$	pH não informado Temperatura: 0 a 60°C	(4.19)
Kuosa <i>et al.</i> (2004)	$H' = 7,616 \left(\frac{\text{pH}}{7,0}\right)^{0,0297}$	pH: 4 a 11 Temperatura: 21 °C	(4.20)
Bin (2006)	$\log_{10} H^* = 6,5987 - \frac{1752}{T}$	pH não informado Temperatura: 0 a 35 °C.	(4.21)

* S é a razão de solubilidade, adimensional; H° é a constante de Henry, em kPa.m³/mol; H^* é a constante da lei de Henry, adimensional; H é a constante da lei de Henry, em atm; [OH⁻] é a concentração de hidroxila na solução, em mol/L; T é a temperatura, em K.

Tabela 4.2: A constante da lei de Henry em função da temperatura para o ozônio em água.

Stover <i>et al.</i> (1986)		Foussard e Debellefontaine (2000 <i>apud</i> SILVA, 2006)	
T (°C)	H (atm)	T (°C)	H (atm)
0	1940	0	2369
5	2180	10	3050
10	2480	20	3869
15	2880	30	4806
20	3760	40	5783
25	4570	50	7214
30	5980	60	8557

O método mais utilizado para obtenção da solubilidade de ozônio em líquidos é o método de saturação, onde o ozônio gasoso (mistura de ar-ozônio ou oxigênio-ozônio) é borbulhado no líquido até obter-se o equilíbrio das fases gás-líquido, caracterizado pela concentração constante de ozônio na fase líquida. Existem vários estudos destinados à determinação de solubilidade do ozônio em líquidos, como água, água residuais de indústrias, soluções ácidas, etc. (BELTRÁN *et al.*, 1997; BRABETS *et al.*, 1988; CAPRIO *et al.*, 1982; DE SMEDT *et al.* 2001; KUOSA *et al.*, 2004; LEVANOV *et al.*, 2008a, 2008b; MANTHESWARAN e MOON, 2009; QUEDERNI *et al.*, 1987; ROTH e SULLIVAN, 1981; SOTELO *et al.*, 1987, 1989).

Em geral, os estudos de solubilidade de ozônio em sistemas aquoso são conduzidos em reatores de tanque agitado ou em colunas de borbulhamentos. O procedimento experimental utilizado para determinar a solubilidade do ozônio em líquido envolve o borbulhamento de uma mistura gasosa contendo ozônio, com auxílio de um meio poroso, em um volume conhecido de líquido (água ou solução aquosa) mantido em condição isotérmica e com uma pressão parcial de ozônio, ou seja, uma concentração de ozônio, na fase gasosa constante (processo semibatelada). A concentração de ozônio

dissolvido é monitorada em função do tempo e as curvas obtidas são analisadas posteriormente. Exemplo típico de tais curvas é mostrado na Figura 4.1, adaptada de Bin *et al.* (2001). Os resultados experimentais apresentados nessa Figura são referentes à absorção (1ª parte da curva até estabilização da concentração de ozônio na fase líquida) e a decomposição (2ª parte da curva) de ozônio em água destilada. Bin *et al.* (2001) usaram dois eletrodos calibrados em dois níveis da coluna para obter a concentração de ozônio no líquido e um fotômetro UV para quantificar o ozônio na fase gasosa.

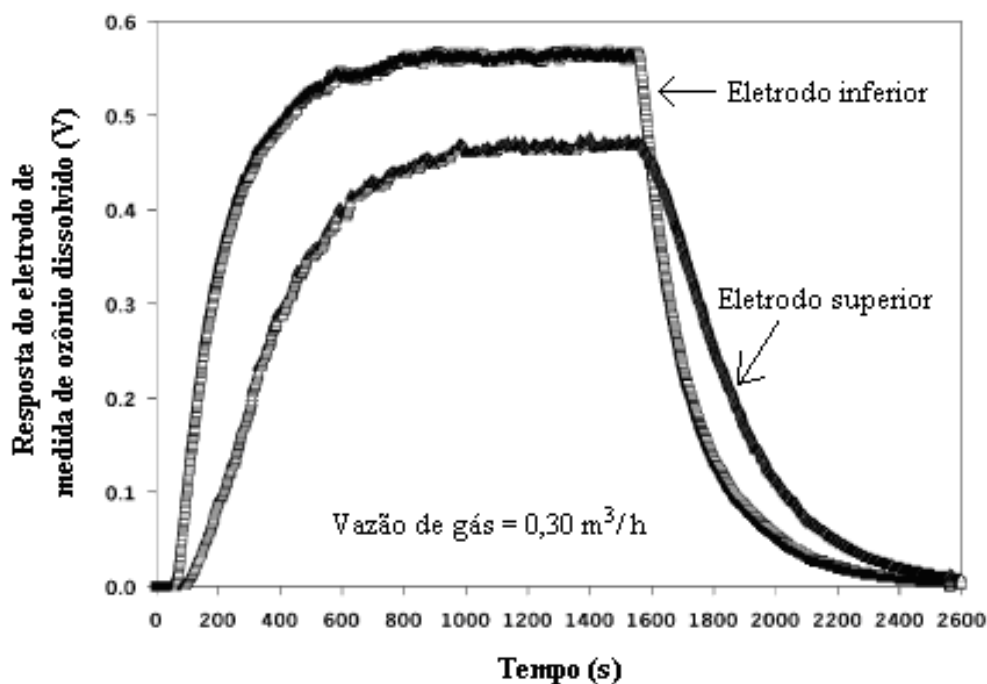


Figura 4.1: Absorção e decomposição de ozônio em água destilada em dois níveis de uma coluna de borbulhamento (adaptada de BIN *et al.*, 2001).

A principal diferença entre os procedimentos de medidas de solubilidade de ozônio em líquidos (água e solução aquosa), descritos na literatura, se encontra na maneira de amostrar e quantificar o ozônio na fase gás ou líquido. Roth e Sullivan (1981) utilizaram uma técnica iodométrica modificada para analisar o ozônio dissolvido e amostras eram retiradas em intervalos de tempo. De Smedt *et al.* (2001) fizeram uso de um medidor de ozônio gasoso (Anseros Ozomat GM), que se baseia na absorvância de ozônio na fase

gasosa a 254 nm. O ozônio na fase líquida foi medido em um espectrofotômetro a 260 nm, para tanto amostras eram retiradas do reator de tempos em tempos. Kuosa *et al.* (2004) mediram a concentração de ozônio na fase gasosa com auxílio de um espectrofotômetro e na fase líquida com um analisador comercial de ozônio dissolvido (Orbisphere 3660). O líquido contendo ozônio passava continuamente pelo medidor utilizado e retornava ao reator. Matheswaran e Moon (2009) usaram o método iodométrico para determinar a concentração de ozônio na fase gasosa e um medidor de ozônio dissolvido (PL-320, Ebara Jitsugyo Co. Ltda) para quantificar a concentração de ozônio na fase líquida.

O princípio utilizado para realização de todos os trabalhos de solubilidade de ozônio em líquido encontrados na literatura, que se caracteriza por manter constante a concentração de ozônio na fase gasosa, pode ser comparado com o método isocrático encontrado em técnicas cromatográficas.

A cromatografia é uma técnica analítica utilizada para separar e quantificar componentes numa mistura. As separações, em cromatografia, são efetuadas pela migração diferencial dos componentes da amostra devido às séries de equilíbrios que ocorrem entre as duas fases presentes, a fase estacionária que permanece na coluna, e a fase móvel, que flui ao longo do tubo. Para cromatografia gasosa, a fase móvel é um gás chamado de gás de arraste, enquanto para a cromatografia líquida, a fase móvel é um líquido que se chama eluente (COLLINS *et al.*, 1988). O eluente pode ser constituído por um ou mais composto. A eluição é a corrida cromatográfica propriamente dita, ou seja, é o processo de extração de uma substância que está adsorvida em outra por meio da lavagem desta com um eluente. O tempo de retenção ou tempo de eluição é o tempo que uma substância leva para ser eluída através da coluna. O tempo de retenção pode ser modificado pela vazão da fase móvel, pela composição da fase móvel e pela temperatura da coluna (NIKITAS *et al.*, 2004).

As análises cromatográficas podem ser feitas pelo método isocrático, em que a composição e a vazão da fase móvel são mantidas constantes durante toda a análise, ou por gradiente, no qual uma dessas três características vai sendo alterada ao longo da análise, para que se obtenham melhores resoluções e, na maioria das vezes, análises mais rápidas. O método de operação por gradiente pode ser em etapas (*stepwise*) ou contínuo. O método do gradiente em etapas equivale à aplicação consecutiva de duas ou mais corridas isocráticas

com a variação da vazão ou da concentração do eluente a cada passo (SEGATO *et al.*, 2009). O método de gradiente em etapas pode ter quantas etapas forem necessárias e a variação de etapa para outra pode ser diferente. A Figura 4.2 apresenta um esquema com exemplos de gradientes em etapas.

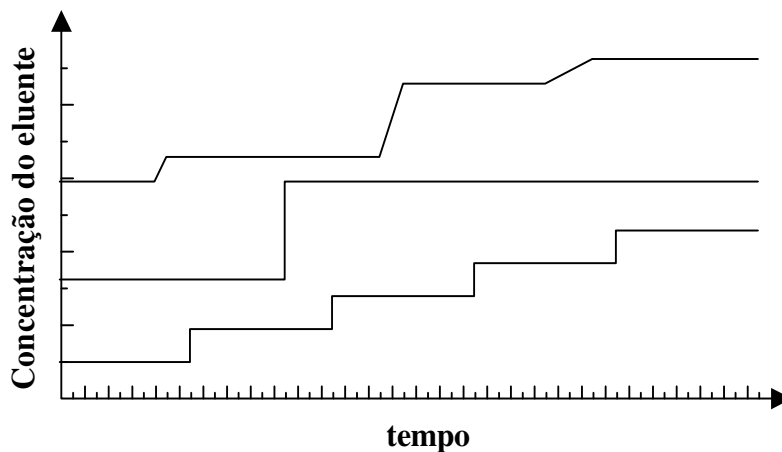


Figura 4.2: Esquema de exemplos de gradientes em etapas da concentração do eluente.

Diversos trabalhos de cromatografia têm sido publicados nos quais os autores utilizaram gradientes de eluição em análises cromatográficas de diferentes soluções (CHEN e HORVATH, 1997; GOTKIEWICS, 1986; KALENDAREV *et al.*, 2001; KALISZAN *et al.*, 2001; NESTERENKO e RYBALKO, 2004; NIKITAS *et al.*, 2004 e 2006; PAPPALOUISI *et al.*, 2006, WEBB *et al.*, 2009). Um exemplo desses trabalhos seria o de Nikitas *et al.* (2004), que testaram a separação de oitos solutos com a fase móvel (solução tampão aquosa de fosfato) modificada por metanol ou acetonitrila e com o eluente modificado em 2, 3 e 4 etapas. Os componentes separados foram dopamina (DA); serotonina (5HT); 3,4-dihidroxifenilacético (DOPAC); ácido 5-hidroxiindole-3-acético (HIAA); ácido vanilil mandélico (VMA); hidroxitriptofol (HTOH); 3,4-dihidroxifenil glicol (HPG) e ácido homovanílico (HVA). Esses autores obtiveram resultados satisfatórios se comparado o método por gradiente com o isocrático e dependendo do tipo de gradiente utilizado obtiveram redução do tempo de análise ou/e melhor resolução dos picos cromatográficos. A Figura 4.3 é um exemplo dos cromatogramas obtidos por eles.

Outro exemplo seria o trabalho de Nesterenko e Rybalko (2004) que propuseram o uso do gradiente da vazão do eluente para a separação dos homólogos de compostos aromáticos policíclicos e d-n-alkil ftalatos. Os autores demonstraram que a utilização do gradiente de vazão prevê a separação seletiva, eficaz e com qualidade dos homólogos e uma diminuição significativa no tempo de separação. A Figura 4.4 mostra os cromatogramas para a separação de d-n-alkil ftalatos com vazões constantes de eluente e gradientes de vazão de eluente.

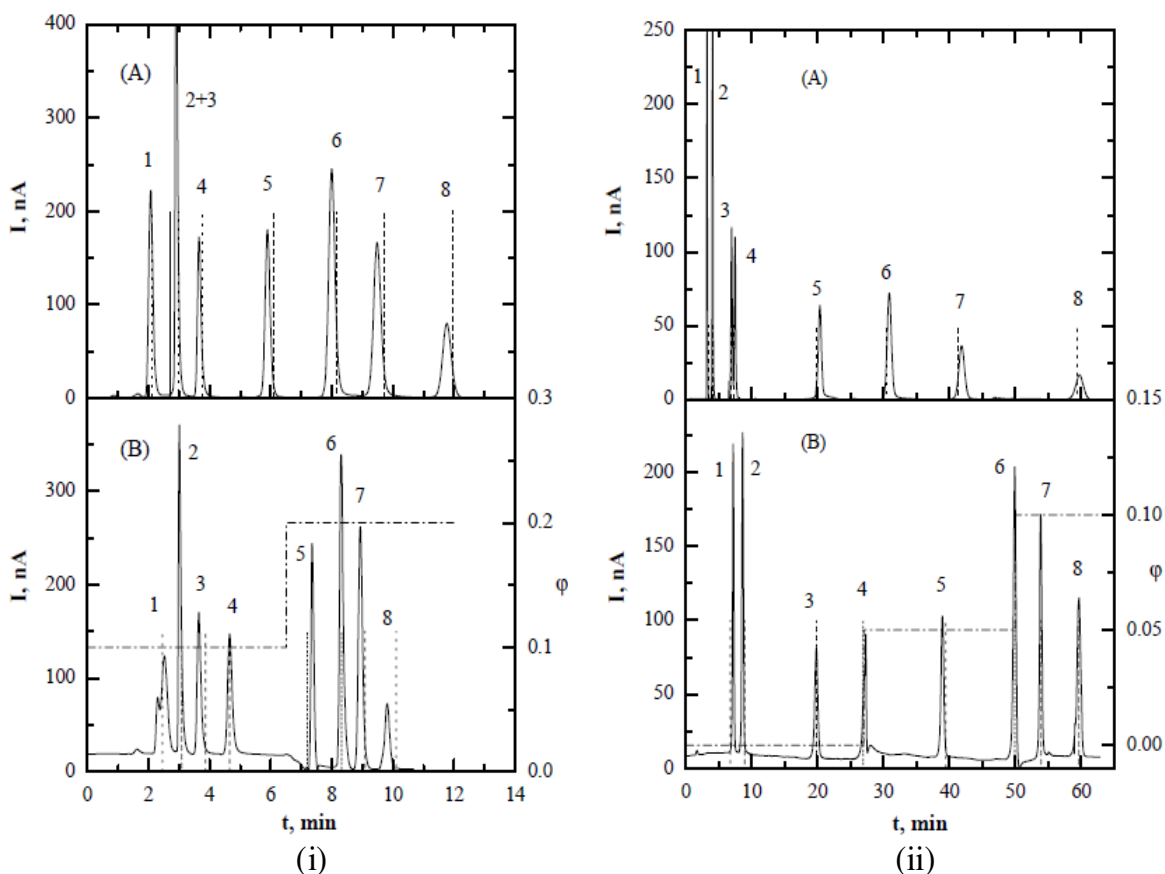


Figura 4.3: Cromatogramas de uma mistura de 8 componentes composta por (1) DA; (2) HPG; (3) 5HY; (4) VMA; (5) DOPAC; (6) HTOH; (7) HIIA; e, (8) HVA. Eles foram analisados utilizando o eluente modificado com acetonitrila sob (i.A) condição isocrática $\phi = 0,14$; (i.B) um gradiente de 2 etapas de $\phi_1 = 0,1$ e $\phi_2 = 0,2$; (ii.A) condição isocrática de $\phi = 0,05$; e, um gradiente de 3 etapas de $\phi_1 = 0,00$, $\phi_2 = 0,05$ e $\phi_3 = 0,1$. Sabe-se que ϕ equivale a quantidade de acetonitrila no eluente.

