



CARLOS FERNANDO VERGEL ZAPATA

**“MODELO SIMPLIFICADO PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA
NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO EM UMA COLUNA DE
BORBULHAMENTO”**

CAMPINAS-SÃO PAULO

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CARLOS FERNANDO VERGEL ZAPATA

**“MODELO SIMPLIFICADO PARA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA
NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO EM UMA COLUNA DE
BORBULHAMENTO”**

Orientador: Prof. Dr. Marco A. Cremasco

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração de Engenharia de Processos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO CARLOS FERNANDO VERGEL ZAPATA
E ORIENTADO PELO PROF. DR. MARCO A. CREMASCO**

Assinatura do Orientador

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Marco A. Cremasco", is written over a horizontal line.

CAMPINAS-SP

2012

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



V586m Vergel Zapata, Carlos Fernando, 1984-
Modelo simplificado para a transferência de massa no
processo de ozonização em uma coluna de
borbulhamento / Carlos Fernando Vergel Zapata. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

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

1. Ozonização. 2. Massa - Transferência. 3.
Modelagem. I. Cremasco, Marco Aurélio, 1962-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simplified model for mass transfer in ozonation process in a bubble
column

Palavras-chave em Inglês: Ozonation, Mass transfer, Modeling

Área de concentração: Engenharia de Processos

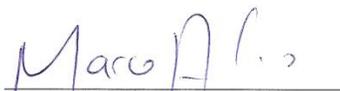
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani, Edson Tomaz

Data da defesa: 10-12-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Carlos Fernando Vergel Zapata e aprovada em 10 de dezembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

FEQ/UNICAMP

Orientador



Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani

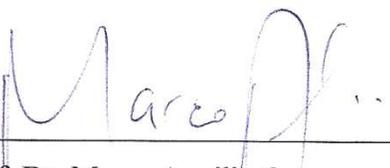
UEM



Prof. Dr. Edson Tomaz

FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Carlos Fernando Vergel Zapata e aprovada em 10 de dezembro de 2012.



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco
Orientador

*A minha mamãe, Ana Delina, ao meu papai, Martin, ao meu irmão, Ronald e
à minha esperada sobrinha Violeta, vou te amar a vida inteira*

Agradecimentos

Primeiro gostaria agradecer a Deus pela proteção e sabedoria necessária para atingir mais um sonho de minha vida.

Além disso, gostaria agradecer a meus pais pelo constante apoio e sacrifícios que fizeram para que eu alcançasse mais um objetivo de minha vida profissional.

A minha namorada Anyil pelo seu apoio, compreensão e amor.

Ao meu orientador o professor Marco Aurelio Cremasco, por ter confiado em meu profissionalismo ao longo destes anos de trabalho. Também agradeço por todos seus ensinamentos, apoio e pela valiosa orientação, fundamentais no resultado deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Tomaz ao Prof. Dr. Mauro Ravagnani, ao Prof. Dr. Guilherme José de Castillo e à Prof^a Dr^a Lucimara Gaziola pela leitura atenta, sugestões e comentários pertinentes ao trabalho.

Agradeço aos meus amigos e colegas do LPMP/FEQ pela motivação e colaboração, em especial Katerine, Jose Luis, Diego, Raphael, Fredy, Rodrigo, Natalia, Fabian, Julie, Carlos, Jean, Wesley, Elenice, Sebastian, Yesid, Maira, Juan Diego, Diego Luis, Johnnatan e Rubens.

Finalmente, gostaria agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro desta pesquisa.

A inteligência é a capacidade de se adaptar à mudança.

Stephen Hawking

RESUMO

Os modelos matemáticos são utilizados como instrumentos de suporte operacional para melhorar e facilitar a otimização de um processo. No presente trabalho foi proposto um modelo simplificado para determinar a concentração de ozônio na água destilada por meio de um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento, em condições isotérmicas (21°C) e isobáricas (pressão atmosférica). O modelo foi baseado em uma cinética de reação de segunda ordem para a decomposição de ozônio na fase líquida. Para o desenvolvimento da modelagem a resistência do gás à transferência de massa e os efeitos da dispersão para as duas fases (gasosa-líquida) foram considerados desprezíveis. Além disso, assumiu-se composição constante de ozônio na fase gasosa. O modelo foi resolvido segundo as condições de contorno do processo, pelo método numérico Runge-Kutta de quarta ordem com a ajuda do *software* Matlab 7.0. Durante o processo de ozonização estudado o pH da solução não foi mantido constante, portanto no presente trabalho foi proposto uma cinética de reação de primeira ordem para a variação do pH, a qual representou satisfatoriamente. Diante dos resultados, observou-se que um aumento na concentração de ozônio na fase gasosa como condição inicial do processo e uma diminuição do pH da solução ao longo do tempo aumenta a concentração de ozônio na fase líquida. As distribuições de concentração de ozônio na água destilada obtidos da modelagem apresentaram concordância com os dados experimentais encontrados na literatura.

Palavras-chave: Ozonização, pH da solução, Transferência de massa, Modelagem, Coluna de borbulhamento.

ABSTRACT

Mathematical models are used as operational support tools which improve and facilitate processes optimization. In this work, it was suggested a simplified model to determine the ozone concentration in distilled water, through an ozonation process in a bubble column under isothermal (21°C) and isobaric (atmospheric pressure) conditions. The model was based in second-order reaction kinetics of ozone decomposition in the liquid phase. For the modeling development, gas resistance to mass transfer and the dispersion effects for both phases (liquid–gas), were considered negligible. In addition, it was assumed a constant composition of ozone in the gaseous phase. The model was solved according the boundary conditions of the process, through the fourth-order Runge-Kutta numerical method supported on the software Matlab 7.0. During the ozonation process studied, the solutions pH wasn't maintained constant, therefore, it was proposed a first-order kinetics of reaction for the pH variation, which successfully represents. The results showed that an increase in the concentration of ozone in the gaseous phase as initial condition and a decrease of pH of solution through time increases the liquid phase ozone concentration. The ozone concentration distributions obtained of the modeling in distilled water, present agreement with the experimental data found in literature.

Keywords: Ozonation, Solutions pH, Mass Transfer, Modeling, Bubble Column.

Sumário

Capítulo 1.....	1
1 Introdução	1
1.1 Objetivo geral.....	2
1.1.1 Objetivos específicos.....	2
1.2 Organização da Dissertação	3
1.3 Metodologia da Dissertação	4
Capítulo 2.....	5
2 Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 Ozônio	5
2.1.1 História.....	5
2.1.2 Características do ozônio	6
2.1.3 Mecanismos de ação do ozônio.....	7
2.1.4 Aplicações clássicas (tratamento de água)	8
2.1.4.1 Pré-ozonização.....	9
2.1.4.2 Pós-ozonização	10
2.2 Equipamentos para a unidade de ozonização	11
2.2.1 Reatores de contato (coluna de borbulhamento)	11
2.2.1.1 Regime de Escoamento	13
2.2.1.1.1 Regime homogêneo.....	14
2.2.1.1.2 Regime Heterogêneo.....	14
2.2.1.1.3 Regime <i>Slug</i>	15
2.2.1.2 Características da bolha.....	15
2.2.1.3 Velocidade ascensional da bolha.....	17
2.2.1.4 O <i>holdup</i> do gás.....	19
2.2.1.5 Transferência de massa entre as fases gás-líquido.....	22
2.2.1.5.1 Influência da difusividade do gás em uma solução diluída.....	22
2.2.1.5.2 Influência da velocidade superficial do gás.....	23
2.2.1.5.3 Influência da viscosidade do líquido	23
2.2.1.5.4 Influência do tamanho da bolha	23
2.2.1.5.5 Influência das dimensões da coluna e condições operacionais	23

2.2.1.6	Transferência de massa no sistema ozônio-solução aquosa.....	24
2.2.1.6.1	Teorias de transferência de massa entre as fases (ozônio-água)	25
2.2.1.6.1.1	Teoria da penetração	25
2.2.1.6.1.2	Teoria do filme	25
2.2.1.7	Área interfacial específica.....	30
2.2.1.8	Decomposição do ozônio na fase líquida.....	33
2.2.1.9	Solubilidade de ozônio em meios aquosos.....	39
2.3	Descrição da transferência de massa em um processo de ozonização	41
2.3.1	Modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa em uma coluna de borbulhamento.....	42
2.3.2	Modelo de mistura completa em uma coluna de borbulhamento.....	44
2.3.3	Modelo de fluxo empistonado (PF).....	45
2.3.4	Modelo de dispersão axial na fase líquida (ADM).....	46
2.3.5	Valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa e do coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida (PACHECO, 2012).....	47
Capítulo 3	51
3	Metodologia	51
3.1	Dados experimentais obtidos por MOCHI (2010)	51
3.1.1	Coluna de borbulhamento	52
3.2	Condições operacionais do processo de ozonização estudado	54
3.3	Modelagem.....	56
3.3.1	Hipóteses	56
3.3.2	Procedimento para a modelagem do processo de ozonização estudado.....	56
3.3.3	Desenvolvimento matemático dos modelos do BIN (2004).....	59
3.3.3.1	Modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa	59
3.3.3.2	Modelo de mistura completa na coluna de borbulhamento.....	61
3.3.4	Seleção das correlações para o desenvolvimento matemático dos modelos	62
3.3.4.1	Correlações para o coeficiente de transferência de massa (k_L)	63
3.3.4.2	Correlações para o coeficiente de decomposição do ozônio no líquido (k_D)	64
3.3.4.3	Correlações para a área interfacial específica (a).....	64
3.3.4.4	Correlações para a constante de Henry (H).....	65
3.3.4.5	Tempo de contato no processo de ozonização (t).....	66
Capítulo 4	69
4	Resultados e Discussões.....	69

4.1	Obtenções das propriedades físico-químicas do processo de ozonização.....	69
4.1.1	Propriedades físico-químicas da mistura gasosa (oxigênio-ozônio)	69
4.1.2	Propriedades físico-químicas da fase líquida (água destilada).....	70
4.2	Valores experimentais do coeficiente volumétrico de transferência de massa e do coeficiente de decomposição do ozônio na água encontrados em MOCHI (2010).....	71
4.3	Valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa por meio das correlações da Literatura para os experimentos realizados por MOCHI (2010).....	73
4.4	Modelagem para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento	77
4.4.1	Modelagem para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento utilizando os modelos do BIN (2004)	78
4.4.1.1	Modelo do BIN (2004) de composição constante na fase gasosa e pH constante.....	80
4.4.1.2	Modelo do BIN (2004) de mistura completa e pH constante	86
4.4.2	Influência do pH na modelagem do processo de ozonização estudado.....	92
4.4.3	Modelagem para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento considerando-se a variação da $[OH^-]$ em função do tempo	95
4.4.4	Modelo proposto fazendo uso das correlações eleitas por PACHECO (2012)	106
Capítulo 5	109
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	109
Referências Bibliográficas	113
Apêndice A	125

Índice de Figuras

Figura 2.1 Estrutura molecular do ozônio (SILVA, 2006).....	6
Figura 2.2 Mecanismo de ação do ozônio em solução aquosa (EPA, 1999, PACHECO, 2012).....	7
Figura 2.3 Pontos de aplicação do ozônio em um processo de tratamento de águas de abastecimento (EIGER <i>et. al.</i> , 1998).....	9
Figura 2.4 Processo de ozonização: coluna de borbulhamento (BAAWAIN <i>et al.</i> , 2007). 12	
Figura 2.5 Regimes de escoamentos em colunas de borbulhamento (KANTARCI <i>et al.</i> , 2004).....	13
Figura 2.6 Diagrama de transição dos regimes de escoamento (KANTARCI <i>et al.</i> , 2004)	14
Figura 2.7 Teoria do filme de Whitman (adaptado do SILVA, 2006)	26
Figura 2.8 Decomposição do ozônio na água (CULLEN <i>et al.</i> , 2009)	33
Figura 2.9 Reações na decomposição do ozônio na fase líquida (YOUNG <i>et al.</i> , 1996) ...	35
Figura 2.10 Curva: Processo de ozonização (Adaptada do MOCHI, 2010).....	41
Figura 3.1 Coluna de boarbulhamento utilizada no estudo de MOCHI (2010): (1) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (2) saída do líquido da recirculação; (3) bomba centrífuga; (4) ponto de amostragem; (5) desgasificador; (6) retorno do líquido amostrado; (7) retorno do líquido da recirculação; (8) saída da mistura gasosa (oxigênio-ozônio).....	53
Figura 3.2 Esquema da montagem do sistema de ozonização (MOCHI, 2010): (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) reservatório de oxigênio; (4) coluna de borbulhamento; (5) bomba da vazão do líquido mostrado; (6) desgasificador; (7) rotâmetro; (8) bomba centrífuga para a recirculação do líquido amostrado; (9) medidor do ozônio dissolvido; (10) trompa de vácuo; (11) destruidor de ozônio.	54
Figura 4.1 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	81
Figura 4.2 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	81
Figura 4.3 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	82
Figura 4.4 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	82

Figura 4.5 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	82
Figura 4.6 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	82
Figura 4.7 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	82
Figura 4.8 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	82
Figura 4.9 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	83
Figura 4.10 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	83
Figura 4.11 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	83
Figura 4.12 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	83
Figura 4.13 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	83
Figura 4.14 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	83
Figura 4.15 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 7,0$	84
Figura 4.16 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0012$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	84
Figura 4.17 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0062$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	84
Figura 4.18 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	84
Figura 4.19 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	87
Figura 4.20 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	87
Figura 4.21 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	88
Figura 4.22 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	88
Figura 4.23 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	88
Figura 4.24 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	88
Figura 4.25 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	88
Figura 4.26 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	88
Figura 4.27 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$	89
Figura 4.28 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	89
Figura 4.29 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	89
Figura 4.30 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$	89
Figura 4.31 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	89

Figura 4.32 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	89
Figura 4.33 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 7,0$	90
Figura 4.34 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0012$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	90
Figura 4.35 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0062$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	90
Figura 4.36 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$	90
Figura 4.37 Ajuste da curva de tendência entre o $k_{(OH_{in})}$ e o $[OH^-]$ inicial da solução para $n=1$	95
Figura 4.38 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	98
Figura 4.39 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	98
Figura 4.40 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	98
Figura 4.41 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	98
Figura 4.42 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	99
Figura 4.43 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	99
Figura 4.44 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	100
Figura 4.45 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	100
Figura 4.46 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	100
Figura 4.47 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	100
Figura 4.48 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 1,00 \times 10^{-7}$	101
Figura 4.49 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0012$ m/s; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	101
Figura 4.50 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0062$ m/s; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	101
Figura 4.51 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s; $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	101
Figura 4.52 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	102
Figura 4.53 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	102
Figura 4.54 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	102
Figura 4.55 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	102
Figura A.1 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s; $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	125

Figura A.2 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	125
Figura A.3 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	125
Figura A.4 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	125
Figura A.5 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	126
Figura A.6 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	126
Figura A.7 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	126
Figura A.8 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	126
Figura A.9 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,62 \times 10^{-7}$	126
Figura A.10 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	126
Figura A.11 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	127
Figura A.12 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,78 \times 10^{-5}$	127
Figura A.13 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0036 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	127
Figura A.14 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0036 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	127
Figura A.15 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0036 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,00 \times 10^{-7}$	127
Figura A.16 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0012 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	127
Figura A.17 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0062 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	128
Figura A.18 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$; $U_L = 0,0036 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,16 \times 10^{-6}$	128

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades físico-químicas do ozônio (adaptada do SILVA, 2006, PACHECO, 2012).....	6
Tabela 2.2 Poder de oxidação dos principais agentes (adaptada do SILVA, 2006).....	7
Tabela 2.3 Pontos de aplicação em um processo de tratamento de águas de abastecimento (adapta do EIGER <i>et. al.</i> , 1998).....	8
Tabela 2.4 Desvantagens da pré-ozonização (LOURDES, 1992).....	10
Tabela 2.5 Correlações para o cálculo do diâmetro da bolha em uma coluna de borbulhamento.....	16
Tabela 2.6 Correlações para o cálculo da velocidade ascensional da bolha em uma coluna de borbulhamento.....	18
Tabela 2.7 Correlações para o cálculo do parâmetro <i>holdup</i> do gás em uma coluna de borbulhamento.....	20
Tabela 2.8 Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente volumétrico de transferência de massa.....	27
Tabela 2.9 Correlações para o cálculo da área interfacial específica.....	32
Tabela 2.10 Mecanismos de decomposição do ozônio segundo SOTELO <i>et al.</i> (1987)....	36
Tabela 2.11 Ordem de reação da decomposição do ozônio na água e do íon hidroxila presente na solução (adaptado do SOTELO <i>et. al.</i> , 1987, PACHECO, 2012).....	37
Tabela 2.12 Correlações para o cálculo do coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida.....	38
Tabela 2.13 Correlações para o cálculo da constante de Henry em soluções aquosas.....	40
Tabela 2.14 Condições operacionais dos ensaios realizados por PACHECO (2012).....	48
Tabela 2.15 Correlações selecionadas para $k_{L,a} + k_{D}$ dos ensaios de PACHECO (2012)....	49
Tabela 2.16 Valores experimentais de $k_{L,a} + k_{D}$ obtidos por PACHECO (2012).....	49
Tabela 3.1 Condições operacionais de cada experimento do processo (MOCHI, 2010)....	55
Tabela 4.1 Propriedades físico-químicas do ozônio e do oxigênio (MOCHI, 2010, POLING <i>et al.</i> , 2000).....	70

Tabela 4.2 Propriedades físico-químicas do sistema ozônio-água (POLING <i>et al.</i> , 2000, CREMASCO, 2002)	71
Tabela 4.3 Valores experimentais de $k_{La} + k_D$	72
Tabela 4.4 Correlações selecionadas para o cálculo dos parâmetros do modelo	73
Tabela 4.5 Correlações selecionadas para a modelagem do processo de ozonização	75
Tabela 4.6 Desvios relativos entre os valores de $k_{La} + k_D$ (Literatura e experimentais).....	76
Tabela 4.7 Desvios relativos entre os resultados do modelo e os dados experimentais para os experimentos 1, 5, 9, 13, 17, 19 e 22	78
Tabela 4.8 Ensaio modelado para a presente Dissertação	79
Tabela 4.9 Desvio relativo entre os valores da saturação de ozônio na água dos dados experimentais e os calculados pelo modelo do BIN (2004).....	85
Tabela 4.10 Desvio relativo entre os dados experimentais e as concentrações de ozônio na água na saturação, calculada pelo modelo de mistura completa e pH constante	91
Tabela 4.11 Valores calculados do $k_{([OH^-]_{in})}$ para cada ensaio experimental.....	94
Tabela 4.12 Desvios relativos entre o modelo proposto e os dados experimentais.....	104
Tabela 4.13 Comparação entre os desvio relativos do modelo do BIN (2004) e o modelo proposto nesta Dissertação	105
Tabela 4.14 Comparação dos resultados do modelo entre os valores obtidos utilizando as correlações da Tabela 2.15 e da Tabela 4.5.....	106
Tabela A.1 Desvios relativos entre o modelo de composição constante na fase gasosa ($m=1$ e $n=2$), em relação aos resultados experimentais da Figura A.1	128

Fluxogramas

Fluxograma 1.1 Metodologia da Dissertação	4
Fluxograma 3.1 Metodologia para a obtenção do modelo proposto	58
Fluxograma 3.2 Metodologia para a seleção da correlação do coeficiente de transferência de massa e do diâmetro da bolha.....	63
Fluxograma 3.3 Metodologia para a seleção das correlações do coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida.....	64
Fluxograma 3.4 Metodologia para a seleção da correlação da área interfacial específica (a)	65
Fluxograma 3.5 Metodologia para o cálculo da constante da lei de Henry.....	66
Fluxograma 3.6 Metodologia para o cálculo do tempo de contato	67
Fluxograma 4.1 Algoritmo utilizado para a modelagem do processo de ozonização fazendo-se uso do modelo de composição constante na fase gasosa do BIN (2004).....	80
Fluxograma 4.2 Algoritmo utilizado para a modelagem do processo de ozonização fazendo-se uso do modelo de mistura completa do BIN (2004).....	86
Fluxograma 4.3 Algoritmo para a modelagem do processo de ozonização considerando a variação da $[OH^-]$ ao longo do tempo	97

Nomenclatura

A_b	- área total da superfície da bolha no reator	L^2
A	- área transversal da coluna	L^2
a	- área interfacial específica	$L^2 \cdot L^{-3}$
C_D	- coeficiente de arraste	adimensional
$C_{i,L}^*$	- concentração de saturação de i na fase líquida	$M \cdot L^{-3}$
$C_{O_3,G}$	- concentração de ozônio na fase gasosa	$M \cdot L^{-3}$
$C_{O_3,G}^*$	- concentração do ozônio no gás na entrada da coluna	$M \cdot L^{-3}$
$C_{O_3,L}$	- concentração de ozônio na fase líquida	$M \cdot L^{-3}$
$C_{O_3,L}^*$	- concentração de equilíbrio molar de ozônio na fase líquida	$M \cdot L^{-3}$
D_{AX}	- coeficiente de dispersão axial	adimensional
D_C	- diâmetro da coluna de borbulhamento	L
D_{GL}	- difusividade do gás no líquido	$L^2 \cdot T^{-1}$
D_{L,O_2}	- difusividade do ozônio na água	$L^2 \cdot T^{-1}$
D_{L,O_2}	- difusividade do oxigênio na água	$L^2 \cdot T^{-1}$
d_b	- diâmetro da bolha	L
d_o	- diâmetro do orifício	L
g	- gravidade	$L \cdot T^{-2}$
H	- constante de Henry	$F \cdot L^{-2}$
$J_{O_3}^C$	- fluxo mássico convectivo de ozônio avaliado na entrada do gás na coluna de borbulhamento	$M \cdot T^{-1}$
k_D	- coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida	T^{-1}
k_L	- coeficiente de transferência de massa no líquido	$L \cdot T^{-1}$

$k_{L,a}$	- coeficiente volumétrico de transferência de massa no líquido	T^{-1}
$(k_{L,a})_{O_3}$	- coeficiente volumétrico de transferência de massa de ozônio na água	T^{-1}
$(k_{L,a})_{O_2}$	- coeficiente volumétrico de transferência de massa do oxigênio na água	T^{-1}
L	- comprimento da coluna de borbulhamento	L
L_A	- altura do ponto de amostragem	L
L_R	- comprimento da coluna de borbulhamento entre os pontos de recirculação do líquido	L
M_L	- massa molar do líquido	$mol \cdot M^{-1}$
M_{O_3}	- massa molar do ozônio	$mol \cdot M^{-1}$
M_{O_2}	- massa molar do oxigênio	$mol \cdot M^{-1}$
m	- ordem de reação da decomposição do ozônio na fase líquida	adimensional
n	- ordem de reação da cinética de reação da variação da $[OH^-]$ da solução	adimensional
$[OH^-]$	- concentração de íons hidroxila	$Mol \cdot L^{-1}$
P	- pressão do sistema	$F \cdot L^{-2}$
pH	- potencia hidrogeniônico de uma solução aquosa	adimensional
p_{O_3}	- pressão parcial do ozônio	$F \cdot L^{-2}$
Q_G	- fluxo volumétrico do gás	$L^3 \cdot T^{-1}$
Q_L	- fluxo volumétrico do líquido	$L^3 \cdot T^{-1}$
Q_w	- fluxo volumétrico da água	$L^3 \cdot T^{-1}$
R	- constante universal dos gases	$L^3 \cdot mol^{-1} \cdot t^{-1}$
T	- temperatura	t
t	- tempo de contato no processo de ozonização	T

U_b	- velocidade ascensional da bolha	$L.T^{-1}$
U_G	- velocidade superficial do gás	$L.T^{-1}$
U_L	- velocidade de recirculação do líquido	$L.T^{-1}$
U_s	- velocidade relativa entre a velocidades do gás e do líquido	$L.T^{-1}$
V_{bG}	- volume molar do ozônio	$L^3 \cdot mol$
y_{O_3}	- fração molar do ozônio na fase gasosa	adimensional
y_{O_2}	- fração molar do oxigênio na fase gasosa	adimensional

Letras Gregas

ϵ_G	- <i>holdup</i> do gás	adimensional
δ_G	- espessura do filme gasoso	L
δ_L	- espessura do filme líquido	L
μ_G	- viscosidade dinâmica do gás	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$
μ_L	- viscosidade dinâmica do líquido	$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$
ν_L	- viscosidade cinemática do líquido	$L^2 \cdot T^{-1}$
ρ_G	- massa específica do gás	$M \cdot L^{-3}$
ρ_L	- massa específica do líquido	$M \cdot L^{-3}$
σ_L	- tensão superficial do líquido	$F \cdot M^{-1}$
ϕ	-esfericidade	adimensional

Sobrescritos

- - equilíbrio com a concentração no seio da outra fase

Subscritos

b	- bolha
bG	- gás atômico
C	- coluna
G	- gás
in	- inicial
L	- líquido
O ₃	- ozônio
O ₂	- oxigênio
s	- relativo
w	- água

Números Adimensionais

Bo	- número de Bond
Fr	- número de Froude
Ga	- número de Galileo
Pe	- número de Péclet
Re	- número de Reynolds
Sc	- número de Schmidt
Sh	- número de Sherwood

Capítulo 1

1 Introdução

O ozônio é identificado como um composto seguro e eficaz no tratamento de água, além de ser parcialmente solúvel na água; instável e tóxico no ar. Entre todas as razões para seu uso, existem duas propriedades que são destacadas: é um oxidante forte, oxida compostos orgânicos e inorgânicos e não é uma fonte de contaminação intrínseca, evita a formação de trihalometanos (substâncias cancerígenas, prejudiciais para a saúde humana). Os trihalometanos são subprodutos formados das reações entre o cloro e a matéria orgânica (EIGER *et. al.*, 1998). O ozônio além de ser um oxidante forte, se decompõe em oxidantes mais fortes em soluções aquosas chamadas radicais livres (OH^{\bullet}). Por estas razões o ozônio é o melhor substituto do cloro na etapa de pré-oxidação, aumenta a remoção de material orgânica e dos trihalometanos (THMs) (MOCHI, 2010).

O ozônio pode ser aplicado como agente oxidante e desinfetante na água, para o controle de algas; oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, degradação de micro contaminante orgânico, remoção da cor, gosto e odor envolvido. O uso de ozônio para um processo de tratamento de águas é chamado de processo de ozonização na fase líquida. O processo de ozonização é aplicado em colunas de borbulhamento por suas diferentes vantagens quando comparado com outros reatores como: menor custo de manutenção, maior área interfacial de contato gás-líquido, elevados coeficientes de transferência de massa e calor, menor espaço utilizado e fácil operação (VAN DER HELM, 2007).