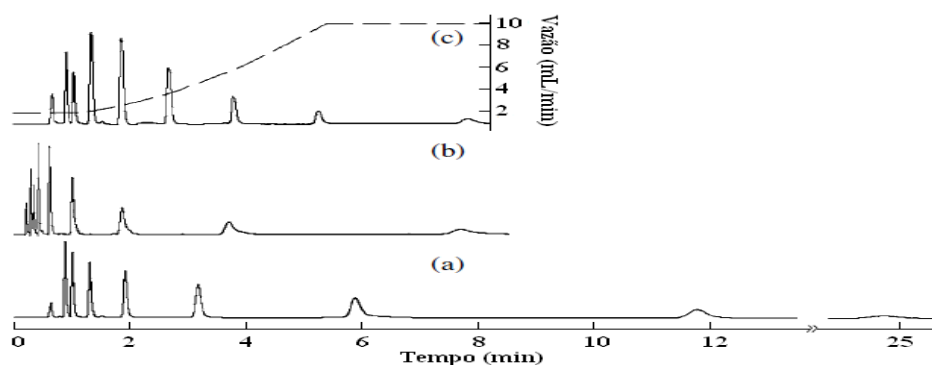


Figura 4.4: Separação de uma mistura de di-n-alkil ftalato (C_1 - C_8) com vazões constante de eluente de (a) 2 mL/min e (b) 6 mL/min e (c) com o gradiente de vazão do eluente, representado pela linha pontilhada; o eluente utilizado foi a mistura água-acetonitrila (30:70 % vol); o volume de amostra foi de 10 μ L; e detecção UV a 254 nm.

Diante do exposto, o objetivo deste capítulo é propor um método para determinar a solubilidade de ozônio em líquidos baseado no gradiente em etapas. Na metodologia proposta, aumentar-se-á a concentração de ozônio na fase gasosa, cada vez que o equilíbrio entre as fases gás-líquido for alcançado. A validade do método será testada, para solubilidade de ozônio em água, comparando-se os dados obtidos desta maneira com os medidos na forma convencional (isocrática) e os presentes na literatura.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de solubilidade de ozônio em água foram realizados no Laboratório de Processos em Meios Porosos do Departamento de Termofluidodinâmica, da Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas.

4.2.1. Configuração da unidade experimental

Para determinar a solubilidade do ozônio em água destilada foi utilizada a configuração experimental apresentada na Figura 3.8. Todos os experimentos foram realizados no reator de semicontínuo encamisado. A temperatura da água destilada foi mantida a 21 °C e pH 7,0.

4.2.2. Metodologia experimental

Primeiramente, a frequência elétrica a ser aplicada, para obter as concentrações desejadas de ozônio na fase gasosa, foi calculada por meio do modelo empírico (Equação 3.9), que relaciona a concentração de ozônio gerado na fase gasosa com a vazão da corrente gasosa, contendo 90-95 % de oxigênio e a frequência da corrente elétrica aplicada na geração do ozônio. Para corroborar os dados obtidos pelo modelo, para cada frequência pré-calculada, a concentração de ozônio na fase gasosa na entrada do reator foi medida pelo método iodométrico, descrito por Eaton *et al.* (1995). O desvio das concentrações de ozônio em fase gasosa obtidas experimentalmente das calculadas foi, em média, de $\pm 0,5$ mg/L.

Em seguida, a solubilidade do ozônio em água destilada a 21 ° C e pH 7 foi determinada por meio do método de saturação convencional (isocrático). Para tanto, seis ensaios experimentais foram realizados, em duplicata, para as concentrações de ozônio em fase gasosa de 21, 24, 27, 30, 33, 36 mg/L, em um período de 30 minutos, tempo suficiente para a saturação de ozônio dissolvido na fase líquida. Em cada ensaio experimental (em batelada), adicionou-se 2,0 L de água destilada no reator semicontínuo e ligou-se a recirculação da água resfriada pelo banho termostático e o sistema de recirculação de solução, com vazão de 200 mL/min, para medida de ozônio dissolvido. Em seguida, esperou-se o tempo necessário para a estabilização da temperatura da água no reator, em 21 °C, e, a partir de então, a mistura oxigênio-ozônio foi borbulhada neste reator. Manteve-se a vazão da mistura oxigênio-ozônio em 1,0 L/min em todos os ensaios. No final de 30 min, o gerador de ozônio foi desligado e o restante da unidade permaneceu ligado até o medidor de ozônio dissolvido indicar ausência de ozônio (0 ppb). É válido ressaltar que esse procedimento foi realizado para cada uma das seis concentrações de ozônio na fase gasosa estudadas.

Por fim, a solubilidade de ozônio em água foi determinada pelo método proposto, denominado método por gradiente em etapas, o qual foi baseado no princípio de operação por gradiente em etapas da cromatografia. Este método altera a composição da fase gasosa, aumentando a concentração do ozônio presente nesta fase, de tempo em tempo. Para realização do ensaio experimental, carregou-se o reator semicontínuo com 2,0 L de água destilada. Na sequência, ligou-se a recirculação da água resfriada pelo banho termostático e

o sistema de recirculação de solução aquosa, com vazão de 200 mL/min, para medida de ozônio dissolvido, e esperou-se o tempo necessário para a estabilização da temperatura do líquido dentro do reator, em 21 °C. Após a estabilização da temperatura da água destilada, a mistura oxigênio-ozônio foi borbulhada no líquido com uma vazão de 1,0 L/min. A concentração inicial de ozônio na mistura gasosa era de 21 mg/L e esta foi aumentada de 3 em 3 mg/L, a cada 20 min, até atingir 36 mg/L. A concentração do ozônio na fase gasosa foi alterada a cada 20 minutos, tempo suficiente para a saturação de ozônio na fase líquida. Após 20 min de injeção da corrente gasosa com esta última concentração de ozônio, o gerador de ozônio foi desligado. O restante da unidade permaneceu ligado até que o medidor de ozônio dissolvido indicasse ausência de ozônio (0 ppb). O ensaio experimental foi realizado em duplicata.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A solubilidade de ozônio em água destilada a 21 °C e pH 7,0 foi determinada por meio de dois diferentes métodos: método convencional (isocrático) e método proposto (gradiente em etapas). A escolha de a temperatura ser 21 °C deve-se ao fato de se comparar os valores obtidos experimentalmente, para ambos os métodos – isocrático e por gradiente por etapas – com aqueles advindos da literatura, principalmente com o de Kuosa *et al.* (2004), os quais fizeram seus ensaios experimentais a essa temperatura, variando-se somente o pH da fase líquida.

4.3.1. Resultados obtidos por meio do método convencional

No método isocrático, foram realizados seis ensaios experimentais, obtendo-se 902 medidas experimentais de ozônio dissolvido na água em cada ensaio. As curvas de concentração de ozônio dissolvido na fase líquida obtidas são apresentadas na Figura 4.5. Verifica-se, por inspeção dessa Figura, que as curvas são semelhantes entre si e que a saturação do ozônio dissolvido, para todas as concentrações de ozônio na fase gasosa estudadas, ocorre por volta dos 18 min.

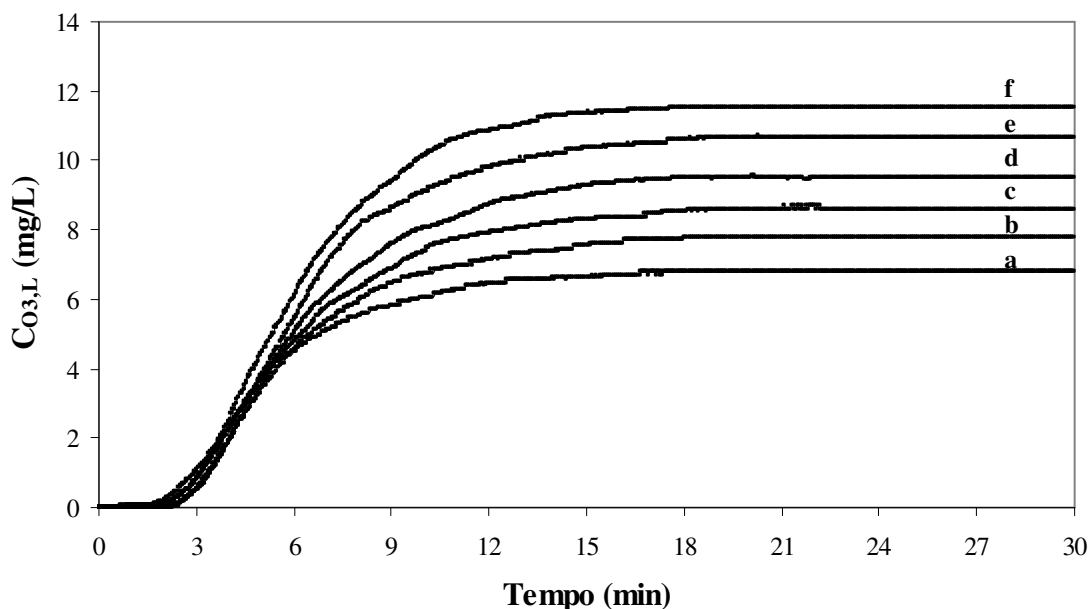


Figura 4.5: Concentração de ozônio por tempo, obtida de forma isocrática, para diferentes concentrações de ozônio na fase gasosa: (a) 21 mg/L; (b) 24 mg/L; (c) 27 mg/L; (d) 30 mg/L; (e) 33 mg/L; e, (f) 36 mg/L.

A partir dos valores da concentração de saturação de ozônio na fase líquida, $C_{O_3,L}^*$, relativos àqueles contidos na fase gasosa, $C_{O_3,G}$, foi construída a Figura 4.6. Dessa figura, ajustou-se uma reta, com $R^2 = 0,9980$, da qual se obteve:

$$C_{O_3,G} = 3,1172 C_{O_3,L}^* \quad (4.22)$$

O resultado de solubilidade de ozônio em água a 21°C e pH 7,0 foi comparado com os dados encontrados na literatura. Para tanto, calculou-se a solubilidade da forma expressa por cada autor citado na Tabela 4.1 e para os dados tabelados interpolou-se os dados para obter-se a solubilidade nas mesmas condições experimentais avaliadas. Os valores da solubilidade calculados ou interpolados são apresentados na Tabela 4.3.

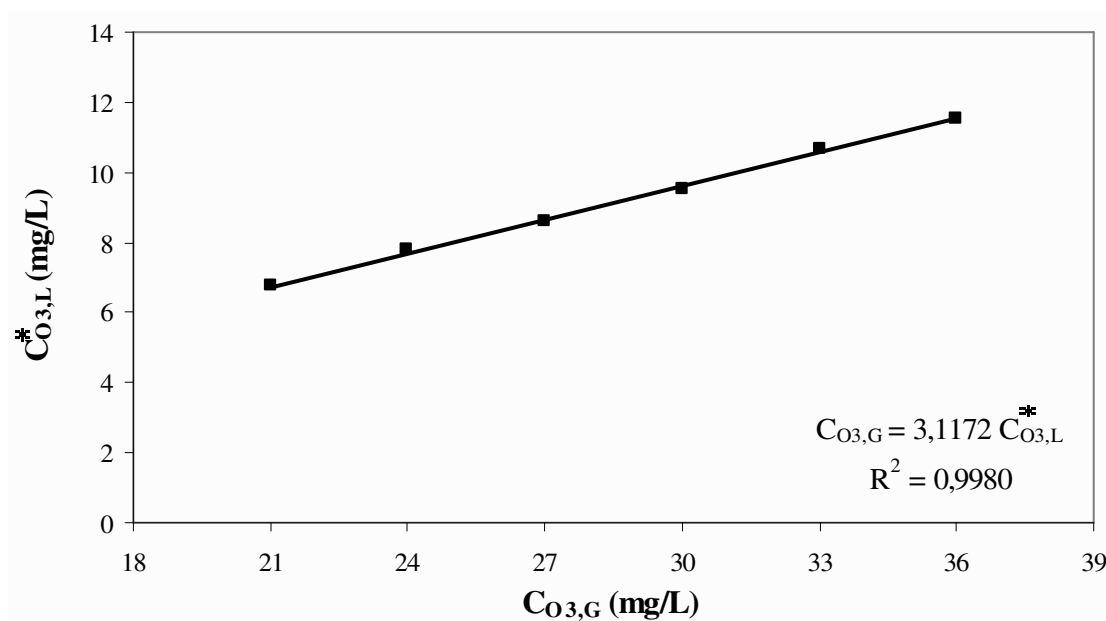


Figura 4.6: Concentração de saturação de ozônio na água pura, pelo método convencional (isocrático), em função da concentração do ozônio na fase gasosa.

Tabela 4.3: Solubilidade de ozônio em água a 21 °C e pH 7 calculada por meio das equações ou dados propostos por diversos autores.