A concentração de ozônio utilizada em um processo de ozonização deve ser alta (maior que 90% molar), para obter uma boa dispersão do gás; uma grande área interfacial específica de contato (bolha-líquido) e um tempo necessário de contato entre as fases. Essas condições são alcançadas em uma coluna de borbulhamento equipada com um difusor poroso na entrada do gás (BIN *et al.*, 2001). O processo de ozonização em uma coluna de

borbulhamento depende da transferência de massa entre as fases e da cinética de reação entre o ozônio e os compostos encontrados na fase líquida. Outro parâmetro fundamental neste processo é o pH, o qual afeta principalmente o consumo e a decomposição de ozônio na fase líquida (BIN, 2004).

Neste trabalho, propõe-se um modelo simplificado para determinar a concentração de ozônio na fase líquida (água destilada) em uma coluna de borbulhamento, considerando a variação do pH ao longo do tempo. Para a modelagem do processo é necessário o conhecimento hidrodinâmico da coluna de borbulhamento (condições de operação, propriedades físico-químicas do sistema ozônio-água e geometria da coluna) como também o conhecimento da transferência de massa no sistema ozônio-água, a decomposição do ozônio na fase líquida, e a solubilidade do ozônio na fase líquida. Os resultados obtidos do modelo proposto foram comparados com dados experimentais encontrados na Literatura (MOCHI, 2010).

1.1 Objetivo geral

O objetivo central desta Dissertação é o de propor um modelo simplificado que ajuste-se às condições operacionais do processo de ozonização realizado por MOCHI (2010), para determinar as distribuições de concentração de ozônio na água destilada ao longo do tempo.

1.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desta Dissertação são:

- Selecionar um conjunto de correlações encontradas na literatura, para o cálculo dos parâmetros que precisa o modelo, segundo as condições operacionais do processo de ozonização estudado, descrevendo assim a transferência de massa (ozônio-água), a decomposição de ozônio na água, a solubilidade do ozônio na água e a fluidodinâmica da coluna de borbulhamento.
- Identificar a ordem de reação da decomposição de ozônio na água em relação a sua concentração no líquido.

- Propor uma cinética de reação para a variação da concentração de íons hidroxila ($[OH^-]$) na água ao longo do tempo do processo.
- Validar o modelo proposto por meio da análise do desvio relativo entre os dados experimentais de **MOCHI (2010)** e os resultados do modelo.

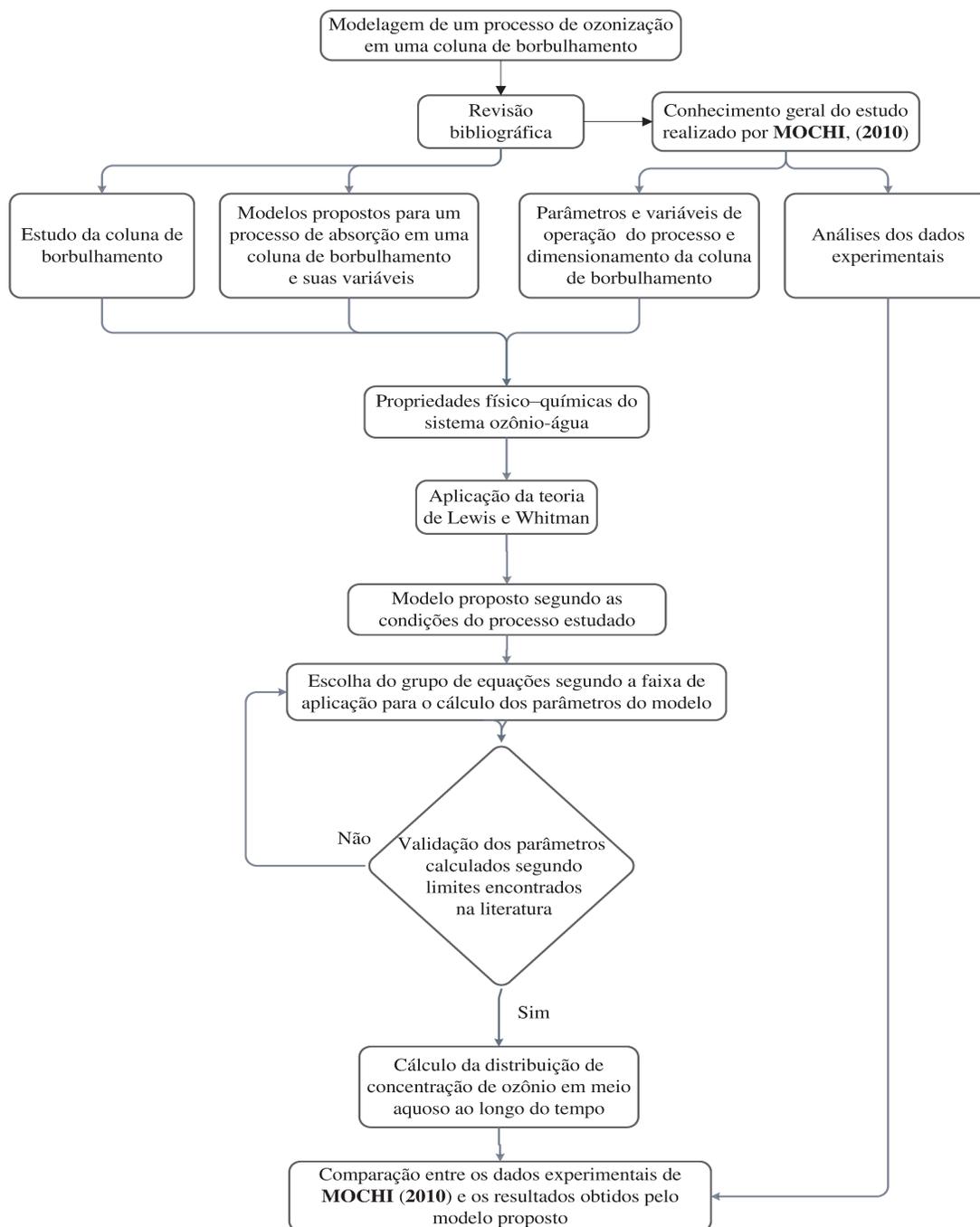
1.2 Organização da Dissertação

A Dissertação foi dividida em cinco capítulos fundamentais:

- **Capítulo 1 – Introdução:** Introdução ao tema a ser apresentado e os objetivos desta Dissertação.
- **Capítulo 2 – Revisão bibliográfica:** a) Refere-se a uma fundamentação teórica do ozônio e sua aplicação no tratamento de águas. b) Discussão sobre a coluna de borbulhamento e seus parâmetros fluidodinâmicos (d_b , U_b , ϵ_G). c) Introdução teórica aos parâmetros do fenômeno de transferência de massa para a modelagem do processo de ozonização estudado (k_{La} , k_D , H). d) Apresenta as teorias que explicam o mecanismo de transferência de massa e os modelos que determinam a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida.
- **Capítulo 3 – Metodologia:** Inicia-se: a) apresentando o processo de ozonização realizado por **MOCHI (2010)** b) Expõe-se as hipóteses e condições de operação do processo de ozonização estudado. c) Apresentam-se os modelos do **BIN (2004)**. d) Descrevem-se as metodologias para a seleção das correlações que solucionam o modelo proposto, segundo as condições de operação. (d_b , U_b , ϵ_G , k_{La} , k_D , H).
- **Capítulo 4 – Resultados e Discussões:** Neste capítulo, apresentam-se: a) Os desvios relativos entre os resultados dos modelos do **BIN (2004)** e os dados experimentais de **MOCHI (2010)**. b) Os desvios relativos entre os resultados do modelo proposto e os dados experimentais. c) Análises dos resultados. d) Comparação entre o modelo do **BIN (2004)** e o modelo proposto.
- **Capítulo 5 – Conclusões:** Apresenta as conclusões finais da Dissertação. Também as sugestões para trabalhos futuros referentes à linha de pesquisa.

1.3 Metodologia da Dissertação

A seguir é apresentado o Fluxograma da metodologia usada na presente dissertação.



Fluxograma 1.1 Metodologia da Dissertação

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Ozônio

2.1.1 História

O odor característico do ozônio foi descoberto em 1785 por Van Mauren e sua estrutura molecular foi confirmada no ano 1875 (**BRESAOLA, 1993**). O ozônio começou ser aplicado como desinfetante a inícios do século XX na França, tempo depois tem sido criadas mais de mil plantas de tratamento de água com ozônio por toda a Europa. A aplicação de ozônio como desinfetante caiu muito na primeira guerra mundial, com a descoberta do cloro nas pesquisas realizadas a gases venenosos. O cloro apresentou melhor opção em um ponto de vista econômico e de fácil obtenção. Nos anos 70 observou-se que o cloro não só apresentava melhoras na qualidade da água, também produzia subprodutos prejudiciais para a saúde humana, chamados trihalometanos (THMs) (compostos com características mutagênicas e cancerígenas). Para se minimizar a formação de subprodutos de desinfecção utilizou-se outro desinfetante alternativo ao cloro, por esta razão novas pesquisas enfocaram-se na redução de custos de operação para a aplicação de ozônio no tratamento de águas. O resultado de esta mudança diminuiu um 40% os custos operacionais do sistema de ozonização (**LOURDES, 1992**).

Em 1984 o ozônio foi empregado com maior força no Canadá e nos Estados Unidos de América com a finalidade de auxiliar no processo de coagulação, controle de precursores de trihalometanos (THMs) e na remoção de ferro e manganês. No Brasil a tecnologia do uso de ozônio começou em 1983 para o tratamento de águas de consumo público, no controle da qualidade microbiológica e auxiliar na remoção de cor, matéria orgânica, odor e gosto (**LOURDES, 1992**).

2.1.2 Características do ozônio

A estrutura molecular do ozônio apresenta uma forma triangular com um ângulo de ligação de $116,49^\circ$ entre os três átomos de oxigênio. Os comprimentos das ligações duplas e simples são iguais a 0,12 e 0,148 nm respectivamente. As configurações moleculares do ozônio são apresentadas na Figura 2.1 a seguir (BRESAOLA, 1993):

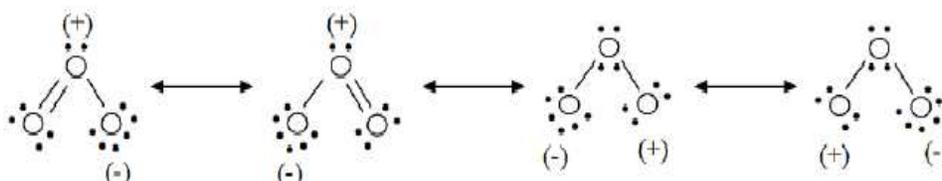


Figura 2.1 Estrutura molecular do ozônio (SILVA, 2006)

O ozônio é um gás instável, altamente corrosivo, tóxico, poderoso oxidante e levemente solúvel na água, de odor irritante e detectável em baixas concentrações de 0,02 a 0,05 ppm (concentrações não prejudiciais para saúde humana) (EPA, 1999). As características físico-químicas do ozônio são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades físico-químicas do ozônio (adaptado do SILVA, 2006, PACHECO, 2012)

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 máxima absorção	253,7 nm
Potencial de oxidação a 25°C	2,076 V

A Tabela 2.2 mostra o alto potencial de oxidação do ozônio em relação aos principais oxidantes conhecidos.

Tabela 2.2 Poder de oxidação dos principais agentes (adaptada do **SILVA, 2006**)

Oxidante	Potencial (Volts)
OH [•]	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
Cl ₂	1,35

2.1.3 Mecanismos de ação do ozônio

O ozônio como agente desinfetante se diferencia do cloro por seu mecanismo de destruição dos microrganismos: o cloro, atua por difusão através da parede celular atacando os elementos vitais no interior da célula, como enzimas, proteínas, DNA e RNA; o ozônio por ser um oxidante mais forte, provoca a ruptura da parede celular, demandando assim, menor tempo de contato e tornando-se impossível a reativação da célula. O ozônio já dissolvido na água apresenta diferentes mecanismos de ação como se mostra na Figura 2.2. Dependendo do tipo de microrganismo, o ozônio pode ser até três vezes mais rápido do que o cloro na inativação bactérias.

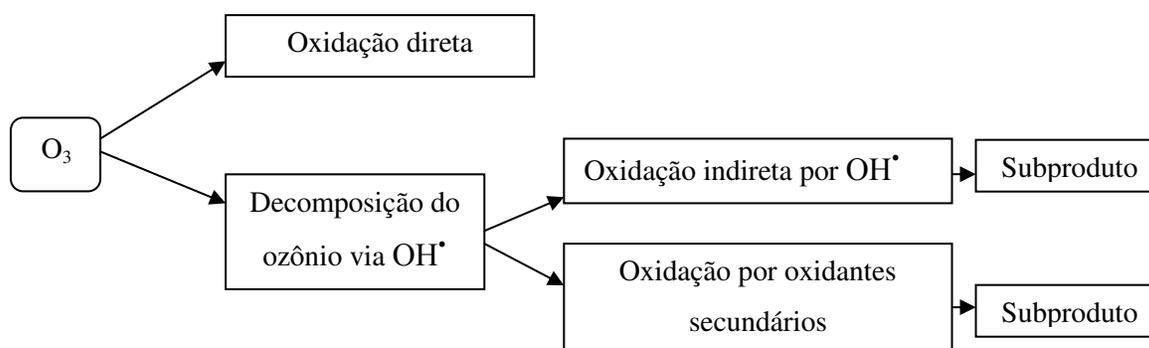


Figura 2.2 Mecanismo de ação do ozônio em solução aquosa (**EPA, 1999, PACHECO, 2012**)

A oxidação direta com o ozônio mostrada na Figura 2.2 é relativamente lenta em comparação à oxidação com o radical livre hidroxila (OH^\bullet). Em condições ácidas domina a oxidação direta e em condições alcalinas a oxidação pelos radicais livres OH^\bullet é dominada (EPA, 1999, PACHECO, 2012).