Autores	Forma de calcular	Forma de expressar	Resultado
<i>Método proposto</i>	<i>Experimental</i>	H^* (adimensional)	3,117
Roth e Sullivan (1981)	Equação 4.15	H (atm)	5682
Stover <i>et al.</i> (1986)	Tabela 4.2	H (atm)	3824
Quederni <i>et al.</i> (1987)	Equação 4.16	H (atm)	4558
Morris (1988)	Equação 4.17	S (adimensional)	0,2999
Langlais <i>et al.</i> (1991)	Equação 4.18	H (atm)	5429
Foussard e Debellefontaine (2000 <i>apud</i> Silva, 2006)	Tabela 4.2	H (atm)	3939
Rischbieter <i>et al.</i> (2000)	Equação 4.19	H° (kPa.m ³ /mol)	8,679
Kuosa <i>et al.</i> (2004)	Equação 4.20	H° (kPa.m ³ /mol)	7,616
Bin (2006)	Equação 4.21	H^* (adimensional)	4,318

Por inspeção da Tabela 4.3 verifica-se que a comparação entre as correlações apresentadas em tal tabela é dificultada tendo em vista a presença de diferentes unidades associadas à constante de Henry em tais correlações. Diante disso, por meio das Equações 4.11, 4.12 e 4.13, os resultados foram convertidos para constante de Henry, em atm e adimensional, considerando $\rho_{L,\text{solvente}} = 998,14 \text{ kg/m}^3$, $M = 0,018 \text{ kg/mol}$, $R = 8,206 \cdot 10^{-5} \text{ atm.m}^3/(\text{mol.K})$, e, $T = 294,15 \text{ K}$. Por fim, comparou-se o resultado obtido pelo método proposto com os dados da literatura. A Tabela 4.4 apresenta os valores dos desvios relativos entre os encontrados na literatura, e aquele advindo do presente trabalho, na forma:

$$DR = \frac{H_{LIT} - H_{EXP}}{H_{EXP}} \times 100 \% \quad (4.23)$$

em que DR é o desvio relativo do resultado advindo de informações advindas da literatura quando comparado ao obtido experimentalmente pelo método por gradiente em etapas; H_{LIT} é a constante de Henry encontrada na literatura; e, H_{EXP} é a constante de Henry obtida pelo método proposto neste trabalho.

Nota-se, na Tabela 4.4, que o valor calculado pelo modelo proposto por Kuosa *et al.* (2004) é o que mais se aproxima do experimental, com um desvio relativo de -0,09 %, uma vez que esses autores fizeram seus experimentos à mesma temperatura a que foi utilizada nesta Tese de Doutorado, variando, por sua vez, o valor do pH. É válido ressaltar que os valores da constante de Henry publicados por Foussard e Debellefontaine (2000 *apud* SILVA, 2006) e Stover *et al.* (1986), em forma de tabela, apresentam um desvio negativo, sendo o menor desvio de -5,61 %, obtido dos dados de Foussard e Debellefontaine (2000 *apud* Silva, 2006). Os valores calculados pelas correlações encontradas na literatura, com exceção da proposta por Kuosa *et al.* (2004), apresentam um desvio positivo, de até 38,53%, fornecido pela correlação de Bin (2006). Essa variação entre os desvios dos diversos valores da constante de Henry, para ozônio em água a 21 °C, encontrados na literatura com relação ao dado obtido experimentalmente neste trabalho pode ser decorrente da diferença existente entre os procedimentos utilizados para obter esses valores.

Tabela 4.4: Desvios relativos entre os valores de solubilidade encontrados na literatura e aquele obtido experimentalmente pelo método convencional.

Autores	H* (adimensional)	H (atm)	DR (%)
<i>Método proposto</i>	<i>3,117</i>	<i>4172</i>	---
Roth e Sullivan (1981)	4,245	5682	36,19
Stover <i>et al.</i> (1986)	2,857	3842	-8,34
Quederni <i>et al.</i> (1987)	3,405	4558	9,25
Morris (1988)	3,334	4463	6,98
Langlais <i>et al.</i> (1991)	4,056	5429	30,13
Foussard e Debellefontaine (2000 <i>apud</i> Silva, 2006)	2,943	3939	-5,58
Rischbieter <i>et al.</i> (2000)	3,549	4750	13,85
Kuosa <i>et al.</i> (2004)	3,114	4168	-0,09
Bin (2006)	4,318	5779	38,53

É válido ressaltar que alguns autores, como Morris (1988) e Bin (2006), obtêm a correlação proposta por eles por meio do ajuste dos dados experimentais de diversos trabalhos publicados; e, outros autores obtêm a partir de ensaios experimentais realizados por eles. No entanto existem também diferentes maneiras de realizar os experimentos. Quederni *et al.* (1987) fixaram um valor para o pH, que foi mantido constante durante o processo de transferência de ozônio na água até a saturação por meio da adição de uma solução tampão de NaH_2PO_4 e avaliaram a solubilidade em função da temperatura (20 – 50 °C). Roth e Sullivan (1981) também fizeram correção do pH ao decorrer dos experimentos por meio de uma solução tampão de fosfato, no entanto obtiveram uma equação em função do pH e da temperatura. Kuosa *et al.* (2004) mantiveram o pH constante, durante a realização dos experimentos, com hidróxido de sódio ou com ácido sulfúrico e a equação para constante de Henry obtida por eles foi em função do pH somente, pois realizaram todos os ensaios a 21 °C. Comparando-se esse três trabalhos verifica-se que os parâmetros avaliados por eles são diferentes o que podem levar a erros diferentes. Outro problema seria a

correção do pH durante o processo de ozonização da solução aquosa, pois como pode ser observado esses autores a fizeram, enquanto que Rischbieter *et al.* (2000) não realizou a correção do pH durante a realização de seus experimentos e avaliou somente a influencia da temperatura na solubilidade do ozônio na água.

4.3.2. Resultados obtidos por meio do método proposto: gradiente em etapas

No método proposto, para avaliar a solubilidade de ozônio em água destilada, a 21 °C e pH 7,0, foi realizado, em duplicata, o ensaio operado por gradiente em etapas, no qual a concentração de ozônio na fase gasosa iniciou-se em 21 mg/L, variando de 3 em 3 mg/L, até atingir 36 mg/L. O experimento foi realizado durante 2 horas, onde 3602 pontos de análise foram obtidos. A curva obtida é apresentada na Figura 4.7. Observa-se, nessa Figura, que as concentrações de saturação de ozônio na fase líquida são bem definidas para cada concentração de ozônio na fase gasosa.

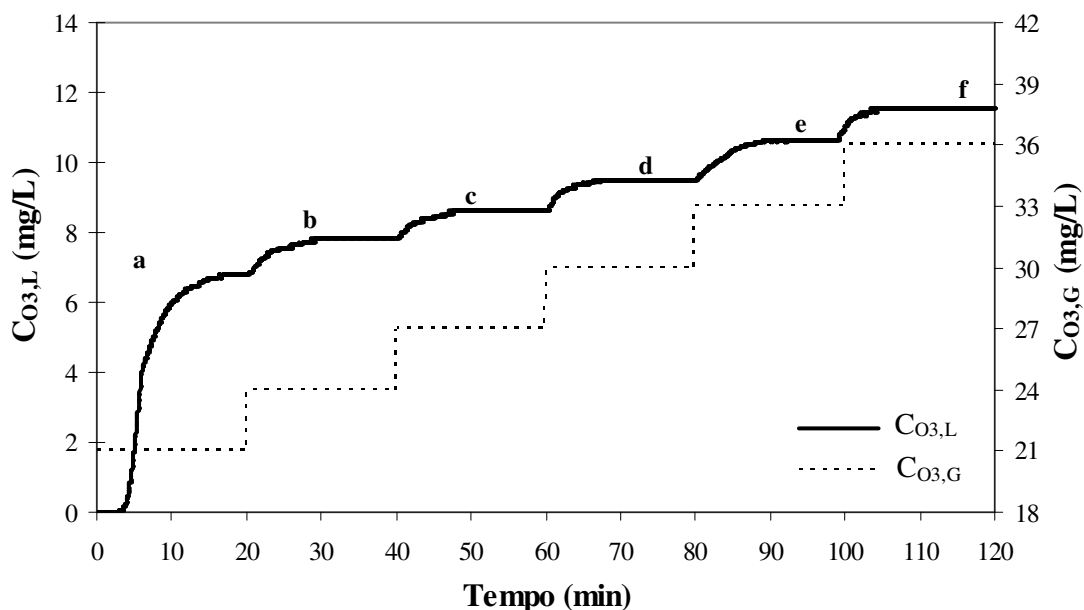


Figura 4.7: Concentração de ozônio na água em função do tempo, obtida por gradiente e etapas para as concentrações de ozônio na fase gasosa: (a) 21 mg/L; (b) 24 mg/L; (c) 27 mg/L; (d) 30 mg/L; (e) 33 mg/L; e, (f) 36 mg/L.

As concentrações de saturação do ozônio na fase líquida obtida nesta etapa do trabalho pelo método proposto foram comparadas, também, às obtidas pelo método convencional, como apresenta a Tabela 4.5. O desvio relativo (DR) foi calculado de acordo com

$$DR = \frac{C_{O_3MGE}^* - C_{O_3MI}^*}{C_{O_3MGE}^*} \times 100 \% \quad (4.25)$$

em que DR é o desvio relativo do resultado do método isocrático quando comparado ao resultado do método por gradiente em etapas; $C_{O_3MGE}^*$ é a concentração de saturação de ozônio na fase líquida obtida pelo método por gradiente em etapas; e, $C_{O_3MI}^*$ é a concentração de saturação de ozônio na fase líquida obtida pelo método isocrático.

Tabela 4.5: Desvio das concentrações de saturação de ozônio na fase líquida, obtidas por meio do gradiente em etapas, em relação às obtidas pelo modo isocrático.

$C_{O_3,G}$ (mg/L)	$C_{O_3,L}^*$ (mg/L)		DR (%)
	Isocrático	Gradiente em etapas	
21	6,781	6,781	0,000
24	7,805	7,803	0,022
27	8,612	8,607	0,055
30	9,517	9,509	0,086
33	10,648	10,647	0,009
36	11,527	11,522	0,046

Na Tabela 4.5 é possível verificar que, para a menor concentração de ozônio na fase gasosa avaliada (21 mg/L), o valor obtido para concentração de ozônio dissolvido no regime estacionário pelo método proposto é o mesmo que o obtido pelo convencional. O maior desvio entre a concentração de saturação de ozônio na fase líquida obtida por meio do gradiente em etapas em relação à obtida pelo método convencional foi de 0,086 %, um valor desprezível.

A partir das concentrações de saturação de ozônio na fase líquida, $C_{O_3,L}^*$, relativos àqueles contidos na fase gasosa, $C_{O_3,G}$, foi construída a Figura 4.8. É possível verificar, nessa Figura, com coeficiente de correlação (R^2) de 0,9979, a tendência linear na forma

$$C_{O_3,G} = 3,1182 C_{O_3,L}^* \quad (4.24)$$

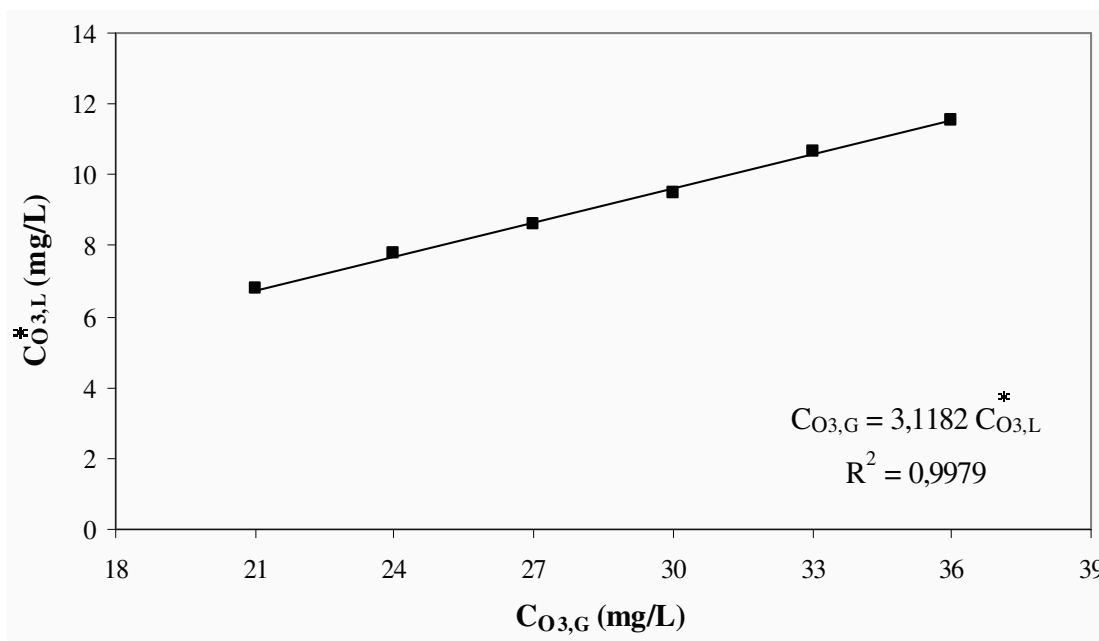


Figura 4.8: Concentração de saturação de ozônio na água pura, pelo método por gradiente em etapas, em função da concentração do ozônio na fase gasosa.

Por conseguinte, a constante de Henry (Equação 4.9) pode ser utilizada para representar a solubilidade de ozônio em água. Diante disso, através desse método proposto,

obtem-se, a constante de Henry adimensional igual a 3,118, para 21 °C e pH 7,0, que difere em 0,032 % da obtida pelo método convencional.

Outro fator a ser analisado é o tempo gasto para realização dos experimentos. Utilizando-se o método proposto, o ensaio foi finalizado em 120 min e só foi necessário aguardar a estabilização da temperatura do sistema uma única vez, o que ocorreu em 15 min, totalizando um tempo gasto de 135 min. No método isocrático de determinar a solubilidade de ozônio em água, teve-se que aguardar a estabilização da temperatura do sistema em cada ensaio e é possível observar, na Figura 4.5, que a concentração de ozônio se estabiliza por volta por volta de 20 min em média, logo cada experimento poderia ter sido realizado nesse período. Assim, para cada experimento foram necessários 35 min e, conseqüentemente, para realizar todos os experimentos pelo método isocrático gastou-se 210 min. Portanto, pode-se afirmar que ao determinar a solubilidade do ozônio em água pelo método por gradiente em etapas tem-se uma redução média de 36 % do tempo gasto e reduziu a quantidade de experimentos realizados de seis para um.

Por fim, comparou-se também o valor da solubilidade obtida por meio do método proposto com os valores encontrados na literatura e os resultados estão expostos na Tabela 4.6. O desvio relativo foi calculado por meio da equação 4.23. Observa-se, nesta Tabela, que os desvios calculados entre o valor obtido experimentalmente pelo método proposto e os dados encontrados na literatura são praticamente os mesmos calculados para o valor obtido pelo método convencional quando comparados com os dados da literatura. Esse comportamento era esperado, uma vez que a variação entre a constante de Henry obtida pelo método proposto e a obtida pelo método convencional é de apenas 0,032%. Essa variação entre os desvios dos diversos valores da constante de Henry, para ozônio em água a 21 °C, encontrados na literatura com relação ao dado obtido experimentalmente pelo método proposto são devidos ao mesmo motivo já discutido anteriormente para os desvios em relação ao valor obtido pelo método isocrático (item 4.3.1), ou seja, são decorrentes da grande diferença existente entre os procedimentos utilizados pelos autores para obtenção do valor da solubilidade.