2.1.4 Aplicações clássicas (tratamento de água)

O ozônio é um oxidante poderoso capaz de oxidar muitos compostos orgânicos e inorgânicos na água, esgotos sanitários e efluentes industriais. O processo de ozonização pode ser utilizado para a desinfecção e controle de algas, oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, redução da concentração de trihalometanos, e auxiliador do processo de floculação. A aplicação do ozônio em um processo de tratamento de água de abastecimento, pode ser realizada em diferentes pontos da estação de tratamento como se observa na Figura 2.3. A seleção do ponto depende de sua finalidade como se mostra na Tabela 2.3 (EIGER *et. al.*, 1998).

Tabela 2.3 Pontos de aplicação em um processo de tratamento de águas de abastecimento (adapta do EIGER *et. al.*, 1998)

Finalidade	Ponto de aplicação	Dosagem
Oxidação de Fe e Mn	Pré-ozonização Inter-ozonização	Média
Remoção de cor	Pré-ozonização Inter-ozonização	Média a alta
Controle de odor e sabor	Pré-ozonização Inter-ozonização	Alta
Oxidação de compostos orgânicos	Inter-ozonização	Média a alta
Desinfecção	Pré-ozonização Inter-ozonização	Média a alta
Controle de subprodutos da desinfecção	Pré-ozonização Inter-ozonização	Média a alta

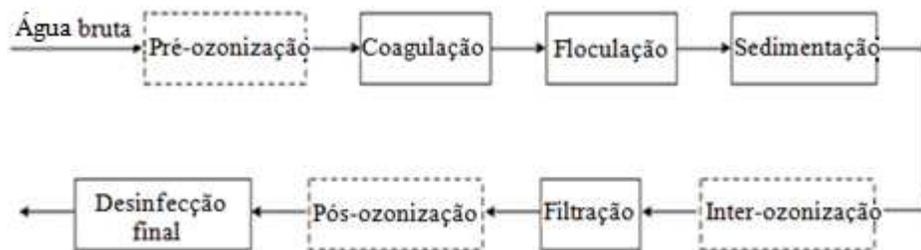


Figura 2.3 Pontos de aplicação do ozônio em um processo de tratamento de águas de abastecimento (EIGER *et. al.*, 1998)

2.1.4.1 Pré-ozonização

O ozônio é empregado na pré-ozonização como substituto do cloro antes do processo de coagulação, para incrementar a eficiência dos mecanismos de coagulação e floculação. O uso de ozônio na pré-ozonização por ser um oxidante forte mostra (BRESAOLA, 1993; LOURDES, 1992):

- Diminuição da dosagem do coagulante empregado, devido à desestabilização do colóide que facilita a coagulação e a floculação.
- Quebra dos complexos organometálicos (Fe^{+9} e Mn^{+4}), permitindo que os metais oxidados agirem como coagulantes convencionais dos compostos orgânicos remanescentes, para uma melhor precipitação.
- Ruptura nas células das algas, liberando diferentes tipos de biopolímeros que podem se comportar como coagulantes que auxiliam o processo de coagulação-floculação.
- Maior remoção da: turbidez, cor, trihalometanos, algas e organismos planctônicos dos mananciais.

- Destruição de metais complexos e redução do pH, favorecendo a precipitação dos metais a FeOH e MnOH.
- Remoção de bactérias tais como *E. coli* e *legionella pneumophila*.

As desvantagens do uso de ozônio antes da coagulação são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Desvantagens da pré-ozonização (LOURDES, 1992)

Desvantagens do processo de pré-ozonização
<ul style="list-style-type: none"> • Pode não oxidar certos compostos orgânicos a CO₂ e H₂O. • Um aumento da dosagem do ozônio afeta a qualidade da água. A degradação extensa de substâncias produzem moléculas que podem se comportar como partículas coloidais.

2.1.4.2 Pós-ozonização

O processo de pós-ozonização é utilizado para a eliminação total de microrganismos fecais. O uso do ozônio como desinfetante final dispõe de duas limitações importantes:

- A instabilidade do ozônio na água: Para grandes sistemas de distribuição da água, a capacidade do ozônio como desinfetante é desprezível por seu curto tempo de vida.
- A formação de subprodutos oxigenados biodegradáveis: Os subprodutos oxigenados biodegradáveis são formados pela reação entre o ozônio e a matéria orgânica. Esses subprodutos produzem crescimento biológico nas redes de distribuição.

Devido às limitações que apresenta o ozônio como desinfetante final, deve ser combinado com outro desinfetante para manter um residual ativo para longos períodos de tempo e também, deve ser combinado com um método de filtração na remoção do material biodegradável (LOURDES, 1992).

2.2 Equipamentos para a unidade de ozonização

O sistema de ozonização está constituído em quatro principais componentes: sistema de preparação do gás alimentador, gerador de ozônio, reator de contato e destruidor de ozônio residual. O componente de interesse na presente Dissertação para a modelagem do processo de ozonização é o reator de contato.

2.2.1 Reatores de contato (coluna de borbulhamento)

Os reatores de contato representam o equipamento principal em um sistema de ozonização. A coluna de borbulhamento é um exemplo de um reator de contato, seu desempenho depende das condições operacionais do processo, de seus parâmetros fluidodinâmicos e das propriedades físico-químicas do sistema ozônio-água (EIGER *et al.*, 1998). As principais vantagens na utilização de colunas de borbulhamento para o processo de ozonização são: menor manutenção do equipamento pela ausência de partes móveis; alto valor da área interfacial específica entre a bolha de gás e a fase líquida; elevados coeficientes de transferência de massa e calor, menor espaço ocupado pela coluna e fácil operação (SHAH *et al.*, 1982).

Os processos realizados em colunas de borbulhamento que envolvem reações químicas são utilizados amplamente em operações de absorção, as quais incluem hidrogenação, cloração de líquidos orgânicos ou processos de ozonização onde se oxidam componentes orgânicos presentes em águas residuais e em águas tratadas (EMBIRASSÚ, 1996). Essas colunas podem ser operadas em cocorrente ou contracorrente. As colunas de borbulhamento com diâmetros menores a 0,14 m e uma relação de comprimento/diâmetro ($L / D_C > 1$), apresentam um coeficiente de dispersão na fase gasosa muito menor do que o coeficiente de dispersão da fase líquida, por esta razão, considera-se desprezível a variação da concentração do soluto na fase gasosa (BAAWAIN *et al.*, 2007).

A Figura 2.4 mostra uma coluna de borbulhamento com injeção do ozônio por meio de difusores (BAAWAIN *et al.*, 2007).

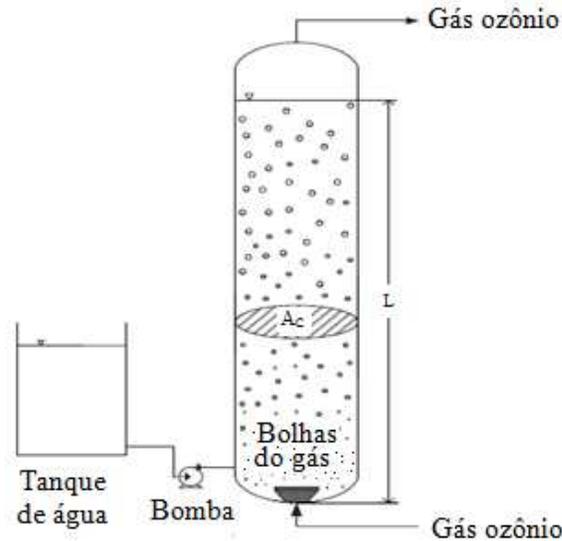


Figura 2.4 Processo de ozonização: coluna de borbulhamento (BAAWAIN *et al.*, 2007)

Em um sistema de duas fases, em uma coluna de borbulhamento pode-se encontrar o conceito da velocidade relativa (U_S) entre as fases presentes, que é expresso da forma (BIN *et al.*, 2001):

$$U_S = \frac{U_G}{\varepsilon_G} \pm \frac{U_L}{1 - \varepsilon_G} \quad (2.1)$$

Em que, U_S , é a velocidade relativa, o símbolo (+) é válido para sistemas contracorrente e o símbolo (-) para cocorrente, geralmente a velocidade relativa depende da velocidade terminal da bolha e do *holdup* do gás, embora para pequenas velocidades superficiais ($U_G < 0,05$ m/s) o efeito da velocidade relativa é desprezível (BIN *et al.*, 2001).

Trabalhos e pesquisas referentes às colunas de borbulhamento estudaram a complexidade dos fatores que influenciam a fluidodinâmica do sistema avaliado como: o *holdup* do gás, a característica da bolha, o efeito da velocidade superficial do gás e o regime de fluxo. O conhecimento das dimensões da coluna é de grande importância para o desempenho do processo, como também as condições de operação: pressão e temperatura.

Entretanto um processo que faz uso de uma coluna de borbulhamento concentra-se no estudo da interação entre as fases (KANTARCI *et al.*, 2004).

Para determinar as distribuições de concentração de ozônio na fase líquida em uma coluna de borbulhamento, precisa-se conhecer as variáveis que afetam o processo.

2.2.1.1 Regime de Escoamento

As colunas de borbulhamento apresentam três tipos de regime de escoamento: homogêneo, heterogêneo e *slug*. A Figura 2.5 mostra um esquema qualitativo sobre os tipos de regime de escoamento. Para sistemas de gás e líquido, a formação e a estabilidade dos regimes dependem das velocidades superficiais do gás, do distribuidor de gás e da geometria do reator de bolhas. O *holdup* do gás na coluna cresce com o aumento da velocidade do gás (SILVA, 2008).

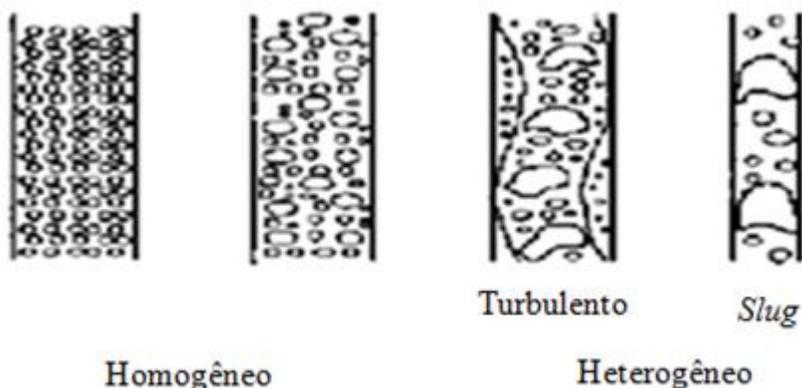


Figura 2.5 Regimes de escoamentos em colunas de borbulhamento (KANTARCI *et al.*, 2004)

Um diagrama que ilustra a transição de regimes baseado na geometria da coluna de borbulhamento e na velocidade superficial do gás, pode ser visto na Figura 2.6.

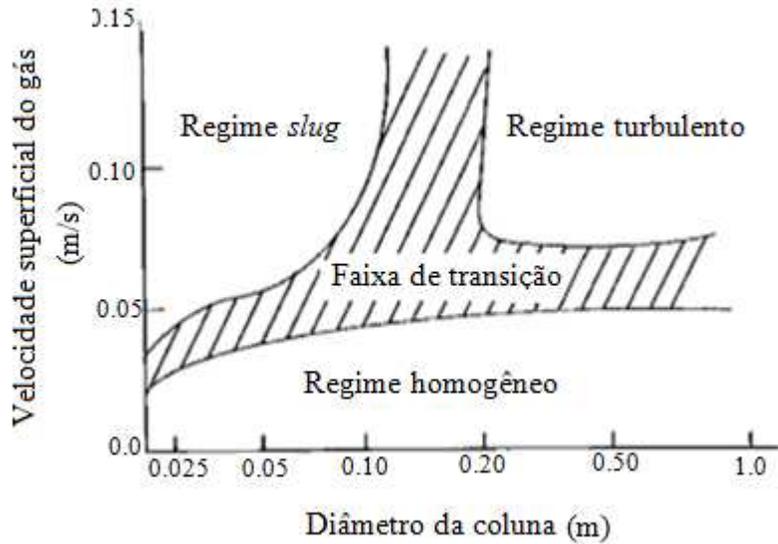


Figura 2.6 Diagrama de transição dos regimes de escoamento (KANTARCI *et al.*, 2004)

2.2.1.1.1 Regime homogêneo

O regime homogêneo é caracterizado pelo pequeno tamanho das bolhas e sua uniformidade. A forma da bolha pode ser esférica ou elipsoidal, segundo as propriedades físicas do líquido. Neste regime, a velocidade de ascensão das bolhas é considerada uniforme com trajetória quase retilínea. No regime homogêneo não se apresenta os fenômenos de quebra e coalescência de bolhas pela pouca interação entre elas, não havendo uma forte recirculação de líquido na coluna (SHAH *et al.*, 1982).