Tabela 4.6: Desvios relativos entre os valores de solubilidade encontrados na literatura e aquele obtido experimentalmente pelo método por gradiente em etapas.

Autores	H* (adimensional)	H (atm)	DR (%)
<i>Método proposto</i>	3,118	4173	---
Roth e Sullivan (1981)	4,245	5682	36,15
Stover <i>et al.</i> (1986)	2,857	3842	-7,94
Quederni <i>et al.</i> (1987)	3,405	4558	9,22
Morris (1988)	3,334	4463	6,94
Langais <i>et al.</i> (1991)	4,056	5429	30,09
Foussard e Debellefontaine (2000 <i>apud</i> Silva, 2006)	2,943	3939	-5,61
Rischbieter <i>et al.</i> (2000)	3,549	4750	13,81
Kuosa <i>et al.</i> (2004)	3,114	4168	-0,13
Bin (2006)	4,318	5779	38,49

4.4. CONCLUSÕES

A configuração experimental composta com o sistema de geração de ozônio e o reator semicontínuo apresentou um bom desempenho, permitindo a realização dos experimentos para determinação da solubilidade de duas maneiras diferentes.

Primeiramente, determinou-se a solubilidade de ozônio em água destilada, a 21 °C e pH 7, de maneira convencional por meio do método isocrático. Em seguida, o valor da solubilidade do ozônio foi obtido na mesma configuração experimental por meio do método proposto, denominado método por gradiente em etapas. Para a condição avaliada, o método proposto para determinar a solubilidade de ozônio em líquidos foi eficaz, visto que reduz a quantidade de experimentos necessários de seis para um e, conseqüentemente, o tempo de análise em 36 % e apresenta praticamente o mesmo resultado que o método tradicional de determinação de solubilidade de ozônio em líquido, com um desvio relativo de 0,032 %.

Tanto o resultado obtido pelo método convencional como o obtido pelo método proposto foram corroborados pelos dados advindos da literatura. Por fim, diante da validação dos resultados, conclui-se que o sistema experimental é robusto e possibilita a obtenção de dados confiáveis.

4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BATTINO, R.; CLEVER, H. L. The solubility of gases in liquids. **Chemical Reviews**, vol. 66, n° 4, p. 365-463, 1966.
- BELTRÁN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; ENCINAR, J. M. Henry and mass transfer coefficients in the ozonation of wastewater. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 19, n°3, p. 281-296, 1997.
- BIN, A. K. Ozone solubility in liquids. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 28, n° 2, p. 67-75, 2006.
- BRABETS, R.; CLARK, D.; SNELSON, A. Solubility of ozone in some fluorocarbon solvents. **Journal of Fluorine Chemistry**, vol. 41, n° 3, p. 311-320, 1988.
- CAPRIO, V.; INSOLA, A.; LIGNOLA, P. G.; VOLPICELLI, G. A new attempt for the evaluation of the absorption constant of ozone in water. **Chemical Engineering Science**, vol. 37, n° 1, p. 122-123, 1982.
- CHEN, M. H.; HORVÁTH, C. Temperature programming and gradient elution in reversed-phase chromatography with packed capillary columns. **Journal of Chromatography A**, vol. 788, n° 1-2, p. 51-61, 1997.
- COLLINS, C. H.; AQUINO NETO, F. R.; SILVA, J. R. P. Vocabulário para Cromatografia. **Química Nova**, vol. 11, n° 4, p. 443-464, 1988.
- DE SMEDT, F.; DE GENDT, S.; HEYNS, M. M.; VINCKIER, C. The application of ozone in semiconductor cleaning processes. **Journal of The Electrochemical Society**, vol. 148, n° 9, p. G487-G493, 2001.
- DELGADO, C. Cinétique d'ozonation d'eaux résiduaires colorées. In: **DEA Génie des Procédés**, INSA, Toulouse, França, 1999.

- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standards methods examination of water and wastewater**. 19^a ed. Washington: APHA; AWWA; WEF, 1995.
- FOUSSARD J. N., DEBELLEFONTAINE H. Thermodynamic basis for the solubility and diffusivity of ozone in water, International specialized In: **Symposium IOA, Fundamental and Engineering Concepts for Ozone reactor Design**, Toulouse, France, March, 2000. p.35-38.
- GOTKIEWICS, W. Optimization of stepwise gradient elution in reversed-phase chromatography. **Chromatographia**, vol. 21, n° 5, 1986.
- KALENDAREV, T.; ZUPKOVITZ, G.; IOFFE, V. The unusual gradient elution for reversed phase HPLC of a strong chelator as an active drug substance. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, vol. 24, n° 5-6, p. 967-975, 2001.
- KALISZAN, R.; HABER, P.; BACZEK, T.; SILUK, D. Gradient HPLC in the determination of drug lipophilicity and acidity. **Pure and Applied Chemistry**, vol. 73, n° 9, p. 1465-1475, 2001.
- KUOSA, M.; LAARI, A., KALLAS, J. Determination of the Henry's Coefficient and mass transfer for ozone in a bubble column at different pH values of water. **Ozone: Science and engineering**, vol. 26, n° 3, p. 277-286, 2004.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. AWWA Research Foundation, Chelsea, Michigan: Lewis Publishers Inc., 1991. 789 p.
- LEVANOV, A. V.; KUSKOV, I. V.; ANTIPENKO, E. E.; LUNIN, V. V. The solubility of ozone in aqueous solutions of sulfuric, phosphoric, and perchloric acids. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, vol. 82, n° 7, p. 1126-1131, 2008a.
- LEVANOV, A. V.; KUSKOV, I. V.; ANTIPENKO, E. E.; LUNIN, V. V. The solubility of ozone and kinetics of its chemical reactions in aqueous solutions of sodium chloride. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, vol. 82, n° 12, p. 2045-2050, 2008b.

- MATHESWARAN, M.; MOON, I. S. Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 15, n° 3, p. 287-292, 2009.
- MORRIS, J. C. The aqueous solubility of ozone – A review. **Ozone news**, n° 1, p. 14-16, 1988.
- NESTERENKO, P. N.; RYBALKO, M. A. Separation of homologues of organic compounds using the gradient of the eluent flow rate on a monolithic porous column. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 60, n° 4, p. 349-354, 2005. Translated from **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, Vol. 60, n° 4, p. 398-403, 2005.
- NIKITAS, P.; PAPPALOUISI, A., PAPACHRISTOS, K. Optimisation technique for stepwise gradient elution in reversed-phase liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, vol. 1033, n° 2, p. 283-289, 2004.
- NIKITAS, P.; PAPPALOUSI, A.; BALKATZOPOULOU, P. Theory of stepwise gradient elution in reversed-phase liquid chromatography coupled with flow rate variations: application to retention prediction and separation optimization of a set of amino acids. **Analytical Chemistry**, vol. 78, n° 16, 2006.
- PAPPALOUSI, A.; NIKITAS, P.; ZITROU, A. Modelling flow rate gradient elution in reversed-phase liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, vol. 573-574, p. 305-310, 2006.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**, 5^a ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- QUEDERNI, A.; MORA, J. C.; BES, R. S. Ozone absorption in water: mass transfer and solubility. **Ozone: Science and Engineering**, vol. 9, n° 1, p. 1-12, 1987.
- RISCHBIETER, E.; STEIN, H.; SCHUMPE, A. Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, vol. 45, n° 2, p. 338-340, 2000.
- ROTH, J. A.; SULLIVAN, D. E. Solubility of ozone in water. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, vol. 20, n° 2, p. 137-140, 1981.

- SEGATO, M. P.; SILVA, C. R.; JARDIM, I. C. S. F. Eletrocromatografia capilar: contextualização, estado da arte e perspectivas. **Química Nova**, vol. 32, n° 2, p. 341-440, 2009.
- SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado). 181 p.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- SOTELO, J. L.; BELTRÁN, F. J.; BENITEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Ozone decomposition in water: kinetic study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 26, n° 1, p. 39-43, 1987.
- SOTELO, J. L.; BELTRÁN, F. J.; BENITEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Henry's law constant for the ozone-water system. **Water Research**, vol. 23, n° 10, p. 1239-1246, 1989.
- STOVER, E. L.; HAAS, C. N.; RAKNESS, K. L.; SCHEIBLE, O. K. **Design Manual: Municipal Wastewater Disinfection**. Cincinnati, Ohio: U.S. Environmental Protection Agency, 1986. p.100.
- WEBB, R.; DOBLE, P.; DAWSON, M. Optimisation of HPLC gradient separations using artificial neural networks (ANNs): application to benzodiazepines in post-mortem samples. **Journal of Chromatography B**, vol. 877, n° 7, p. 615-620, 2009.

CAPÍTULO 5

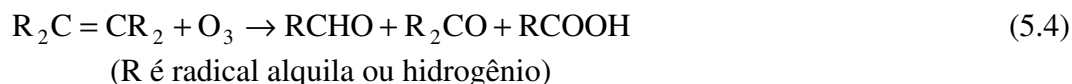
OZONIZAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA ALCALINA EM COLUNA DE BORBULHAMENTO

5.1. INTRODUÇÃO

A operação de ozonização de águas residuais envolve a transferência de massa do ozônio da fase gás para a fase líquida, as reações do ozônio com os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no meio aquoso e as reações de autodecomposição do ozônio (CHENG *et al.*, 2003). O ozônio reage em soluções aquosas de duas maneiras: oxidação direta dos compostos pelo ozônio molecular; e, oxidação indireta devido à reação dos compostos com radicais livres hidroxila resultantes da decomposição do ozônio (SILVA, 2006). As reações diretas são muitas vezes altamente seletivas e lentas, enquanto que as reações indiretas por radicais são não-seletivas e rápidas. Além disso, a decomposição do ozônio é catalisada por íons OH^- , e ocorrem mais rapidamente com o aumento do pH. Todas as reações do ozônio acontecem simultaneamente e contribuem para o processo de ozonização. As reações diretas são dominantes em soluções ácidas, enquanto que as reações indiretas por radicais livres constituem uma parcela significativa da ozonização em pH básico (LANGLAIS *et al.*, 1991). A via de oxidação é determinada pela relação entre as concentrações de ozônio e de radicais $\bullet\text{OH}$ e pelas cinéticas correspondentes. A constante de reação para oxidação por ozônio varia em mais de dez ordens de grandeza, entre $0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e cerca de $7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (VON GUNTEN, 2003).

No processo de oxidação direta, a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica. O ataque eletrofílico do ozônio acontece a átomos com uma densidade de carga negativa ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio (LIN e YEH, 1993), como exemplificado por

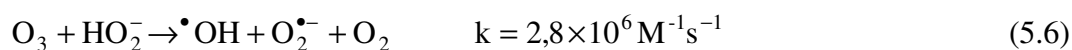
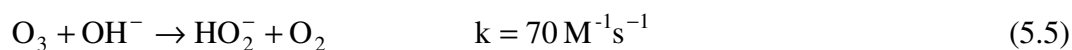


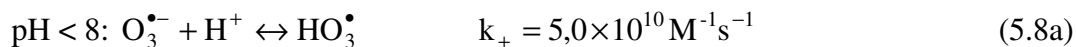
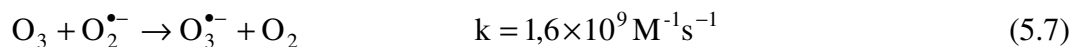


A decomposição do ozônio ocorre por um mecanismo em cadeia complexa, favorecida por meio alcalino, e gera radicais livres hidroxila (HO_2^\bullet e HO^\bullet). O radical hidroxila é um poderoso e não-seletivo oxidante que pode reagir por meio de três mecanismos distintos: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons ou adição radicalar. Os radicais secundários formados durante estas reações podem novamente reagir com o ozônio ou outros compostos (KUNZ *et al.*, 2002).

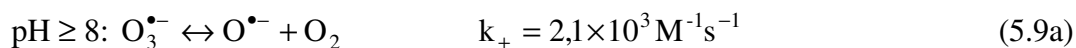
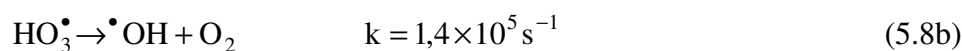
Os radicais livres hidroxila são mais reativos e menos seletivos que o ozônio em meio aquoso. Apresentam elevadas velocidades de reação com compostos orgânicos – na ordem de 10^9 e $10^{10} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ – e meia-vida da ordem de microssegundos, muito menor que a do ozônio molecular (GLAZE, 1986). Devido a estas características dos radicais hidroxila, a decomposição do ozônio provoca diminuição do tempo de permanência do mesmo na sua forma molecular quando comparado às forma radicalares (ASSIRATI, 2005). A decomposição do ozônio em fase aquosa é favorecida por altas temperaturas, pelo aumento do pH e pela presença de compostos que atuam como inibidores ou catalisadores dessas reações nas soluções aquosas. O pH da solução é importante porque os íons hidroxila iniciam a decomposição de ozônio que envolve as seguintes reações (VON GUNTEN, 2003):

i) Iniciação

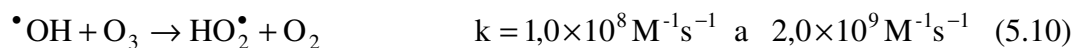
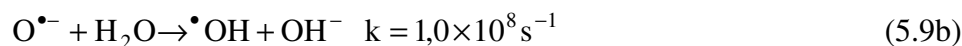
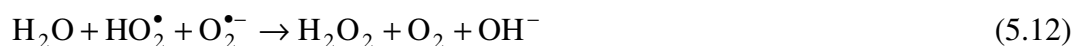


ii) Propagação

$$k_- = 3,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$



$$k_- = 3,3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

iii. Terminação

De acordo com as Equações(5.5) e (5.6), a etapa de iniciação da decomposição de ozônio pode ser acelerada artificialmente pelo aumento do pH e por substâncias que favorecem a formação do radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$. Os iniciadores de radicais livres são os compostos capazes de induzir a formação do íon superóxido, $\text{O}_2^{\bullet-}$, a partir de

uma molécula de ozônio. Entre esses compostos, pode-se citar: OH^- , HO_2^- , diversos cátions metálicos, ácido fórmico, peróxido hidrogênio e luz ultravioleta, a qual permite fornecer a energia necessária para a ruptura homolítica de uma ligação oxigênio-oxigênio (VON GUNTEN, 2003). Na etapa de propagação os radicais reagem para gerar outros radicais. Esta etapa é diretamente influenciada pela presença de propagadores de radicais, isto é, os compostos capazes de regenerar o radical perhidroxila a partir do radical hidroxila (SILVA, 2006). A taxa da constante da reação (5.10) apresentada na literatura é controversa e varia entre $k = 1,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (VON GUNTEN, 2003). Na última etapa, os radicais reagem entre si ou com outras moléculas para formar outra molécula. Essas reações produzem espécies não radicalares a partir de espécies radicalares (SILVA, 2006).