2.2.1.1.2 Regime Heterogêneo

O regime heterogêneo ocorre com o aumento da velocidade superficial do gás em um regime homogêneo. O escoamento passa por um estado de transição onde as bolhas maiores formadas por coalescência, ascendem com uma velocidade maior em comparação às bolhas menores. O regime heterogêneo é comumente encontrado em colunas de maior tamanho, sua dispersão não pode ser mantida e as bolhas apresentam diferentes formas e tamanhos com uma intensa circulação de líquido no interior da coluna (SILVA, 2008).

2.2.1.1.3 Regime *Slug*

O regime *slug* é atingido em colunas de laboratório de pequeno diâmetro e em altas velocidades superficiais do gás. No regime *slug* as bolhas do gás são maiores, ocupam quase toda a seção da coluna, são estabilizadas pela parede e separadas por um filme líquido. Quando o diâmetro da coluna é maior a 0,15 m as bolhas não se estabilizam, ocorrendo a sua quebra em bolhas menores mudando para um regime heterogêneo (SILVA, 2008). Os líquidos viscosos geralmente facilitam a formação de *slug*. Tal fenômeno pode ser encontrado em tubulações que são usados para o transporte de petróleo e mistura de gases (ABDULLAH, 2008).

2.2.1.2 Características da bolha

O tamanho da bolha em uma coluna de borbulhamento é de grande importância para o processo de absorção de um gás no líquido. Na literatura encontram-se correlações que relacionam a dependência de seu valor com a velocidade superficial do gás, as propriedades químicas do gás e do líquido, o tipo de difusor empregado, a pressão de trabalho e o dimensionamento da coluna. Algumas das correlações encontradas são apresentadas na Tabela 2.5. Especificamente os tamanhos das bolhas aumentam quando: se aumenta a concentração do gás, a velocidade superficial do gás, a viscosidade e a tensão superficial dos líquidos (KANTARCI *et al.*, 2004). Segundo AKITA e YOSHIDA (1974), colunas acima de 0,3 m de diâmetro e velocidades superficiais do gás acima de 0,07 cm/s, o tamanho da bolha depende principalmente do diâmetro da coluna e pouco da velocidade superficial do gás, embora, segundo KOIDE *et al.* (1979) para colunas de maior escala, o tamanho da bolha é independente do diâmetro da coluna, mas é afetado pelo diâmetro do orifício do difusor do gás. Outros estudos mostram que o tamanho da bolha aumenta com o fluxo do gás, por esta razão, no centro da coluna encontram-se bolhas de maior tamanho que nas paredes (FUKUMA *et al.*, 1987). Em um processo de ozonização o diâmetro médio das bolhas de gás varia entre 0,1 cm a 0,4 cm dependendo do tipo de difusor empregado. Difusores de bolha fina produzem bolhas com diâmetro de 0,1 cm a 0,25 cm. Esses tamanhos de bolha são mais empregados, pelo fato que proporcionam maiores áreas superficiais de gás por unidade de volume do reator (EIGER *et al.*, 1998).

Tabela 2.5 Correlações para o cálculo do diâmetro da bolha em uma coluna de borbulhamento

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
AKITA e YOSHIDA (1974)	$d_b = 26D_C(Bo)^{-0,50}(Ga)^{-0,12}(Fr)^{-0,12}$ $Bo = (D_C^2 g \rho_L / \sigma_L) \quad Ga = (g D_C^3 / \nu_L^2) \quad Fr = (U_G / \sqrt{g D_C})$	ar / Água O ₂ / Água	$U_G > 0,07 \text{ m/s}$ $D_C > 0,3 \text{ m}$	(2.2)
KUMAR et al. (1976)	$d_b = p(Re)_o^q (\gamma_L d_0^2 / \Delta \rho g)^{1/4} \quad (Re)_o = (d_o U_G \rho_G / \mu_G)$ $p = 1,56 ; q = -0,058 \quad 1 \leq Re_o \leq 10$ $p = 0,32 ; q = 0,425 \quad 10 \leq Re_o \leq 2100$ $p = 100 ; q = -0,4 \quad 4000 \leq Re_o \leq 70000$	ar / Água, Querosene, ar / CO ₂ - NaOH	$0,0419 \leq d_o \leq 0,6 \text{ cm}$ $d_b = \text{cm}$	(2.3)
JAMIALAHMADI e STEINHAGEN (1992)	$d_b = 0,036 d_o^{1/3}$ $d_b = 0,45 U_G^{0,87} \epsilon_G^{0,85}$	ar / Água	$d_o = \text{m} \quad T = 20^\circ\text{C}$ Regime: Heterogêneo	(2.4) (2.5)
ROUSTAN et al. (1996)	$d_b = 0,433 (U_G)^{0,751}$	O ₃ , ar / Água	$U_G = \text{cm/s} ; d_b = \text{cm}$	(2.6)
BOUAIFI et al. (2000)	$d_b = p (\rho_L g U_G)^n$ Prato perfurado: $p = 0,0016 ; n = 0,23$ Prato poroso: $p = 0,00215 ; n = 0,16$ Membrana: $p = 0,00279 ; n = 0,08$	O ₃ , ar / Água	$0,15 \leq D_c \leq 0,2 \text{ m}$ $0,0025 \leq U_G \leq 0,04 \text{ m/s}$	(2.7)
BIN et al. (2001)	$d_b = 0,00215 (\rho_L g U_G)^{0,16}$	O ₃ , ar / Água	$d_b = \text{m} ; U_G = \text{m/s} ; \rho_L = \text{kg/m}^3 ;$	(2.8)
BAAWAIN et al. (2007a)	$d_b = 6,93 U_G^{0,223} U_L^{-0,034}$	O ₃ , ar / Água	$0,008 \leq U_G \leq 0,028 \text{ m/s}$ $0,002 \leq U_L \leq 0,014 \text{ m/s}$	(2.9)

A correlação (2.2) de **AKITA** e **YOSHIDA (1974)** apresenta três números adimensionais para o cálculo do diâmetro da bolha, os quais são definidos a seguir:

- Número Bond (Bo): é definido como a relação entre a força gravitacional e a força da tensão superficial de líquido.
- Número Galileu (Ga): é definido como a relação entre a força gravitacional e a força viscosa de líquido.
- Número Froude (Fr): é definido como a relação entre a força de inércia e a força da gravidade que atua no líquido.

2.2.1.3 Velocidade ascensional da bolha

Em uma coluna de borbulhamento onde a água é a fase líquida, a velocidade ascensional da bolha depende de seu tamanho, se o tamanho da bolha é pequeno, a tensão superficial do líquido é dominante no cálculo da velocidade ascensional, embora se a bolha é maior, as propriedades do líquido são desprezíveis (tensão superficial e viscosidade) (**TALAIA, 2007**). Segundo **SCHUMPE** e **GRAUND (1986)** para bolhas de menor tamanho, a velocidade ascensional da bolha decresce quando a velocidade superficial do gás aumenta, embora para bolhas maiores, a velocidade ascensional aumenta com a velocidade superficial do gás. Segundo **MENDELSON (1967)**, quando a razão diâmetro da bolha / diâmetro da coluna (d_b/D_C) é menor que 0,125 o efeito do diâmetro da coluna é desprezível sobre a velocidade ascensional da bolha, se a relação é igual ou maior, a parede da coluna causa uma redução da velocidade, mudando a forma da bolha de esférica à capa esférica. Esse fenômeno ocorre no regime *slug*. Uma partícula se movimenta através de um fluido por causa de três forças: a força externa, impulsora da partícula (gravidade); a força de empuxo descrita pelo principio de Archimedes que atua paralela e oposta à força externa; a força de arraste que atua em sentido oposto ao deslocamento entre as duas fases. Segundo **COELHO** e **MASSARANI (1996)** a velocidade terminal de uma partícula esférica presente em um fluido newtoniano é determinada pelo coeficiente de arraste (C_D). Neste caso o coeficiente de arraste depende só do número de Reynolds. A Tabela 2.6 apresenta as correlações encontradas na literatura para o cálculo da velocidade ascensional da bolha.

Tabela 2.6 Correlações para o cálculo da velocidade ascensional da bolha em uma coluna de borbulhamento

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
MENDELSON (1967)	$U_b = \sqrt{2\sigma_L/\rho_L d_b + g d_b/2}$	ar / Água	$d_b/D_c < 0,125$	(2.10)
WALLIS (1969)	$U_b = 0,0135(20000\sigma_L/\rho_L d_b)^{0,5}$	ar / Água	$0,1 \leq d_b < 0,4 \text{ cm}$	(2.11)
WESSELING (1987)	$U_b = 0,23 d_b (g^2 \Delta \rho^2 / \rho_L \sigma_L)^{1/3}$	ar / Água	$d_b < 0,16 \text{ cm}$	(2.12)
WESSELING (1987)	$U_b = 3 \left(\sigma_L^3 g^5 \Delta \rho^5 \mu_L^2 / \rho_L^{10} \right)^{1/18}$	ar / Água	$0,16 \leq d_b < 0,6 \text{ cm}$	(2.13)
WESSELING (1987)	$U_b = 0,71 (g \Delta \rho d_b / \rho_L)^{1/2}$	ar / Água	$d_b \geq 0,6 \text{ cm}$	(2.14)
MARINAS <i>et al.</i> (1993)	$U_b = (20 + 33,8e^{-4,88d_b}) 1,004 / \mu_L$	O ₃ / Água	$0,18 \leq d_b \leq 0,4 \text{ cm}$ $\mu_L = \text{cP}; U_b = \text{cm/s}$	(2.15)
DE SWART e KRISHNA (1995)	$U_b = 1,95 D_C^{1/6} \sqrt{g d_b}$	ar / Líquidos Newtonianos	$d_b \geq 0,005 \text{ m}$	(2.16)
COHELIO e MASSARANI (1996)	$U_b = \text{Re } v_L / d_b \quad C_D \text{Re}^2 = 4(1 - \rho_G / \rho_L) g d_b^3 / 3 v_L^2$ $\text{Re} = \left[(C_D \text{Re}^2 / 24)^{-0,95} + (C_D \text{Re}^2 / 0,43)^{-0,475} \right]^{-1/0,95}$	ar / Líquidos Newtonianos	$\text{Re} < 5 \times 10^4$	(2.17)
TALAIA (2007)	$U_b = (0,289 * g d_b \Delta \rho / \rho_L + 877,2 * \mu_L g^{1/2} / \rho_L d_b^{1/2})^{1/2}$	ar / Água	$695 \leq \text{Re} \leq 3425$ $0,31 \leq d_b \leq 1,34 \text{ cm}$	(2.18)
TALAIA (2007)	$U_b = (1,5 \pm 0,045) (g d_b \Delta \rho / \rho_L)^{1/2}$	ar / Água	$255 \leq \text{Re} \leq 695;$ $0,14 \leq d_b \leq 0,31 \text{ cm}$	(2.19)

2.2.1.4 O *holdup* do gás

O *holdup* do gás é um parâmetro adimensional sensível às propriedades físico-químicas do líquido empregado no sistema, define-se como a fração de volume na fase gasosa ocupada pelas bolhas do gás em relação ao volume total ($\epsilon_G = \frac{V_b}{V}$). O valor do parâmetro depende do diâmetro da coluna. Para diâmetros menores de 0,15 m o *holdup* do gás é proporcional à velocidade superficial do gás no regime homogêneo, embora no regime heterogêneo, o diâmetro da coluna não tem efeito significativo (KANTARCI *et al.*, 2004). O parâmetro *holdup* do gás determina a área interfacial específica gás-líquido sabendo o diâmetro da bolha (JAMIALAHMADI e STEINHAGEN 1992).

Existem técnicas para determinar experimentalmente o valor do parâmetro *holdup* do gás. Uma delas é pela diferença de pressão manométrica, cujo procedimento consiste na medição da queda de pressão entre dois ou mais pontos na largura da coluna fazendo uso de manômetros (ABDULLAH, 2008).

Estudos realizados por KANTARCI *et al.* (2004), baseados no comportamento do *holdup* do gás em colunas de borbulhamento de pequeno diâmetro, mostraram que o valor do parâmetro adimensional aumenta com a velocidade superficial do gás e com a pressão do sistema, embora seu valor diminui com o aumento da viscosidade do líquido e com o aumento da temperatura. Para diâmetros maiores o efeito não é observado. A altura da coluna é um parâmetro insignificante no *holdup* do gás, quando a relação altura/diâmetro da coluna seja superior a cinco. Segundo BOAFIT *et al.* (2001) o parâmetro *holdup* do gás depende principalmente da velocidade superficial do gás.

As propriedades da fase líquida, tem um efeito significativo no parâmetro *holdup* do gás, pela formação das bolhas e a coalescência entre elas. O valor do *holdup* do gás diminui, quando a viscosidade de um líquido incrementa, porque promove a coalescência entre as bolhas, embora quando a tensão superficial do líquido decresce, o valor do *holdup* do gás aumenta pela formação de pequenas bolhas de gás (ABDULLAH, 2008).

A Tabela 2.7 mostra as diferentes correlações para o cálculo desse parâmetro.