Tanto o ozônio molecular (O_3), como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são dois oxidantes poderosos, como mostra a Tabela 2.2. No entanto, a reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical livre hidroxila ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) é mais elevado que o do ozônio molecular ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), podendo assim promover uma oxidação mais energética (LIN e YEH, 1993).

5.1.1. Absorção de gases em líquidos

Quando em um sistema de transferência de massa, a fase gasosa rica em um composto A e uma fase líquida, pobre em A, entram em contato, o composto A difunde espontaneamente do seio da fase gasosa até a interface gás-líquido e desta para o seio da fase líquida. Esse fenômeno físico é denominado absorção. A absorção pode ocorrer na presença ou não de uma reação química.

Dentre as teorias existentes para explicar a transferência de massa na ausência de reações químicas tem-se: teoria do duplo filme, penetração e renovação de superfície, sendo a primeira a mais utilizada para descrever o fluxo relativo à transferência de massa entre fases de um determinado soluto A, uma vez que sua formulação matemática é relativamente simples e as suas predições são sempre próximas das calculadas por modelos mais sofisticados, como os de renovação de superfície (SOTELO *et al.*, 1989; BELTRÁN, 2004).

A teoria do duplo filme, proposta por Lewis e Whitman em 1924, baseia-se em dois filmes estagnados, um para cada fase, os quais oferecem resistências ao transporte do soluto A, presente na fase gasosa, em direção a fase líquida (solvente), conforme ilustrado na Figura 5.1. Para tanto o soluto deve vencer a resistência ao seu movimento em ambas as fases para que ocorra a absorção do gás no líquido. Essa teoria considera que a interface não oferece resistência ao transporte do soluto (CREMASCO, 2002). Portanto, este modelo considera a resistência total à transferência de massa como sendo o somatório de resistências que ocorrem nos filmes imediatamente adjacentes a cada uma das fases.

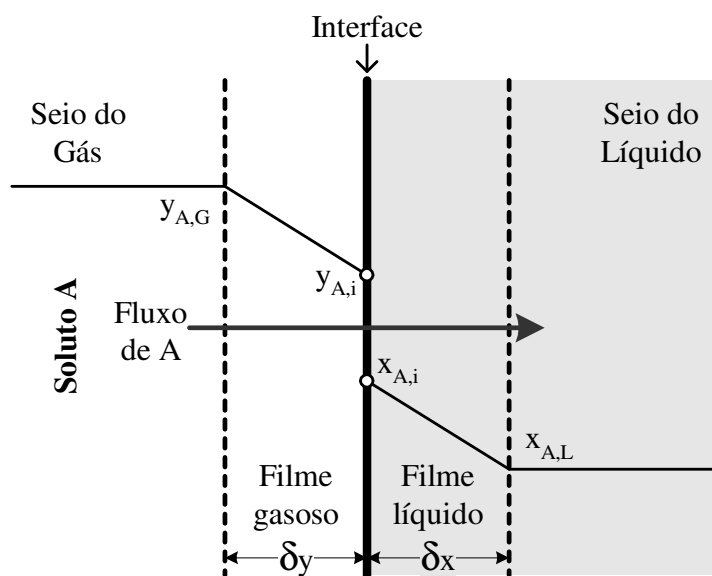


Figura 5.1: Modelo clássico da teoria do duplo filme.

Para o sistema ozônio gasoso e água, tendo em vista a baixa solubilidade de ozônio em água, pode-se dizer que a resistência à sua transferência de massa concentra-se basicamente na fase líquida (SILVA, 2006). Assim, o fluxo de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida é controlado pela resistência do filme líquido imediatamente adjacente à interface gás-líquido, já que a resistência no filme gasoso é praticamente desprezível. Conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa global pode ser aproximado pelo coeficiente de transferência de massa na fase líquida (ZHOU & SMITH, 2000).

A definição de o que está controlando o processo de separação é importante, inclusive, para a escolha do equipamento de separação. No caso em que a resistência da fase líquida controla o processo de transferência de massa é possível utilizar as torres de borbulhamento, onde o gás é borbulhado na base da coluna e ascende em contracorrente ao líquido (CREMASCO, 2002). A coluna de borbulhamento é o equipamento mais utilizado nos trabalhos publicados de tratamento de água e de efluentes com ozônio (BELTRÁN *et al.*, 2009; LAN *et al.*, 2008; KUOSA e KALLAS, 2009; DHILLON *et al.*, 2009).

Quando o ozônio gasoso transferido reage com os compostos presentes na fase líquida, o fluxo mássico não é controlado tão somente pelos parâmetros relativos à transferência de massa, já que parte do ozônio dissolvido é consumido na fase líquida devido às reações químicas. Logo, a presença de uma reação química pode influenciar a taxa de transferência de massa e, portanto, os impactos de equilíbrio químico e cinética de reação sobre a taxa de absorção, além da contabilização dos efeitos da solubilidade dos gases e da difusividade devem ser considerados. Inúmeras vezes, a taxa de transferência de massa é aumentada quando tem-se uma absorção com reação química e a extensão desse acréscimo depende das concentrações relativas dos componentes que estão reagindo em cada fase, da sua solubilidade e da resistência relativa entre a transferência de massa e as etapas da reação química (ZHOU & SMITH, 2000).

Considerando-se o modelo do duplo filme, a reação química pode ocorrer: somente no seio da fase líquida; tanto no seio da fase líquida como no interior do filme líquido; somente no filme líquido; e, na interface gás-líquido. Para efeitos de simplicidade, Zhou e Smith (1997) propuseram um modelo cinético geral para a absorção de ozônio, baseado nas velocidades relativas de absorção física e de reação química. O modelo prevê que regimes cinéticos lentos ocorrem quando as reações químicas com o ozônio dissolvido resultam na diminuição da concentração de ozônio na fase líquida, e conseqüentemente, no acréscimo da taxa de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Conforme a velocidade de reações químicas se torna mais rápida, a cinética de absorção do ozônio pode mudar para o regime cinético rápido ou instantâneo. Ao contrário do regime cinético lento, nesse regime, o ozônio dissolvido é consumido no filme líquido junto à interface gás-líquido.

5.1.2. A concentração de ozônio na fase líquida no decorrer da ozonização

Usualmente, experimentos de ozonização de solução aquosa são divididos em duas etapas: borbulhamento da fase gasosa na fase líquida até se obter a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário; e, verificação do decaimento da concentração de ozônio dissolvido após interromper o borbulhamento da fase gasosa (DHILLON *et al.*, 2009), como ilustra a Figura 5.2.

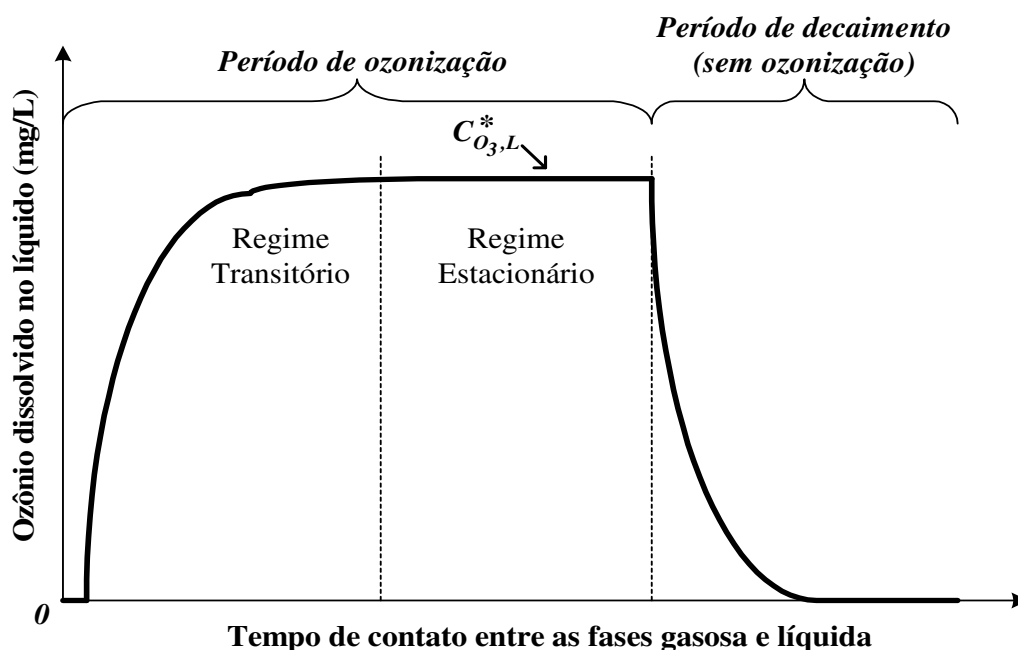


Figura 5.2: Curva típica de concentração de ozônio na fase líquida durante o borbulhamento de ozônio na solução aquosa e após encerrar o borbulhamento (Adaptada de MISHCHUK *et al.*, 2008 e DHILLON *et al.*, 2009).

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de ozonização de solução aquosa alcalina em coluna de borbulhamento foram realizados no Laboratório de Processos em Meios Porosos do Departamento de Termofluidodinâmica, da Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas. A configuração experimental utilizada nessa etapa do trabalho foi descrita, detalhadamente, no item 3.2.7.1 e esquematizada na Figura 3.14.

5.2.1. Metodologia experimental

Primeiramente, a frequência elétrica a ser aplicada para obter as concentrações desejadas de ozônio na fase gasosa, foi calculada por meio do modelo empírico (Equação 3.9) que relaciona a concentração de ozônio gerado na fase gasosa com a vazão da corrente gasosa rica em oxigênio e a frequência da corrente elétrica aplicada na descarga corona. Para corroborar os dados obtidos pelo modelo, para cada frequência pré-calculada, a concentração de ozônio na fase gasosa na entrada do reator foi medida pelo método iodométrico, descrito por Eaton *et al.* (1995). O desvio das concentrações de ozônio em fase gasosa obtidas experimentalmente das calculadas foi, em média, de $\pm 0,5$ mg/L.

O estudo de ozonização em coluna de borbulhamento foi dividido em duas etapas:

- (i) Na primeira etapa, determinou-se a concentração de ozônio na fase líquida no decorrer do tempo para um processo de ozonização de água destilada a 21°C e pH 7. Para tanto, colocou-se 5,0 L de água destilada na coluna de borbulhamento, esperou-se a estabilização da temperatura da fase líquida em 21 °C e iniciou-se o borbulhamento da mistura gasosa com vazão constante de 1,0 L/min. Utilizou-se, primeiro, uma concentração de ozônio na mistura gasosa de 21 mg/L e, depois, de 36 mg/L.
- (ii) Na segunda etapa, estudou-se a ozonização de solução aquosa alcalina em coluna de borbulhamento por meio de um planejamento experimental. Neste estudo, utilizou-se 5,0 L de solução aquosa em cada experimento e NaOH (Hidróxido de sódio P.A.-ACS 100%, Marca Synth) para correção do pH da solução quando necessário. Para a equalização da temperatura do sistema de ozonização, ligou-se a recirculação da solução aquosa da coluna e a circulação de líquido amostrado na célula do medidor de ozônio dissolvido. Esperou-se o tempo necessário para a estabilização da temperatura da fase líquida em 21 °C, que, também, era quantificada pelo medidor de ozônio dissolvido. Por fim, a mistura oxigênio-ozônio foi borbulhada no líquido. Após 60 min de borbulhamento da mistura gasosa, o gerador de ozônio foi desligado. O restante da unidade permaneceu ligado até que o medidor de ozônio dissolvido indicasse a ausência de ozônio na fase líquida.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, avaliou-se a evolução da concentração de ozônio na fase líquida durante a ozonização de água destilada, a 21 °C e pH 7. O experimento, feito em duplicata, teve início com uma concentração de ozônio na fase gasosa de 21 mg/L, que foi variada de 3 em 3 mg/L até atingir 36 mg/L. A Figura 5.3 apresenta os resultados dessa etapa do trabalho e, também, os resultados do experimento realizado no reator semicontínuo, nas mesmas condições experimentais. Observa-se, nessa figura, que a curva de distribuição da concentração de ozônio na fase líquida no decorrer da ozonização da água destilada, realizada na coluna borbulhamento, é semelhante à curva obtida no processo de ozonização de água destilada no reator semicontínuo. Por outro lado, verifica-se que todos os valores obtidos para a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, na coluna de borbulhamento, encontram-se abaixo dos alcançados no reator semicontínuo. No entanto, quanto maior a concentração de ozônio na fase gasosa, mais próxima a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, determinada na coluna de borbulhamento, está da concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário obtida no reator.

De modo a avaliar a efetividade da coluna de borbulhamento, para temperatura de 21 °C e pH 7,0, construiu-se a Figura 5.3 e para tanto fez-se uso das seguintes condições operacionais: vazão da corrente gasosa de 1,0 L/min e vazão de recirculação do líquido amostrado de 200 mL/min. Nesta Figura, são apresentadas as curvas de concentração de ozônio dissolvido na fase líquida obtida durante a ozonização da água destilada realizada tanto no reator semicontínuo como na coluna de borbulhamento. As curvas obtidas no reator advêm dos resultados do método isocrático apresentados no Capítulo 4, o qual traduz uma situação de equilíbrio. Nesta Figura, para a coluna de borbulhamento, apresenta-se o nível de solubilização de ozônio, o qual é influenciado pela ação de transferência de massa.

Observa-se, na Figura 5.3, que, quando a concentração de ozônio na fase gasosa é mais baixa (21 mg/L), existe uma diferença mais significativa entre a concentração de ozônio dissolvido no líquido no estado estacionário obtida na coluna de borbulhamento e aquela obtida no reator semicontínuo, em torno de 6 mg/L. Essa diferença cai para 0,60 mg/L, aproximadamente, quando a concentração de ozônio na fase gasosa é elevada para 36 mg/L. Konsowa (2003) menciona que ao se aumentar a concentração de ozônio na

corrente gasosa, a força motriz associada à transferência de ozônio da fase gasosa para a solução aquosa aumenta, ocasionando aumento da concentração de ozônio dissolvido na fase líquida. Ressalta-se, também, que juntamente a força motriz, tem-se o efeito da concentração de ozônio na fase gasosa sobre o tamanho das bolhas, conforme discutido por Zhou e Smith (2000). De acordo com esses autores, ao se aumentar a concentração de ozônio na fase gasosa, tem-se uma ligeira diminuição do tamanho das bolhas e, conseqüentemente, um aumento da quantidade de bolhas, o que promove um aumento da superfície específica de contato gás-líquido, favorecendo a transferência de ozônio da fase gasosa para fase líquida.