Tabela 2.7 Correlações para o cálculo do parâmetro *holdup* do gás em uma coluna de borbulhamento

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
HUGHMARK (1967)	$\varepsilon_G = 1 / \left[2 + (0,35/U_G)(\rho_L \sigma_L / 72)^{1/3} \right]$	ar / Água, ar/Glicerol	$0,004 \leq U_G \leq 0,45 \text{ m/s}$ $780 \leq \rho_L \leq 1700 \text{ kg/m}^3$	(2.20)
KATO e NISHIWAKI (1972)	$\varepsilon_G = 2,51 U_G / [0,78 + \beta U_G^{0,8} (1 - e^{-\gamma})]$ $\beta = 1 - 2,548 D_C^{1,8} \quad \gamma = 717 U_G^{1,8} / \beta$	ar / Água	$0 \leq U_G \leq 0,3 \text{ m/s}; 0 \leq U_L \leq 0,015 \text{ m/s}$ $0,066 \leq D_C \leq 0,214 \text{ m}; 2,01 \leq L \leq 4,05 \text{ m}$	(2.21)
AKITA e YOSHIDA (1974)	$\varepsilon_G / (1 - \varepsilon_G) = C (Bo^{1/8} * Ga^{1/12} * Fr)$ $Bo = g D_C^2 \rho_L / \sigma_L \quad Ga = g D_C^3 / \nu_L^2 \quad Fr = U_G / \sqrt{g D_C}$ C = 0,2 Para líquidos puros. C = 0,25 Para eletrólitos	ar, O ₂ , He, CO ₂ / Água	$0,003 \leq U_G \leq 0,4 \text{ m/s}; 0 \leq U_L \leq 0,044 \text{ m/s}$ $0,152 \leq D_C \leq 0,6 \text{ m}; 1,26 < L \leq 3,5 \text{ m}$ $800 \leq \rho_L \leq 1600 \text{ kg/m}^3$	(2.22)
HIKITA e KIKUKAWA (1974)	$\varepsilon_G = 0,505 U_G^{0,47} (0,072 / \sigma_L)^{2/3} (0,001 / \mu_L)^{0,05}$	ar / Água metanol	$0,042 \leq U_G \leq 0,38 \text{ m/s}; 0,1 \leq D_C \leq 0,19 \text{ m}$ $0,6 \leq L \leq 1,35 \text{ m}; 910 \leq \rho_L \leq 1200 \text{ kg/m}^3$	(2.23)
KUMAR et al. (1976)	$\varepsilon_G = 0,728 U - 0,485 U^2 + 0,0975 U^3$ $U = U_G \left\{ \rho_L^2 / [\sigma_L (\rho_L - \rho_G) g] \right\}^{1/4}$	ar / Água,	$0,0014 \leq U_G < 0,14 \text{ m/s}$ $800 \leq \rho_L \leq 1100 \text{ kg/m}^3$	(2.24)
HIKITA et al. (1980)	$\varepsilon_G = 0,672 f (\mu_G \mu_L / \sigma_L)^{0,578}$ $(\mu_L^4 g / \rho_L \sigma_L^3)^{-0,131} (\rho_G / \rho_L)^{0,062} (\mu_G / \mu_L)^{0,107}$ f = 1,0 para soluções eletrolíticas	ar, CH ₄ , N ₂ /Água	$0,042 \leq U_G \leq 0,38 \text{ m/s}; D_C = 0,1 \text{ m};$ $790 \leq \rho_L \leq 1170 \text{ kg/m}^3$ $0,84 \leq \rho_G \leq 1,84 \text{ kg/m}^3$	(2.25)

Tabela 2.7 Correlações para o cálculo do parâmetro *holdup* do gás em uma coluna de borbulhamento (continuação)

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
SHAH <i>et al.</i> (1982)	$\varepsilon_G = U_G^x$	ar / Água	R. Heterogêneo: $x = 0,5$; R. Homogêneo: $x = 0,85$; R. Slug: $x = 0,67$	(2.26)
REILLY <i>et al.</i> (1986)	$\varepsilon_G = 0,009 + 296 U_G^{0,44} \rho_L^{-0,98} \sigma_L^{-0,16} \rho_G^{0,19}$	ar, O ₂ / Água	$788 \leq \rho_L \leq 1450 \text{ kg/m}^3$; $0,168 \leq \rho_G \leq 1,34 \text{ kg/m}^3$	(2.27)
KAWASE <i>et al.</i> (1992)	$\varepsilon_G / 1 + \varepsilon_G = 0,0625 (U_G^3 / v_{LG})^{1/4}$	ar / Água	$D_C = 0,2 \text{ m}$; $0,01 \leq U_G \leq 0,04 \text{ m/s}$	(2.28)
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$\varepsilon_G = 0,0011 U_G$	O ₃ / Água	Sentido gás/líquido cocorrente	(2.29)
BOUAIFI <i>et al.</i> (2000)	$\varepsilon_G = C_2 (U_G)^w$; Membrana: $C_2 = 4,25$; $w = 0,99$ Prato perorado: $C_2 = 3,66$; $w = 0,83$ Prato poroso: $C_2 = 3,62$; $w = 0,91$	ar / Água	$D_C = 0,15 \text{ m}$ $0,0025 \leq U_G \leq 0,04 \text{ m/s}$	(2.30)
BOUAIFI <i>et al.</i> (2000)	$\varepsilon_G = C_3 (U_G)^n$; Membrana: $C_3 = 3,12$; $n = 1,05$ Prato perfurado: $C_3 = 2,2$; $n = 1,06$ Prato poroso: $C_3 = 3,43$; $n = 1,03$	ar / Água	$D_C = 0,2 \text{ m}$ $0,0025 \leq U_G \leq 0,04 \text{ m/s}$	(2.31)
BAAWAIN <i>et al.</i> (2007)	$\varepsilon_G = 4,67 U_G^{1,109} U_L^{-0,046}$	ar, O ₃ / Água	$D_C < 0,01 \text{ m}$; $0,008 \leq U_G \leq 0,028 \text{ m/s}$; $0,002 \leq U_L \leq 0,014 \text{ m/s}$	(2.32)

2.2.1.5 Transferência de massa entre as fases gás-líquido

O parâmetro, coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$) proporciona a velocidade de transferência de massa do soluto de uma fase gasosa para uma fase líquida, este parâmetro é importante para a obtenção das distribuições de concentração do gás na fase líquida (SHAH *et al.*, 1982). O coeficiente de transferência de massa (k_L) afeta principalmente a área interfacial específica de contato entre as duas fases. Na literatura encontram-se poucos dados que separem o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial específica. Devido a esta razão existem estudos que determinam o coeficiente volumétrico de transferência de massa o qual é o produto dos dois fatores ($k_L a$) (KANTARCI *et al.*, 2004). Alguns autores que estudaram o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_L) separadamente da área interfacial específica foram KAWASE e MOO-YOUNG (1992). Eles apresentaram que o k_L é independente dos parâmetros de operação e só depende das propriedades físicas do sistema, embora os estudos realizados por BAWAANIN *et al.* (2007a) mostraram que o coeficiente de transferência de massa (k_L) só depende dos parâmetros operacionais do processo.

Nos processos de transferência de massa entre duas fases (gás-líquido), se o gás é pouco solúvel na fase líquida, a resistência da fase gasosa à transferência de massa entre as duas fases é desprezível quando comparada com a fase líquida, a resistência da fase líquida controla o processo. Quando o gás é altamente solúvel na fase líquida a resistência da fase gasosa controla o fenômeno de transferência de massa (CREMASCO, 2002).

Estudos baseados no fenômeno da transferência de massa analisam os parâmetros que afetam o processo. Esses parâmetros são apresentados a seguir:

2.2.1.5.1 Influência da difusividade do gás em uma solução diluída

Uma solução diluída representa a quase ausência do soluto na fase líquida onde acontece a difusão. A resistência ao transporte do soluto é controlada pela fase líquida quando o gás é pouco solúvel. Existem diferentes correlações para calcular a difusividade de um gás em uma solução diluída, mas em casos onde são gases dissolvidos em soluções

aquosas a correlação que geralmente se utiliza é a de Wilke e Chang (1955) (CREMASCO, 2002).

$$\frac{D_{GL}\mu_L}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_L)^{1/2}}{V_{bG}^{0,6}} \quad (2.33)$$

em que, o parâmetro ϕ , é o parâmetro do solvente sendo que para a água é: $\phi=2,6$.

2.2.1.5.2 Influência da velocidade superficial do gás

Em uma coluna de borbulhamento, ao incrementar a velocidade superficial do gás em regimes homogêneo e heterogêneo para o sistema ar-água, o coeficiente de transferência de massa volumétrico ($k_L a$) aumenta com a mesma tendência que o *holdup* do gás. A pressões elevadas acima de 1 MPa o coeficiente de transferência de massa volumétrico ($k_L a$) é independente da velocidade do gás (KANTARCI *et al.*, 2004).

2.2.1.5.3 Influência da viscosidade do líquido

Um aumento na viscosidade do líquido diminui o $k_L a$, por causa do aumento do *holdup* do gás (KANTARCI *et al.*, 2004).

2.2.1.5.4 Influência do tamanho da bolha

O valor do coeficiente de transferência de massa aumenta quando diminui o diâmetro da bolha. Em conclusão a presença de bolhas pequenas em colunas de borbulhamento melhora a eficiência nas taxas de transferência de massa (KANTARCI *et al.*, 2004).

2.2.1.5.5 Influência das dimensões da coluna e condições operacionais

Segundo AKITA e YOSHIDA (1973) o coeficiente de transferência de massa volumétrico ($k_L a$) aumenta com o diâmetro da coluna. Embora para diâmetros maiores de 0,6 m a dependência do $k_L a$ é desprezível, por esta razão os cálculos do $k_L a$ para colunas de maior diâmetro ($D_C > 0,6$ m) são realizadas com um mesmo valor de diâmetro ($D_C = 0,6$ m) (SHAH *et al.*, 1982). Para um fluxo mássico de gás fixo o coeficiente de transferência de

massa ($k_L a$) diminui com o aumento da pressão operacional do sistema. Entretanto para pressão constante o valor de $k_L a$ aumenta quando o fluxo mássico aumenta (**KANTARCI et al., 2004**).

2.2.1.6 Transferência de massa no sistema ozônio-solução aquosa

A transferência de ozônio da fase gasosa à fase líquida (água) depende: do fluxo mássico de ozônio na entrada da coluna ($J_{O_3}^C$), do tempo de permanência (t), do tamanho e velocidade das bolhas ascendentes do gás na coluna (d_b e U_b), do *holdup* do gás (ϵ_G) das propriedades físico-químicas do líquido, do coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$), do coeficiente de decomposição de ozônio na fase líquida (k_D), da solubilidade de ozônio na fase líquida, do diâmetro da coluna (D_C) e do coeficiente de difusividade do ozônio na água (D_{GL}). Torna-se importante o fato de que quanto menor for o tamanho das bolhas (diâmetro) maior será a área interfacial específica de contato com o líquido para um mesmo volume de gás. Alguns dos fatores que influenciam a transferência de massa entre o sistema ozônio-água, é a decomposição de ozônio na água (influenciada pela temperatura e o pH do líquido) e os subprodutos gerados nas reações entre o ozônio e outros componentes dissolvidos na água (**BAAWAIN et al., 2007a**). O coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$) está relacionado com as condições operacionais da coluna de borbulhamento e as características físico-químicas do sistema gás-líquido (viscosidade, massa específica, tensão superficial e difusividade), embora o efeito que produzem esses parâmetros é muito menor quando comparado ao efeito que produz a velocidade superficial do gás, por esta razão, têm-se correlações que só estão relacionadas com esse parâmetro (**BAAWAIN et al., 2007b**). Muitos autores estabelecem correlações para sistemas de oxigênio-água. Alguns estudos assumem que o tipo de gás empregado não produz um efeito importante na fluidodinâmica do sistema. No entanto, pode-se converter o valor $k_L a$ do sistema oxigênio-água a um valor de $k_L a$ para o sistema ozônio-água para uma temperatura de 20°C (**BAAWAIN et al., 2007b**), pela equação a seguir:

$$\frac{(k_L a)_{O_3}}{(k_L a)_{O_2}} = \left(\frac{D_{L,O_3}}{D_{L,O_2}} \right)^{0,5} \quad (2.34)$$

em que, D_{L,O_3} , representa a difusividade do gás ozônio na água a 20 °C (m^2/s); D_{L,O_2} , é a difusividade do gás oxigênio na água a 20 °C (m^2/s).

2.2.1.6.1 Teorias de transferência de massa entre as fases (ozônio-água)

A quantidade de ozônio transferida para a água por unidade de tempo é determinada por: a solubilidade de ozônio na água, a passagem através da interface ozônio-água e a difusividade de ozônio na água. Esses processos são influenciados por diferentes parâmetros, sendo o coeficiente global volumétrico de transferência entre o ozônio e a água ($K_L a$) um dos parâmetros mais importantes. Para a descrição da transferência de massa entre gases e líquidos existem teorias que explicam seu mecanismo: a teoria da penetração e a teoria do filme (CREMASCO, 2002).

2.2.1.6.1.1 Teoria da penetração

A teoria da penetração proposta por Higbie (1935) considera um filme constituído de bolsões, com um transporte de soluto em regime transiente entre as fases, principalmente quando envolve a interface gás-líquido (CREMASCO, 2002).