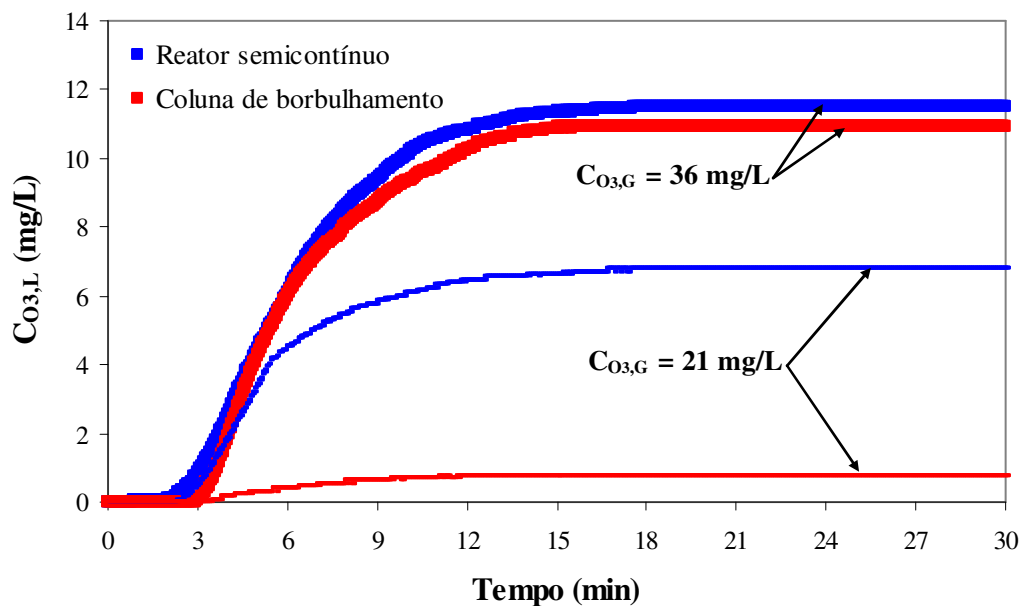


Figura 5.3: Concentração de ozônio na fase líquida no decorrer do tempo durante a ozonização da água destilada a 21 °C e pH 7,0, tanto na coluna de borbulhamento como no reator semicontínuo, para as seguintes concentrações de ozônio na fase gasosa: 21 e 36 mg/L.

Na sequência, estudou-se a influência de algumas variáveis do processo de ozonização na concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário. Para tanto, utilizou-se um planejamento experimental do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR), com um fatorial completo 2^4 , incluindo 4 pontos axiais e 4 repetições no ponto central,

totalizando 28 experimentos. Os pontos axiais utilizados foram do tipo $\pm \alpha$, onde $\alpha = \pm 2,0$. O DCCR foi utilizado para se avaliar a influência das seguintes variáveis: concentração de ozônio na fase gasosa; vazão da mistura oxigênio-ozônio; vazão de recirculação da fase líquida; e, pH inicial da solução aquosa. A Tabela 5.1 apresenta os valores utilizados no DCCR para as variáveis estudadas.

O processo de ozonização de solução aquosa alcalina foi avaliado para diferentes valores de pH inicial, visto que na ozonização o valor do pH é um fator que influencia a taxa de decomposição do ozônio, principalmente porque ocorrem mudanças no mecanismo de reação. Em pH básico, a oxidação indireta é favorecida, uma vez que ocorre a formação do radical $\cdot\text{OH}$.

Tabela 5.1: Códigos e valores originais das variáveis utilizadas no DCCR.

Variáveis	Unidade	Código	Níveis				
			-2	-1	0	+1	+2
Concentração de ozônio na fase gasosa ($C_{\text{O}_3,\text{G}}$)	mg/L	x_1	18	21	24	27	30
Vazão da mistura oxigênio-ozônio (F_{G})	L/min	x_2	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
Vazão de recirculação da fase líquida (F_{L})	mL/min	x_3	250,0	522,5	795,0	1067,5	1340,0
pH inicial da solução (pH_0)	---	x_4	7,0	7,75	8,5	9,25	10,0

A Tabela 5.2 apresenta a sequência em que os experimentos foram realizados e a combinação dos níveis codificados utilizado em cada ensaio. Cada experimento foi realizado durante 2 h, sendo que durante os primeiros 60 min ocorria o borbulhamento da mistura gasosa e, em seguida, o borbulhamento era cessado e acompanhava-se o decaimento da concentração do ozônio dissolvido na fase líquida. No total, para cada ensaio, 3602 pontos de análise foram obtidos. As medidas do pH da solução no estado estacionário foram realizadas após 60 min, segundos antes do gerador de ozônio ser desligado.

Tabela 5.2: Ordem de realização dos ensaios e a combinação dos níveis codificados utilizado em cada ensaio experimental.

Ensaio	Ordem de realização dos ensaios	Concentração de ozônio na fase gasosa codificada	Vazão da mistura oxigênio-ozônio codificada	Vazão de recirculação da fase líquida codificada	pH inicial da solução codificada
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
01	8	-1	-1	-1	-1
02	1°	1	-1	-1	-1
03	7°	-1	1	-1	-1
04	9°	1	1	-1	-1
05	10°	-1	-1	1	-1
06	2°	1	-1	1	-1
07	26°	-1	1	1	-1
08	13°	1	1	1	-1
09	14°	-1	-1	-1	1
10	12°	1	-1	-1	1
11	28°	-1	1	-1	1
12	11°	1	1	-1	1
13	6°	-1	-1	1	1
14	25°	1	-1	1	1
15	22°	-1	1	1	1
16	24°	1	1	1	1
17	17°	-2	0	0	0
18	19°	2	0	0	0
19	5°	0	-2	0	0
20	27°	0	2	0	0
21	20°	0	0	-2	0
22	15°	0	0	2	0
23	21°	0	0	0	-2
24	3°	0	0	0	2
25 (C)	4°	0	0	0	0
26 (C)	23°	0	0	0	0
27 (C)	16°	0	0	0	0
28 (C)	18°	0	0	0	0

Na Figura 5.4 é ilustrada as evoluções das concentrações de ozônio dissolvido no líquido ao longo do tempo durante o borbulhamento da mistura gasosa oxigênio-ozônio na fase líquida e o decaimento de ozônio após interromper o borbulhamento, obtidas nos experimentos 1 a 16. A Figura 5.5 traz as distribuições da concentração de ozônio na fase líquida durante 120 min, obtidas nos experimentos 17 a 23.

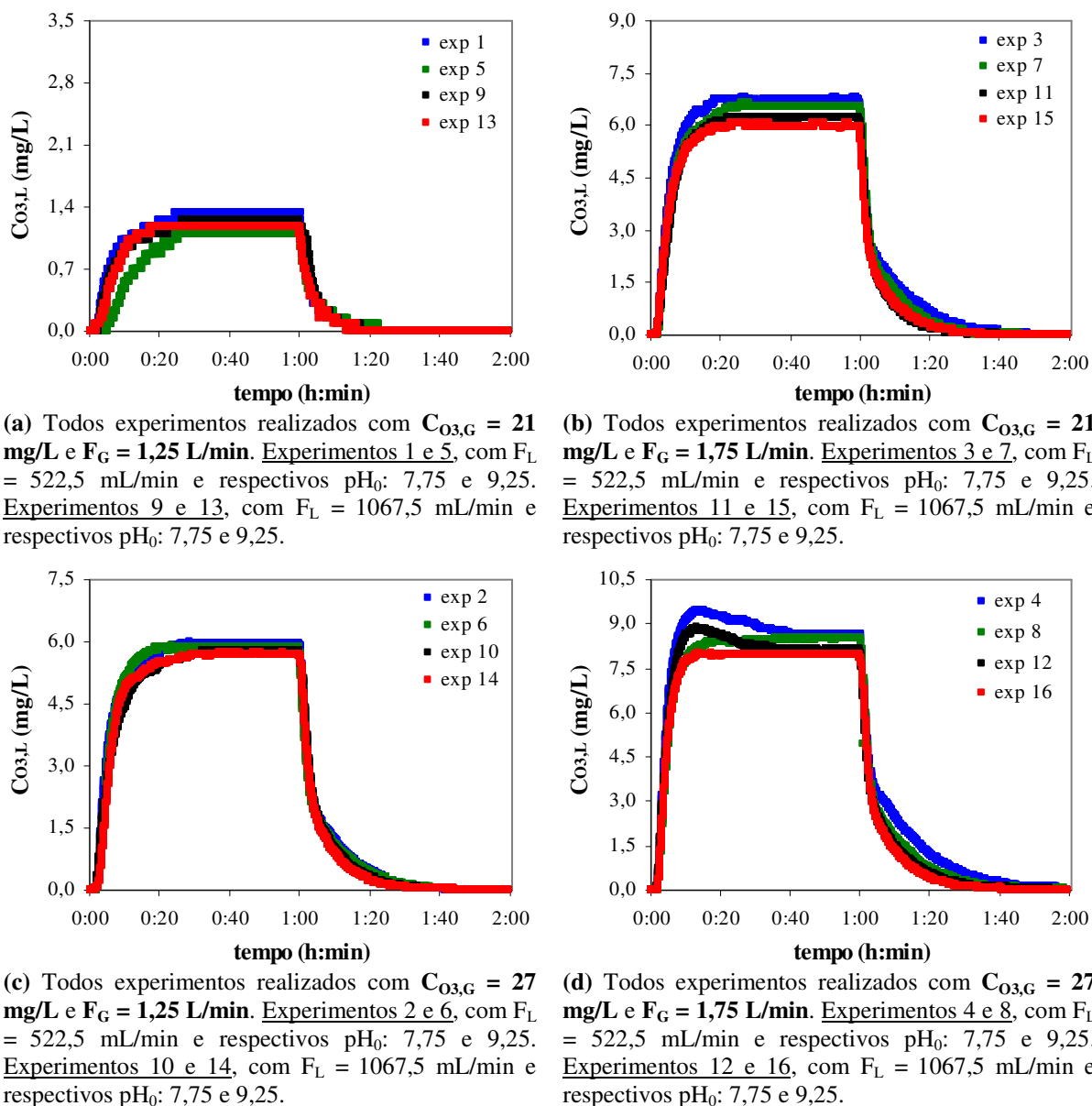
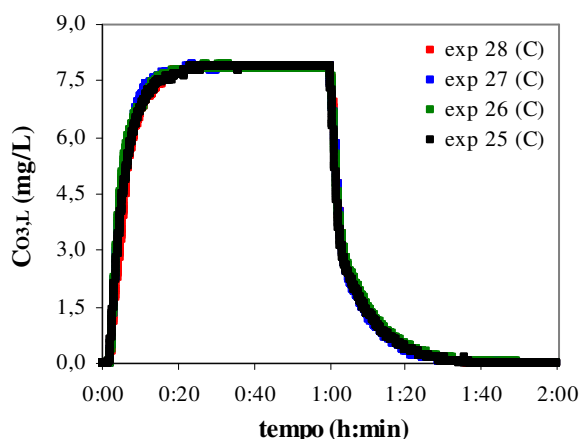
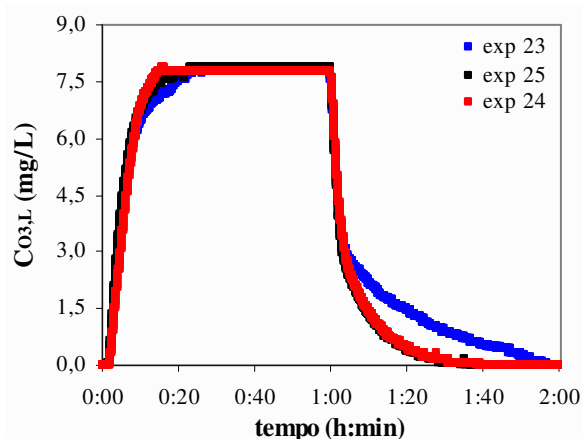


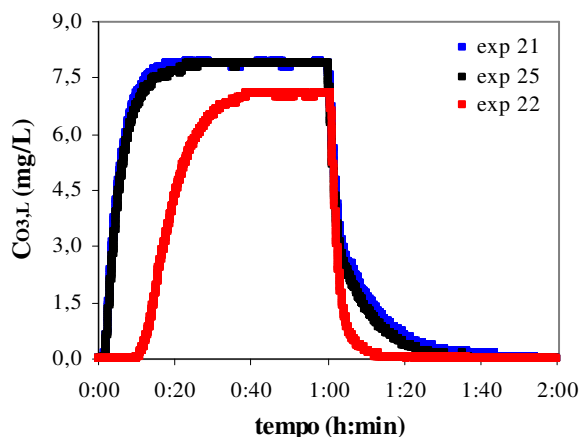
Figura 5.4: Concentração de ozônio na fase líquida durante 120 min, obtidos nos experimentos de 1 a 16.



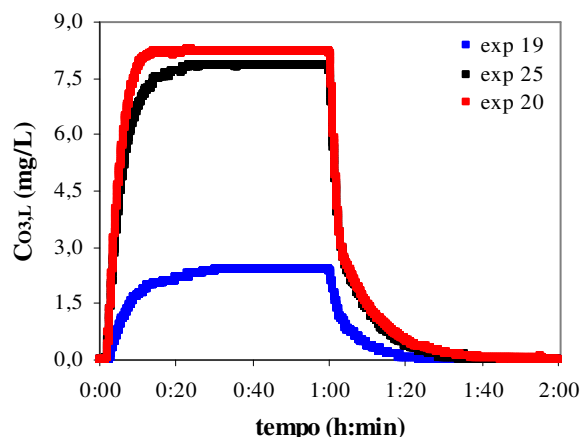
(a) Condições experimentais: $C_{O_3,G} = 24$ mg/L; $F_G = 1,5$ L/min; $pH_0 = 8,5$; $F_L = 795,0$ mL/min.



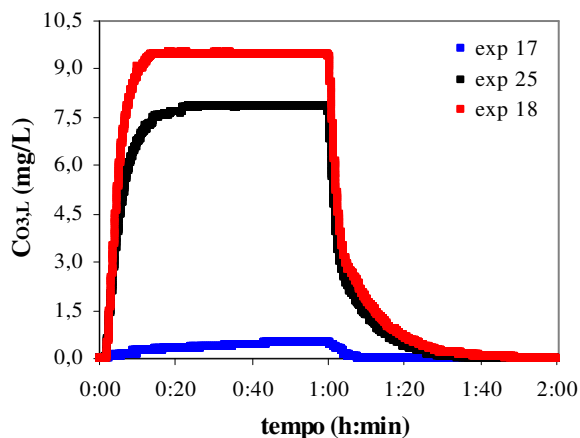
(b) Mesmas condições experimentais de (a) com exceção de F_L : 250,0 mL/min (exp 23); 795,0 mL/min (exp 25); 1340,0 mL/min (exp 24).



(c) Mesmas condições experimentais de (a) com exceção de pH_0 : 7,0 (exp 21); 8,5 (exp 25); 10,0 (exp 22).



(d) Mesmas condições experimentais de (a) com exceção de F_G : 1,0 L/min (exp 19); 1,5 L/min (exp 25); 2,0 L/min (exp 20).



(e) Mesmas condições experimentais de (a) com exceção de $C_{O_3,G}$: 18 mg/L (exp 17); 24 mg/L (exp 25); 30 mg/L (exp 18).

Figura 5.5: Concentração de ozônio dissolvido ao longo do tempo nos experimentos de 17 a 28.

A redução da quantidade de ozônio dissolvido na fase líquida, após o gerador de ozônio ser desligado, ocorreu praticamente da mesma maneira ao longo do tempo em todos os experimentos, com exceção do experimento 22 (Figura 5.5). Tem-se a semelhança das curvas de decaimento de ozônio dissolvido na fase líquida, uma vez que o pH encontrava-se em torno de 7,0 em todos os experimentos, quando o gerador de ozônio foi desligado. Para o experimento 22, atingiu-se a ausência de ozônio dissolvido na fase líquida (0 mg/L) perto de 70 min, enquanto que para o restante dos experimentos essa condição foi atingida somente em 90 min. Esse fato se deve a decomposição do ozônio ter sido acelerada pela maior quantidade de íons hidroxilas presentes na solução aquosa no momento em que o gerador de ozônio foi desligado, visto que o pH da solução aquosa no estado estacionário ($t = 60$ min) era de 8,11. O pH da solução tem grande influência sobre a decomposição do ozônio, porque os íons hidroxila reagem com ozônio, promovendo sua decomposição (VON GUNTEN, 2003).

Em todos os casos exibidos na Figura 5.4 e 5.5, com exceção dos experimentos 4 e 12 (Figura 5.4d), obteve-se a curva típica da concentração de ozônio dissolvido no líquido ao longo do tempo durante o borbulhamento da mistura gasosa oxigênio-ozônio e após encerrar o borbulhamento. Essas curvas obtidas corroboram, qualitativamente, as curvas obtidas por Bin *et al.* (2001).

Durante a ozonização de soluções alcalinas ocorre a decomposição do ozônio que promove a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), como mostra as Equações 5.11 e 5.12. Por outro lado, segundo Lucas *et al.* (2009), o ozônio molecular dissolvido no meio aquoso é consumido pelo peróxido de hidrogênio formado. Legrini *et al.* (1993) mencionam que a interação do peróxido de hidrogênio com ozônio leva à formação de radicais reativos de acordo com



Isso justifica o picos de concentração de ozônio dissolvido nos experimentos 4 e 12 (Figura 5.4d). Nestes experimentos, tem-se uma solução alcalina de pH 7,75, que foi ozonizada com uma mistura gasosa, contendo 27 g/m^3 de ozônio, a uma vazão de $1,75 \text{ L/min}$.

A combinação desses parâmetros nessas condições, fez-se com que a concentração de ozônio dissolvido atinge-se rapidamente um valor mais elevado, em média de 9,0 mg/L. No entanto, como se trata de uma solução alcalina, ocorreu a formação peróxido de hidrogênio, que reagiu com ozônio em um instante seguinte, e conseqüentemente, levou a redução da concentração do ozônio presente a fase líquida. Como todas as reações ocorrem ciclicamente, estas tendem entrar em regime permanente, que é atingido quando a concentração de ozônio dissolvido se torna estável. Essas observações sugerem a existência de um regime cinético lento no início da ozonização, no entanto o regime cinético aumenta com o decorrer do tempo devido à formação de peróxido de hidrogênio (LUCAS *et al.*, 2009).

Nos experimentos, com soluções aquosas com pH mais elevados, esse pico na concentração de ozônio dissolvido na fase líquida não é observado, pois o equilíbrio entre as reações ocorre antes da concentração de ozônio dissolvido atingir o estado estacionário. Isso acontece uma vez que quanto maior o pH, mais íons hidroxilas estarão presentes no meio líquido, aumentando o regime cinético. Neste caso, a reação do ozônio com o íon hidroxila ocorre na interface gás-líquido (LUCAS *et al.*, 2009). Também, nos experimentos com soluções aquosas com concentração de ozônio na fase gasosa menor, não ocorre a formação desse pico na concentração de ozônio dissolvido na fase líquida, pois uma menor quantidade de ozônio reagirá, formando peróxido de hidrogênio em menor quantidade.

A Figura 5.4a mostra que os dois experimentos com maior pH inicial da solução aquosa (9,25) apresentaram menor concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, apesar da diferença ser bem pequena quando comparada com a curva obtida para o pH₀ 7,75 nas mesmas condições experimentais. Visualiza-se, também, nesta figura que a variação da concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, devido à vazão de recirculação da solução aquosa, é desprezível. O mesmo comportamento com relação à influência do pH inicial da solução aquosa e da vazão de recirculação do líquido na concentração do ozônio dissolvido no estado estacionário pode ser observado nos experimentos apresentados nas Figuras 5.4b, 5.4c, 5.5b e 5.5c, com exceção do experimento 22 apresentado nesta última figura. O ensaio 22 foi realizado nas mesmas condições experimentais que os ensaios 21 e 25 também apresentados na Figura 5.5c, porém com uma solução aquosa alcalina com pH inicial de 10,0. Essa redução da concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário é devido à aceleração da

decomposição do ozônio pelos íons hidroxilas OH^- presente em maior quantidade na solução aquosa, conforme a Equação 5.5.

Comparando-se as Figuras 5.4a e 5.4b e as Figuras 5.4c e 5.4d, verifica-se que há um aumento significativo da concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário quando se altera a vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio de 1,25 para 1,75 L/min. O mesmo acontece ao se modificar a vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio de 1,0 L/min para 1,5 L/min e para 2,0 L/min, como pode ser observado na Figura 5.5d. Ocorre também um acréscimo da concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário ao se elevar a concentração de ozônio na fase gasosa, o que pode ser visualizado na Figura 5.5e quando se confronta as Figuras 5.4a e 5.4c e as Figuras 5.4b e 5.4d.

Segundo Zhou e Smith (2000), existe uma influência da concentração de ozônio na fase gasosa sobre a transferência de massa, uma vez que a concentração de ozônio na fase gasosa tem um impacto na distribuição do tamanho das bolhas de gás no líquido, diminuindo o tamanho das bolhas e, conseqüentemente, aumentando a superfície específica de contato gás-líquido. Também, o aumento da vazão da corrente gasosa contendo ozônio faz com que uma maior quantidade de ozônio seja transferida da fase gasosa para fase líquida, uma vez que favorece a transferência de massa pelo mecanismo da convecção é favorecida.

Das curvas típicas de concentração de ozônio na fase líquida, apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, foi possível obter o valor da concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário (Y_1). Também, aferiu-se o pH da solução aquosa, quando a concentração de ozônio na fase líquida atingia o estado estacionário (Y_2). Os valores obtidos para as variáveis dependentes (respostas), em cada ensaio, são mostrados na Tabela 5.3. Verifica-se, nessa Tabela, que dentro das faixas estudadas de concentração de ozônio na fase gasosa, vazão da mistura gasosa, pH da fase aquosa e vazão de recirculação do líquido, as respostas avaliadas sofrem alterações. A concentração de ozônio na fase aquosa, no estado estacionário, varia de 0,47 a 9,47 mg/L. O pH da solução, no estado estacionário, encontra-se na faixa de 6,60 a 8,11.

Com os resultados obtidos é possível determinar os coeficientes de regressão que estão representados nas Tabelas 5.4 e 5.5 para as respostas Y_1 e Y_2 , respectivamente. Os parâmetros estatisticamente significativos ou não do modelo também são mostrados nessas tabelas, onde os termos lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos a letra Q.

Tabela 5.3: Respostas obtidas experimentalmente.

Ensaio	Concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário	pH da solução aquosa no estado estacionário
	Y_1 (mg/L)	Y_2
01	1,34	7,36
02	5,95	7,18
03	6,73	6,89
04	8,62	6,60
05	1,09	7,42
06	5,84	7,00
07	6,55	6,90
08	8,43	6,70
09	1,26	7,30
10	5,76	7,16
11	6,20	6,92
12	8,14	6,73
13	1,18	7,35
14	5,67	7,16
15	5,98	7,04
16	7,99	6,75
17	0,47	7,44
18	9,47	6,65
19	2,43	7,26
20	8,23	6,73
21	7,86	6,78
22	7,07	8,11
23	7,84	6,79
24	7,77	6,78
25 (C)	7,86	6,79
26 (C)	7,86	6,74
27 (C)	7,88	6,74
28 (C)	7,87	6,80

Tabela 5.4: Coeficientes de regressão para a resposta: concentração de ozônio na fase aquosa no estado estacionário, Y_1 .

Fator	Coefficiente de Regressão	Erro puro	Teste p-valor
Média	7,8675	0,0048	0,0000
x_1 (linear)	1,8363	0,0020	0,0000
x_1 (quadrado)	-0,8864	0,0020	0,0000
x_2 (linear)	1,7563	0,0020	0,0000
x_2 (quadrado)	-0,7964	0,0020	0,0000
x_3 (linear)	-0,1188	0,0020	0,0000
x_3 (quadrado)	-0,2626	0,0020	0,0000
x_4 (linear)	-0,1046	0,0020	0,0000
x_4 (quadrado)	-0,1776	0,0020	0,0000
$x_1 \cdot x_2$	-0,6644	0,0024	0,0000
$x_1 \cdot x_3$	0,0119	0,0024	0,0157
$x_1 \cdot x_4$	-0,0119	0,0024	0,0157
$x_2 \cdot x_3$	-0,0131	0,0024	0,0119
$x_2 \cdot x_4$	-0,1044	0,0024	0,0000
$x_3 \cdot x_4$	0,0119	0,0024	0,0157

Para um nível de significância de 95 %, $R^2 = 95,78\%$.

A Tabela 5.4 mostra que todos os termos são estatisticamente significativos, por meio do teste do p-valor, a 95 % de confiança. Nesta tabela, por meio dos coeficientes lineares, corrobora-se o que foi afirmado anteriormente: a maior influência da concentração do ozônio na fase gasosa, x_1 (linear) = 1,8363, e da vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio, x_2 (linear) = 1,7563, na concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, quando comparado a vazão de recirculação da fase líquida, x_3 (linear) = 0,1188, e, ao pH inicial da solução aquosa, x_4 (linear) = 0,1046. Também, o coeficiente de determinação (R^2), que representa a porcentagem da variação total na resposta explicada pelo modelo de regressão, é de 95,78 %. Assim, o modelo matemático para a resposta Y_1 , concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, pode ser determinado com todos os parâmetros, segundo

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & 7,8675 + 1,8363 x_1 + 1,7563 x_2 - 0,1188 x_3 - 0,1046 x_4 - 0,8864 x_1^2 - \\
 & - 0,7964 x_2^2 - 0,2626 x_3^2 - 0,1776 x_4^2 - 0,6644 x_1 x_2 + 0,0119 x_1 x_3 - \\
 & - 0,0119 x_1 x_4 - 0,0131 x_2 x_3 - 0,1044 x_2 x_4 + 0,0119 x_3 x_4
 \end{aligned} \quad (5.14)$$

Tabela 5.5: Coeficientes de regressão para a resposta: pH da solução quando a concentração de ozônio na fase líquida atinge o estado estacionário, Y_2 .

Fator	Coefficiente de Regressão	Erro puro	Teste p-valor
Média	6,7675	0,0160	0,0000
x_1 (linear)	-0,1450	0,0065	0,0002
x_1 (quadrado)	0,0838	0,0065	0,0010
x_2 (linear)	-0,1858	0,0065	0,0001
x_2 (quadrado)	0,0713	0,0065	0,0017
x_3 (linear)	0,0350	0,0065	0,0127
x_3 (quadrado)	0,0588	0,0065	0,0029
x_4 (linear)	0,0142	0,0065	0,1187
x_4 (quadrado)	0,0188	0,0065	0,0641
$x_1 \cdot x_2$	-0,0025	0,0080	0,7752
$x_1 \cdot x_3$	-0,0187	0,0080	0,1010
$x_1 \cdot x_4$	0,0175	0,0080	0,1166
$x_2 \cdot x_3$	0,0200	0,0080	0,0878
$x_2 \cdot x_4$	0,0212	0,0080	0,0767
$x_3 \cdot x_4$	0,0125	0,0080	0,2163

Para um nível de confiança 95 %, $R^2 = 91,20$ %.

A Tabela 5.5 indica que o termo linear e o termo quadrático da variável x_4 e todos os termos de interação entre variáveis não são estatisticamente significativo a 95 % de confiança. Com base nos termos lineares, pode-se afirmar que as variáveis, que mais influenciam o pH final da solução, são a concentração de ozônio na fase gasosa, x_1 (linear) = -0,1450 e a vazão da corrente gasosa, x_2 (linear) = -0,1858. Tem-se, também, que o coeficiente de determinação (R^2), com todos os parâmetros, é de 91,20 %. No entanto, ao ignorar os efeitos não-significativos a 95 % de confiança, o coeficiente de determinação (R^2) passa a ser de 88,99 %. Portanto, o modelo com todos os parâmetros, que melhor representa a resposta pH da solução quando a concentração de ozônio na fase líquida atinge o estado estacionário, é descrito por

$$\begin{aligned}
 Y_2 = & 6,7675 - 0,1450 x_1 - 0,1858 x_2 + 0,0350 x_3 + 0,0142 x_4 - 0,0838 x_1^2 - \\
 & + 0,0713 x_2^2 + 0,0588 x_3^2 - 0,0188 x_4^2 - 0,0025 x_1 x_2 - 0,0187 x_1 x_3 + \\
 & + 0,0175 x_1 x_4 + 0,0200 x_2 x_3 + 0,0212 x_2 x_4 + 0,0125 x_3 x_4
 \end{aligned} \quad (5.15)$$

Tanto a qualidade dos modelos ajustados como a confiabilidade dos dados experimentais serão avaliadas pela análise de variância (ANOVA), com base no teste F. A análise de variância para os modelos 5.14 e 5.15 pode ser visualizada nas Tabelas 5.6 e 5.7, respectivamente.