2.2.1.6.1.2 Teoria do filme

A teoria do filme de Lewis e Whitman (1924) propõe que na superfície da interface haja a formação de um filme líquido e outro gasoso que oferecem resistência à passagem do gás da fase gasosa para a fase líquida. As hipóteses que desenvolvem a teoria do filme são (CORRÊA, 2006):

- Condições de regime permanente.
- Condição instantânea de equilíbrio na interface entre as fases líquida e gasosa.

Na predição dos valores de ($k_L a$) em colunas de borbulhamento, assume-se que as duas fases estão perfeitamente misturadas (homogêneas). Isto acontece em condições estáveis e implica que os tempos de mistura do gás e líquido são muito pequenos em comparação ao

tempo da transferência de massa (**GORICH *et al.*, 2008**). Para um sistema de ozônio-água, segundo a teoria de Lewis e Whitman (1924), o fluxo de ozônio através do filme gasoso deve ser o mesmo fluxo através do filme líquido. A teoria do filme de Lewis e Whitman (1924) para o processo de ozonização é ilustrada na Figura 2.7. Onde a concentração do gás dissolvido (ozônio) decresce de $[O_3]_L^i$ no filme de espessura (δ_L) até $[O_3]_L$ na interface e seio do líquido. Na fase gasosa a pressão parcial do ozônio (P_{O_3}) no filme de espessura (δ_G) varia de P_{O_3} no seio do gás até $P_{O_3}^i$ na interface. Na interface existe um equilíbrio termodinâmico representado pela lei de Henry (**SILVA, 2006**).

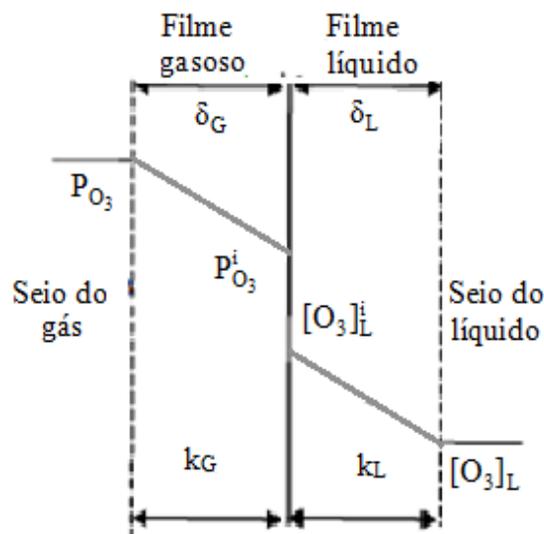


Figura 2.7 Teoria do filme de Whitman (adaptado do **SILVA, 2006**)

Em que, P_{O_3} , é a pressão parcial de ozônio na fase gasosa (Pa); $P_{O_3}^i$, é a pressão parcial de ozônio na interface gás-líquido (Pa); δ_G e δ_L , são as espessuras do filme gasoso e líquido (m) respectivamente; k_G e k_L , são os coeficientes de transferência do filme na fase gasosa ($\text{mol/m}^2 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e na fase líquida (m/s) respectivamente; $[O_3]_L^i$, é a concentração de ozônio na interface gás/líquido (mol/m^3); $[O_3]_L$, é a concentração de ozônio no seio da fase líquida (mol/m^3).

As correlações apresentadas na Tabela 2.8 calculam o coeficiente volumétrico de transferência de massa e separadamente o coeficiente de transferência de massa.

Tabela 2.8 Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente volumétrico de transferência de massa

Autor	Correlação Proposta	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
HUGHMARK (1967)	$k_L = D_{GL}/d_b * \left\{ 2 + 0,0187 \left[Re^{0,48} Sc^{0,34} (d_b g^{0,33} / D_{GL}^{0,66})^{0,072} \right]^{1,61} \right\}$ $Re = \frac{U_b d_b \rho_L}{\mu_L} \quad Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{GL}}$	ar/Água,	$0,025 \leq D_C \leq 1,1 \text{ m}$ $776 \leq \rho_L \leq 1696 \text{ kg/m}^3; k_L = (\text{m/s})$	(2.35)
AKITA e YOSHIDA (1973)	$(k_L a d_b^2 / D_{GL}) = 0,6 Sc^{0,5} Bo^{0,62} Ga^{0,31} \epsilon_G^{1,1}$ $Sc = (\mu_L / \rho_L D_{GL}) \quad Bo = g D_C^2 \rho_L / \sigma_L \quad Ga = g D_C^3 \rho_L^2 / \mu_L^2$	ar, O ₂ , He, CO ₂ / H ₂ O	$0,003 \leq U_G \leq 0,4 \text{ m/s}$ $0,0 \leq U_L \leq 0,44 \text{ m/s}$ $0,152 \leq D_C \leq 0,6 \text{ m}; 1,26 < L < 3,5 \text{ m}$ $800 \leq \rho_L \leq 1600 \text{ kg/m}^3; k_L a = (\text{s}^{-1})$	(2.36)
AKITA e YOSHIDA (1974)	$k_L = 0,5 (D_{GL} / d_b) Sc^{0,5} Bo^{3/8} Ga^{1/4}$	ar, O ₂ , He, CO ₂ / H ₂ O	Mesmas condições da equação (2.41); $k_L = (\text{cm/s})$	(2.37)
HIKITA et al. (1981)	$(k_L a U_G / g) = 14,9 (U_G \mu_L / \sigma_L)^{1,76} (\mu_L^4 g / \rho_L \sigma_L^3)^{-0,248}$ $(\mu_G / \mu_L)^{0,243} (\mu_L / \rho_L D_{GL})^{-0,604}$	ar, O ₂ , CH ₄ / H ₂ O	$0,1 \leq D_C \leq 0,19 \text{ m}$ $1,3 \leq L \leq 2,2 \text{ m}; k_L a = (\text{s}^{-1})$	(2.38)
SHAH et al. (1982)	$k_L a = b U_G^a$	O ₂ / Água	$0,1 \leq D_C \leq 0,15 \text{ m}; 2,5 \leq L \leq 4,4 \text{ m}$ $0,003 \leq U_G \leq 0,08 \text{ m/s};$ $b = 1,174; a = 0,82$ $0,004 \leq U_G \leq 0,04 \text{ m/s}$ $b = 1,445; a = 0,78; k_L a = (\text{s}^{-1})$	(2.39)

Tabela 2.8 Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente volumétrico de transferência de massa (continuação)

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
ÖZTÜRK et al. (1987)	$(k_L a d_b^2 / D_{GL}) = 0,62 Sc^{0,50} Bo^{0,33} Ga^{0,29} Fr^{0,68} (\rho_G / \rho_L)^{0,04}$ $Sc = (\mu_L / \rho_L D_{GL}) \quad Bo = g d_b^2 \rho_L / \sigma_L \quad Ga = g d_b^3 \rho_L^2 / \mu_L^2 \quad Fr = U_G / \sqrt{g d_b}$	ar, O ₂ , N ₂ , CO ₂ / H ₂ O	$0,008 \leq U_G \leq 0,1 \text{ m/s}$ $714 \leq \rho_L \leq 1593 \text{ kg/m}^3$ $k_L a = (\text{s}^{-1})$	(2.40)
XU e LIU (1990)	$k_L a = 0,0788 U_G^{0,983}$	O ₃ / Água	$12 \leq U_G \leq 120 \text{ m/h}$ $210 \leq U_L \leq 720 \text{ m/h}; k_L a = (\text{min}^{-1})$	(2.41)
KAWASE e MOO-YOUNG (1992)	$k_L = 0,28 D_{GL}^{2/3} (\rho_L g / \mu_L)^{1/3}$	Fluidos Newtonianos	$d_b < 2,5 \text{ mm}; k_L = (\text{m/s})$	(2.42)
KAWASE e MOO-YOUNG (1992)	$k_L = 0,975 D_{GL}^{1/2} g^{1/4} d_b^{-1/4}$	Fluidos Newtonianos	$d_b \geq 2,5 \text{ mm}; k_L = (\text{m/s})$	(2.43)
CUSSLER (1997)	$(k_L d_b / D_{GL}) = 0,31 [d_b^3 g (\rho_L - \rho_G) / \rho_L]^{1/3} (v_L / D_{GL})^{0,5}$	Gás / Líquido	Pequenas bolhas em uma coluna de borbulhamento	(2.44)
WANG et al. (1998)	$k_L a = a U_G^b \quad Re = \rho_L U_L D_R / \mu_L \quad D_R = \sqrt{S / 0,785}$ $Re < 2000; a = 0,105; b = 0,564; Re > 2000; a = 0,055; b = 0,932$	O ₃ / Água	$0,025 \leq D_C \leq 1 \text{ m}; U_G \leq 0,05 \text{ m/s}$ $k_L a = (\text{s}^{-1})$ $S = \text{Área seccional do reator (m}^2\text{)}$	(2.45)

Tabela 2.8 Correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente volumétrico de transferência de massa (continuação)

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
CHEN <i>et al.</i> 2002	$(k_L a)_{O_2} = 0,2567 U_G^{0,560}$ $(k_L a)_{O_3} / (k_L a)_{O_2} = (D_{O_3} / D_{O_2})^{0,5}$	O ₂ / Água	$D_C = 0,15 \text{ m}; k_L a = (\text{s}^{-1}); T = 21^\circ\text{C}$ $0,0013 \leq U_G \leq 0,0095 \text{ m/s}$ $0,0014 \leq U_L \leq 0,0043 \text{ m/s}$	(2.46)
KUOSA <i>et al.</i> (2004)	$k_L a = 0,0287 U_G^{0,675}$	O ₃ / Água	$4 \leq \text{pH} \leq 9; T = 21^\circ\text{C}$ $0,004 \leq U_G < 0,021 \text{ m/s}$ $U_G = (\text{m/s}); k_L a = (\text{s}^{-1})$	(2.47)
MITANI <i>et al.</i> (2005)	$k_L a = 3,96 \times 10^8 Q_L^{1,53} Q_G^{0,40}$	O ₃ / Água	$0,002954 \leq U_G \leq 0,034 \text{ m/s}; \text{pH} = 6; a = (\text{m}^{-1})$ $1,45 \times 10^{-6} \leq Q_G < 1,67 \times 10^{-5} (\text{m}^3/\text{s})$ $3,3 \times 10^{-6} \leq Q_L < 2,08 \times 10^{-5} (\text{m}^3/\text{s})$	(2.48)
BAAWAIN <i>et al.</i> (2007a)	$k_L a = 55,58 U_G^{1,26} U_L^{0,08}$	O ₃ / Água	$D_C \leq 0,01 \text{ m}; U_G : (\text{m/s}); k_L a = (\text{s}^{-1})$ $0,008 \leq U_G \leq 0,028 \text{ m/s}; 0,002 \leq U_L \leq 0,014 \text{ m/s}$ $19,5 \leq T \leq 24,5^\circ\text{C}$	(2.49)
BAAWAIN <i>et al.</i> (2007a)	$k_L = 0,01548 U_G^{0,354} U_L^{0,118}$	O ₃ / Água	$D_C \leq 0,01 \text{ m}; U_G : (\text{m/s}); k_L = (\text{m/s})$ $0,008 \leq U_G \leq 0,028 \text{ m/s}; 0,002 \leq U_L \leq 0,014 \text{ m/s}$ $19,5 \leq T \leq 24,5^\circ\text{C}$	(2.50)

2.2.1.7 Área interfacial específica

A área interfacial específica gás-líquido, representa a superfície de troca entre as duas fases em relação ao volume do reator (m^2/m^3). Esta variável depende da geometria do reator, das condições operacionais do processo e das propriedades físico-químicas do líquido. A correlação normalmente utilizada para calcular a área interfacial específica em um sistema gás-líquido, é obtida da forma (RIETVELD, 2005):

$$A_b = V_b \left(\frac{6}{d_b} \right) \quad (2.51)$$

em que:

$$a = \frac{A_b}{V} \quad (2.52)$$

Substituindo a equação (2.52) na equação (2.51), encontra-se:

$$a = \frac{V_b \left(\frac{6}{d_b} \right)}{V} \quad (2.53)$$

em que, A_b , é a área total da superfície da bolha no reator (m^2); V_b , é o volume total da bolha no reator (m^3); d_b , é o diâmetro da bolha (m); a , é a área interfacial específica (m^{-1}). A equivalência do volume da bolha no reator é dada por:

$$\frac{V_b}{V} = \left(\frac{Q_{GA}/U_G}{Q_w/U_L} \right) \quad (2.54)$$

em que:

$$RQ = \frac{Q_{GA}}{Q_w} \quad (2.55)$$

em que, Q_{GA} , representa o fluxo do gás (m^3/s); U_G , a velocidade do gás (m/s); Q_W , o fluxo da água (m/s); U_L , a velocidade da água (m/s); RQ , a relação do fluxo da água e o gás (m^3/m^3).

Substituindo a equação (2.55) na equação (2.54), encontra-se:

$$V_b = RQ \left(\frac{U_L}{U_G} \right) V \quad (2.56)$$

Substituindo a equação (2.56) na equação (2.53), encontra-se:

$$a = \frac{RQ \left(\frac{U_L}{U_G} \right) V \left(\frac{6}{d_b} \right)}{V} \quad (2.57)$$

em que o holdup do gás (ϵ_G) é:

$$\epsilon_G = RQ \left(\frac{U_L}{U_G} \right) \quad (2.58)$$

Substituindo a equação (2.58) na equação (2.57), encontra-se a área interfacial específica:

$$a = \epsilon_G \frac{6}{d_b} \quad (2.59)$$

A área interfacial específica é maior no regime de fluxo homogêneo que no regime de fluxo heterogêneo, pela formação de grandes bolhas (**KANTARCI *et al.*, 2004**). Segundo **BAAWAIN *et al.* (2007)** a área interfacial específica aumenta com o aumento da velocidade superficial do gás e decresce ao aumentar a velocidade superficial do líquido.