Observa-se, na Tabela 5.6, que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é alta, em torno de 96 %. Além disso, o valor calculado de F para a regressão é, aproximadamente, 8,3 vezes maior do que o valor tabelado de $F_{14; 13; 0,05}$ (2,55), a 95% de confiança. Com isso, verifica-se que o modelo proposto para a resposta concentração de ozônio na fase aquosa no estado estacionário (Y_1) em função das variáveis estudadas se ajusta aos resultados experimentais.

Tabela 5.6: ANOVA para o modelo de segunda ordem da resposta concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário, Y_1 , ajustado aos dados experimentais do gerador de ozônio.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F_{calc}
Regressão	190,8440	14	13,6317	21,0764
Falta de ajuste	8,4078	10	0,6468	
Erro puro	0,0003	3		
Total	199,2521	27		

$$R^2 = 95,78\% ; F_{14; 13; 0,05} = 2,55$$

Tabela 5.7: ANOVA para o modelo de segunda ordem da resposta pH da solução aquosa no estado estacionário, Y_2 , ajustado aos dados experimentais do gerador de ozônio.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F_{calc}
Regressão	1,6558	14	0,1183	9,6216
Resíduos	0,1567	10	0,0012	
Erro puro	0,0031	3		
Total	1,8156	27		

$$R^2 = 91,20\% ; F_{14; 13; 0,05} = 2,55$$

Na ANOVA, apresentada na Tabela 5.7, observa-se que, ao nível de confiança de 95%, o valor calculado de F para a regressão é 3,8 vezes maior do que o valor tabelado de $F_{14; 13; 0,05}$ (2,55) para o nível de significância de 5 %. Também, avalia-se pelo coeficiente de determinação (R^2), que a porcentagem de variação explicada pelo modelo é boa, maior que 91%. Assim, pode-se dizer que o modelo para a resposta pH da solução aquosa no estado estacionário (Y_2) se adapta bem aos dados experimentais.

Ainda sobre a análise de variância dos modelos, mostradas nas Tabelas 5.6 e 5.7, verifica-se que, em ambas as tabelas, o valor do erro puro é muito baixo, conseqüentemente pode-se dizer que, em ambos os casos, houve uma boa repetibilidade dos dados. Com isso, verifica-se a confiabilidade e robustez da unidade experimental desenvolvida.

5.4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos é possível concluir que a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário é afetada por todos os parâmetros avaliados: concentração de ozônio na fase gasosa, vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio, pH inicial da solução aquosa e vazão de recirculação da fase líquida. O aumento da concentração de ozônio na fase gasosa e/ou da vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio proporciona um acréscimo significativo na concentração de ozônio dissolvido na fase gasosa. Por outro lado, a modificação do pH da solução, assim como da vazão de recirculação da fase líquida, pouco altera a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário. Ressalta-se, também, a conclusão de que, em meio alcalino, devido à autodecomposição do ozônio na fase líquida, gera-se o peróxido de hidrogênio, que por sua vez reage com o ozônio molecular dissolvido resultando no decréscimo da concentração do ozônio dissolvido no meio aquoso após a sua concentração máxima.

Para as respostas, concentração de ozônio dissolvido e pH da solução aquosa, ambos no estado estacionário, foi possível ajustar modelos de 2ª ordem que prevêem de forma satisfatória essas respostas. Com auxílio da análise de variância dos modelos empíricos ajustados e da observação das curvas de concentração de ozônio dissolvido no líquido, concluiu-se que os dados obtidos são confiáveis e a unidade experimental de ozonização com a coluna de borbulhamento é bastante robusta e de fácil operação o que

permite a repetibilidade dos dados. Por fim, na coluna de borbulhamento obteve-se a repetibilidade dos dados e a concentração de ozônio no meio aquoso próxima da obtida no reator semicontínuo, quando operada com uma alta concentração de ozônio na fase gasosa.

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSIRATI, D. M. **Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola.**

Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 152 p. Dissertação (Mestrado).

BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems.** Valência:

Lewis Publishers, 2004. 358 p.

BELTRÁN, F. J.; POCOSTALES, P.; ALVAREZ, P.; OROPESA, A. Diclofenac removal

from water with ozone activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 163, nº 2-3, p. 768-776, 2009.

BIN, A. K.; DUCZMAL, B.; MACHNIEWSKI, P. Hydrodynamics and ozone mass

transfer in a tall bubble column. **Chemical Engineering Science**, vol. 56, nº 21-22, p. 6233-6240, 2001.

CHENG, J.; YANG, Z. R.; CHEN, H. Q.; KUO, C. H.; ZAPPI, M. E. Simultaneous

prediction of chemical mass transfer coefficients and rates for removal of organic pollutants in ozone absorption in an agitated semi-batch reactor. **Separation and Purification Technology**, vol. 31, nº 1, p. 97-104, 2003.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa.** Campinas: Editora da

Unicamp, 2002. 729 p.

DHILLON, B.; WIESERBORN, D.; WOLF-HALL, C.; MANTHEY, F. Development and

evaluation of an ozonated system for antimicrobial treatment of durum wheat. **Journal of Food Science**, vol. 74, nº 7, p. E396-E403, 2009.

GLAZE, W. H. Reaction Products of Ozone: A Review. **Environmental Health**

Perspectives, vol. 69, pp. 151-157, 1986.

- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. **Standards methods examination of water and wastewater**. 19^a ed. Washington: APHA; AWWA; WEF, 1995.
- KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. **Desalination**, vol. 158, n° 1-3 , pp. 233-240, 2003.
- KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, vol.25, n° 1, p. 78-82, 2002.
- KUOSA, M.; KALLAS, J. Influence of t-butanol on multicomponent reaction kinetics and mass transfer in p-nitrophenol ozonation at low pH. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, vol. 48, n° 7, p. 1212-1221, 2009.
- LAN, B. Y.; NIGMATULLIN, R.; PUMA, G. L. Ozonation kinetics of cork-processing water in a bubble column reactor. **Water Research**, vol. 42, n° 10-11, p. 2473-2482, 2008.
- LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BRINK, D. R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. AWWA Research Foundation, Chelsea, Michigan: Lewis Publishers Inc., 1991. 789 p.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, vol. 93, n° 2, p. 671-678, 1993.
- LIN, S. H.; YEH, K., L. Looking to treat wastewater? Try ozone. **Chemical Engineering**, vol. 100, n° 5, p. 112-116, 1993.
- LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LAN, B. Y.; LI PUMA, G. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale Hubble column reactor. **Water Research**, vol. 43, n° 46, p. 1523-1532, 2009.
- MISHCHUK, N. A.; GONCHARUK, V. V.; VAKULENKO, V. F. Theoretical analysis of physicochemical processes occurring during water treatment by ozone and ultraviolet radiation. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 139, n° 1-2, p. 62-73, 2008.
- SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado). 181 p.

SOTELO J.L., BELTRAN F.J., BELTRAN-HEREDIA J. E ENCINAR, J.M. Azo dye ozonation film theory utilization for kinetic studies. **Ozone: Science and Engineering**, vol.11, n° 4, p.391-409, 1989.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, vol. 37, n° 7, p. 1443-1467, 2003.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. **Water Science and Technology**, vol. 35, n° 2-3, p. 251-259, 1997.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Ozone mass transfer in water and wastewater treatment: experimental observations using a 2d laser particle dynamics analyzer. **Water Research**, vol. 34, n° 3, pp. 909-921, 2000.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES & SUGESTÕES

6.1. CONCLUSÕES

A montagem da unidade de ozonização, proposta na presente Tese de Doutorado, foi dividida em duas partes: configuração experimental com o reator semicontínuo para estudo da solubilidade do ozônio em líquidos, e configuração experimental com a coluna de borbulhamento para estudo da ozonização de soluções aquosas. Essa divisão permitiu que testes preliminares fossem feitos a cada etapa concluída da montagem. Os resultados dos testes realizados levaram, dentre outras, às seguintes modificações no projeto da unidade, as quais são consideradas as mais relevantes da presente Tese:

- (i) A instalação do controlador de frequência elétrica no gerador de ozônio, que possibilitou maior domínio dos parâmetros operacionais da unidade e, conseqüentemente, a calibração do gerador de ozônio; uma vez que a vazão da corrente gasosa rica em oxigênio e a concentração de ozônio na fase gasosa passaram a ser variáveis independentes.
- (ii) A colocação do desgaseificador construído com base na separação inercial, que garantiu o correto funcionamento tanto da bomba centrífuga que fazia a recirculação do líquido amostrado como do medidor de ozônio dissolvido, pois conseguiu separar as bolhas de gás que escoavam junto com o líquido amostrado e ficavam alojadas no interior da bomba e da célula do medidor de ozônio dissolvido, prejudicando o funcionamento de ambos os equipamentos.
- (iii) A determinação da concentração de ozônio na fase líquida de forma contínua e *online*, que levou a uma estabilidade maior do sistema e a resultados mais confiáveis, visto que foi possível obter uma quantidade extremamente alta de dados experimentais em um curto espaço de tempo (3602 pontos de análise em duas horas) e que o equilíbrio do sistema só era alterado pela injeção da mistura gasosa ozônio-oxigênio, não pela variação do volume da solução aquosa dentro da coluna, como ocorria na configuração inicial da configuração experimental com a coluna de borbulhamento.

A unidade experimental de ozonização desenvolvida permite que os experimentos necessários para o estudo completo da ozonização de soluções aquosas sejam realizados num mesmo ambiente e nas mesmas condições, o que gera resultados que podem ser

comparados entre si e mais seguros. A medida online de ozônio dissolvido foi outra contribuição tecnológica bastante importante para a unidade experimental, o que facilitou a operação da unidade experimental e até, mesmo a criação de um novo método para determinação da solubilidade de ozonização.

A calibração do gerador de ozônio por meio do planejamento estatístico experimental mostrou que, nas condições experimentais estudadas, a eficiência do gerador é altamente dependente das variáveis: vazão da corrente gasosa e frequência da corrente elétrica. Também, o uso do planejamento do tipo delineamento composto central rotacional possibilitou a obtenção de dois modelos empíricos, em função das variáveis analisadas, que puderam ser utilizados com segurança para prever a produtividade de ozônio e a concentração do ozônio na fase gasosa.

A avaliação da perda de ozônio em correntes gasosas transportadas em linhas de fluxo, fabricadas com PVC flexível e borracha de silicone, possibilitou verificar que há perdas de ozônio, embora pequenas, que devem ser consideradas e, certamente, dependem dos materiais das tubulações e suas características particulares, como aditivos utilizados na fabricação etc. Assim, deve-se avaliar corretamente o material das tubulações, que serão utilizadas, a fim de evitar vazamentos e, conseqüentemente, acidentes devido à toxicidade do ozônio.

A configuração experimental com o reator semicontínuo permitiu o desenvolvimento de um método para determinação da solubilidade do ozônio em solução aquosa por gradientes em etapas, que também é uma contribuição desta presente Tese de doutorado. O novo método, denominado método por gradientes em etapas, reduziu a quantidade de experimentos de seis para um experimento, quando comparado com o método convencional (isocrático), que também foi realizado neste trabalho. A redução do número de experimentos resultou numa redução do tempo de 36 %. O valor da solubilidade do ozônio em água destilada a 21 °C e pH 7 obtida por meio do método proposto foi de 4173 atm, praticamente a mesma obtida pelo método isocrático. O dado obtido pelo novo método foi corroborado com os valores encontrados na literatura.

Na configuração experimental com a coluna de borbulhamento, os dados de concentração de ozônio dissolvido em solução aquosa ao longo do tempo, avaliados

segundo um planejamento estatístico experimental, mostraram que tanto a análise estatística dos resultados como as curvas de concentração de ozônio na fase líquida ao longo do tempo permitiram concluir que o aumento da concentração de ozônio na fase gasosa e/ou da vazão da mistura gasosa oxigênio-ozônio proporciona um acréscimo significativo na concentração de ozônio dissolvido na fase gasosa e que a modificação do pH da solução, assim como da vazão de recirculação da fase líquida, pouco altera a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário.

Por fim, os resultados experimentais, em ambas as configurações experimentais, com o reator de ozônio e com a coluna de borbulhamento, possibilitam concluir que a unidade de ozonização experimental é bem robusta e garante a repetibilidade dos resultados, ou seja, a confirmação de um resultado a partir da repetição do experimento com amostras diferentes, de modo a confirmar que os resultados se repetem sempre.

6.2. SUGESTÕES

Algumas melhorias podem ser feitas na unidade experimental, dentre as quais é válido ressaltar:

1. instalação de um sistema de agitação no reator semicontínuo, a fim de obter uma melhor agitação da mistura aquosa e, conseqüentemente, uma solução mais homogênea dentro de todo o leito do reator;
2. instalação de uma bomba dosadora para controle do pH ao decorrer do processo de ozonização, o que viabilizará a determinação da solubilidade de ozônio em outros pH;
3. adição de um medidor de ozônio gasoso que permita verificar a quantidade de ozônio na fase gasosa que sai da coluna de borbulhamento de forma contínua e *online*, visto que esses dados permitirão fechar um balanço de massa e, por conseguinte, calcular a eficiência de transferência de massa na coluna;
4. alteração da coluna de borbulhamento por uma fabricada em vidro, o que permitiria avaliar a distribuição das bolhas ao longo da coluna, por exemplo com auxílio da técnica *Shadow*;

5. troca das tubulações feitas de silicone ou PVC flexível por tubulações feitas de aço inoxidável.

Por outro lado, a análise das informações contidas nesta presente Tese de doutorado revela uma série de temas que poderão ser investigados em pesquisas futuras. A seguir são citados alguns destes:

1. determinação do melhor fluido a ser utilizado na refrigeração da célula geradora de ozônio, assim como da temperatura ideal de refrigeração, a fim de melhorar a produtividade de ozônio;
2. estudo da solubilidade de ozônio em diferentes temperaturas e pH;
3. estudo da variação do pH da solução aquosa alcalina ao decorrer da ozonização em coluna de borbulhamento;
4. estudo das curvas de ozonização na coluna de borbulhamento em 3 pontos diferentes ao longo da coluna de ozonização;
5. avaliação de diferentes modelos de distribuidor de gás no processo de ozonização em coluna de borbulhamento;
6. estudo da utilização do ozônio para tratamento de odores advindos de estações de tratamento de efluentes, devido a liberação do sulfeto de hidrogênio.