As correlações encontradas na literatura, para o cálculo da área interfacial específica são apresentadas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 Correlações para o cálculo da área interfacial específica

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$a=6\varepsilon_G/d_b(1-\varepsilon_G)$	O ₃ , ar / Água	0,0025 ≤ U _G ≤ 0,04 m/s a = (m ⁻¹)	(2.60)
EIGER <i>et al.</i> (1998)	$a=[6U_G/(U_b+U_L)d_b]$	O ₃ / Água	T = 20°C pH = 7 a = (cm ⁻¹)	(2.61)
RIETVELD (2005)	$a=6\varepsilon_G/d_b$	O ₃ , ar/ Água	---	(2.62)
BAAWAIN <i>et al.</i> (2007a)	$a=3,61 \times 10^3 U_G^{0,908} U_L^{-0,038}$	O ₃ / Água	0,008 ≤ U _G ≤ 0,028 m/s 0,002 ≤ U _L ≤ 0,014 m/s 19,5 ≤ T ≤ 24,5 °C U _G = (m/s); k _L = (m/s) a = (m ⁻¹)	(2.63)

2.2.1.8 Decomposição do ozônio na fase líquida

No processo de ozonização, é importante conhecer o efeito que produz a decomposição do ozônio na fase líquida. Em sistemas de solução aquosa pura, os principais parâmetros que afetam a decomposição do ozônio são: a temperatura e o pH (especificamente o pH pela presença do íon hidroxila, o qual catalisa a decomposição).

Em condições ácidas observam-se maiores níveis de ozônio dissolvido na fase líquida que em condições alcalinas. A decomposição do ozônio aumenta ao incrementar o valor do pH (SULLIVAN e ROTH, 1980). A curva de distribuição da concentração de ozônio dissolvido na água alcança o regime estacionário na saturação de ozônio no líquido. Uma parte da concentração do ozônio é perdida por sua decomposição na água, formando radicais livres (OH^\bullet) que reagem com os solutos orgânicos e com o mesmo ozônio quando é ionizado (STAEHELLN e HOLGNE, 1982).

A decomposição do ozônio na água poderia ser uma reação direta ou indireta com oxidantes secundários formados (ver Figura 2.2). A Figura 2.8 apresenta os possíveis caminhos de reação do ozônio em seu processo de decomposição.

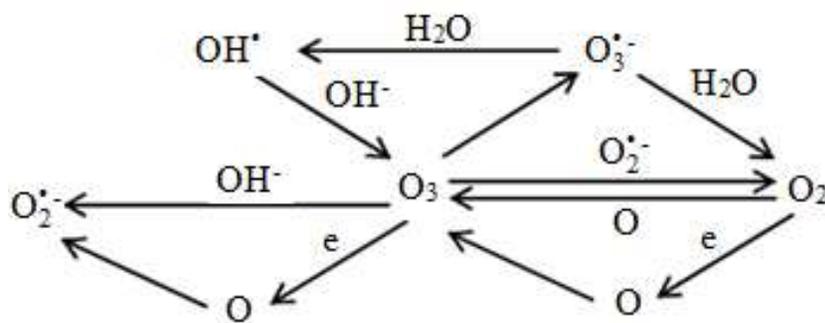


Figura 2.8 Decomposição do ozônio na água (CULLEN *et al.*, 2009)

O ozônio tem a característica de ser instável na água, a sua concentração decresce ao formar radicais livres OH^\bullet (forte oxidante). O principal uso do ozônio para o tratamento de água potável é a desinfecção e a oxidação. Nos processos de desinfecção e oxidação, as

reações do ozônio e dos radicais livres (OH^\bullet) com os componentes da água (componentes orgânicos e algumas espécies inorgânicas) desafortunadamente geram subprodutos não desejados, alguns desses componentes orgânicos oxidados da ozonização são eliminados por filtração biológica. Na decomposição do ozônio, a oxidação dos microcontaminantes relaciona-se principalmente com os radicais livres de OH^\bullet por ter um potencial maior de oxidação e uma seletividade menor que o ozônio. A estabilidade do ozônio depende das condições da água como o pH (importante pelos íons hidroxila que iniciam a decomposição do ozônio), a alcalinidade e a presença da matéria orgânica natural, o qual afeta a estabilidade do ozônio reagindo diretamente com ele (**GUNTEN, 2003**).

Estudos realizados por **SULLIVAN e ROTH (1980)** baseados na decomposição do ozônio na fase líquida em uma faixa de pH (5,29-8), determinaram que a ordem da reação obedece uma cinética de primeira ordem e depende da temperatura do sistema e da concentração de íons hidroxila.

Estudos realizados por **GUROL e SINGER (1982)** revelam que a decomposição do ozônio na fase líquida é independente do pH na faixa de 2 a 4. **ERSHOV e MOROZOV (2008)** pesquisaram a cinética de reação da decomposição do ozônio na água em uma faixa de pH de 1-8, fazendo uso de um composto tampão (HClO_4) quimicamente inerte com o ozônio para manter o pH constante na água. O estudo mostrou que em um pH de 1 à 8 a cinética de reação foi de segunda ordem em relação à concentração do ozônio catalisada pelos íons hidroxila (OH^-). Observou-se também, um aumento na cinética da reação da decomposição do ozônio em um meio fracamente alcalino ao ser comparado com um meio ácido.

O mecanismo de reação da decomposição do ozônio pelo íon hidroxila envolve reações múltiplas e complexas. A Figura 2.9 mostra o modelo de duplo filme, considerando desprezível a resistência do gás à transferência de massa no sistema gás-líquido. O ozônio reage com o H_2O e OH^- para produzir radicais livres de hidroxila (OH^\bullet) (**YOUNG et al., 1996**).

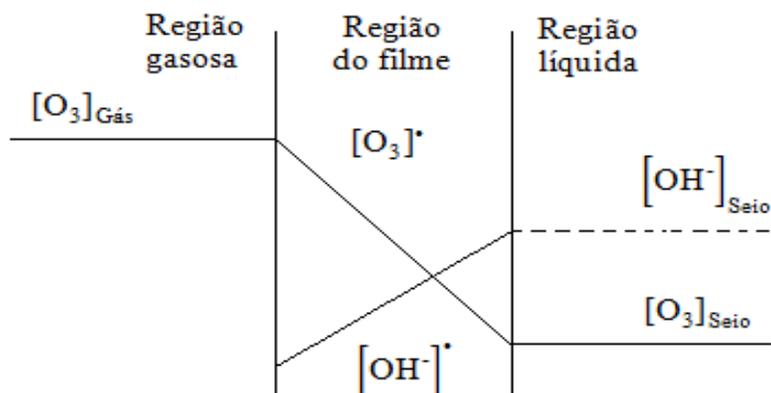


Figura 2.9 Reações na decomposição do ozônio na fase líquida (YOUNG *et al.*, 1996)

A Figura 2.9 mostra maior concentração do ozônio na região do filme que na região líquida, isso significa que as reações que envolvem o ozônio e os radicais livres ocorrem principalmente na região do filme (YOUNG *et al.*, 1996). A reação que envolve a matéria orgânica natural e os radicais livres OH^{\bullet} gera fortes oxidantes, os quais reagem com o ozônio para formar radicais livres. Essa cadeia de reações leva a uma diminuição rápida na concentração de ozônio, o qual pode ser evitado com inibidores (evitam a liberação dos fortes oxidantes) (GUNTEN, 2003). LIN e NAKAJIMA (2002) fizeram estudos dedicados ao conhecimento dos mecanismos de decomposição do ozônio em soluções aquosas, sugerindo como produtos finais o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o oxigênio (O_2). Para ter uma compreensão de quais reações vão ocorrer nas etapas de iniciação, propagação e finalização, os autores calcularam as energias de ativação de todas as reações que podem acontecer na decomposição do ozônio. Qualitativamente um maior valor de energia de ativação calculada, significa uma menor probabilidade para que a reação ocorra.

- Etapa de iniciação: A molécula do ozônio se decompõe para formar radicais livres (espécies extremamente reativas e pouco seletivas). Essa decomposição depende dos seguintes parâmetros: pH, velocidade de reação entre o ozônio-soluto e presença de substâncias que favorecem a formação do radical livre (OH^{\bullet}). Os radicais livres formados na etapa de iniciação são os compostos capazes de produzir o íon altamente

oxidante $O_2^{\bullet -}$ a partir de uma molécula de ozônio. Entre esses compostos estão OH^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , diversos cátions metálicos e também o peróxido de hidrogênio.

- Etapa de propagação: Os radicais reagem para gerar outros radicais, influenciada pela presença de propagadores de radicais (compostos capazes de gerar o íon altamente oxidante $O_2^{\bullet -}$ a partir de um radical hidroxila OH^{\bullet}).
- Etapa de finalização: Nessa etapa os radicais reagem entre si ou com outras moléculas para formar uma molécula inerte (SILVA, 2006).

Os mecanismos de decomposição do ozônio são apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 Mecanismos de decomposição do ozônio segundo SOTELO *et al.* (1987)

Etapa	Reação
Iniciação	$O_3 + H_2O \rightarrow 2HO^{\bullet} + O_2$ $O_3 + OH^{\bullet} \rightarrow O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet}$
Propagação	$O_3 + HO^{\bullet} \rightarrow O_2 + HO_2^{\bullet}$ $O_3 + HO_2^{\bullet} \rightarrow 2O_2 + HO^{\bullet}$
Finalização	$2HO_2^{\bullet} \rightarrow O_2 + H_2O_2$

Segundo SOTELO *et al.* (1987) para valores de pH inferiores a 7, não importando a temperatura do sistema, o início das etapas está relacionado com a produção de radicais livres hidroxila, as quais são a causa principal da decomposição do ozônio. Em um pH mais alto, os radicais de peróxido e o íon hidróxila são importantes na etapa de iniciação. Estudos feitos por FORNL *et al.* (1981) mostraram que o peróxido de hidrogênio acelera a decomposição do ozônio em soluções alcalinas. Em um pH próximo a 9, a taxa de decomposição do ozônio depende da decomposição direta (formação dos radicais livres hidroxila OH^{\bullet}) e pela ação de íons hidroxila que produz radicais de peróxidos e radicais livres hidroxila.

Para otimizar um processo de ozonização deve-se conhecer a concentração do ozônio e a concentração de radicais livres necessários para o processo e assim eliminar todos os microcontaminantes resistentes à desinfecção. O ozônio pode ser medido por óptica eletroquímica ou métodos calorimétricos (GUNTEN, 2003).

A ordem da cinética de reação da decomposição do ozônio na água com respeito à concentração de ozônio depende da temperatura do sistema ozônio-água e do pH da solução, como pode ser visto na Tabela 2.11;

Tabela 2.11 Ordem de reação da decomposição do ozônio na água e do íon hidroxila presente na solução (adaptado do SOTELO *et al.*, 1987, PACHECO, 2012)

pH	Temp. (°C)	Ordem de reação respeito ao ozônio	Ordem de reação respeito ao íon hidroxila	Energia da Ativação
2 - 4	0	2	0,37	---
7,5 - 10,5	1,2 - 19,8	1	0,75	111,8
0 - 7	25	1,5	---	---
4	30 - 60	2	---	96,7
6	10 - 50	1,5 - 2	---	96,2
8 - 10	20	1	1	---

A Tabela 2.12 apresenta as correlações encontradas na literatura que determinam o coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida para processos de ozonização.

Tabela 2.12 Correlações para o cálculo do coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
RIZZUTI et al. (1976)	$k_D=1500[\text{OH}^-] [\text{O}_3]$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$\text{pH} = 8; k_D = \text{s}^{-1}; [\text{O}_3]= \text{mol/l}$	(2.64)
SULLIVAN e ROTH (1980)	$k_D=9,811 \cdot 10^7 [\text{OH}^-]^{0,123} \exp(-5606/T)$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$2 \leq \text{pH} \leq 8; k_D = \text{min}^{-1}; 276,7 \leq T \leq 333,2 \text{ K}$	(2.65)
GUROL e SINGER (1982)	$k_D=463,4 \times 10^3 [\text{OH}^-]^{0,55} [\text{O}_3]^2$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$6 \leq \text{pH} \leq 9,5; T = 293,15 \text{ K}; k_D = \text{s}^{-1};$ $[\text{O}_3]= \text{mol/l}$	(2.66)
SOTELO et al. (1987)	$k_D= 3,26 \times 10^5 \exp(-4964/T)[\text{O}_3] +$ $+5,69 \times 10^{18} \exp(-10130/T)[\text{OH}^-]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$2,5 \leq \text{pH} \leq 9; 283,2 \leq T \leq 313,2 \text{ K}$ $k_D = \text{min}^{-1}$	(2.67)
QIU et al. (2001)	$k_D=20[\text{OH}^-]^{1/2}+900[\text{OH}^-]$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$2 \leq \text{pH} \leq 12; T = 25^\circ\text{C}; k_D = \text{s}^{-1}$	(2.68)
MIZUNO et al. (2007)	$k_D=37,4[\text{OH}^-]^{0,73} [\text{O}_3]^2$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$2,7 \leq \text{pH} \leq 7,8; 288,2 \leq T \leq 303,2 \text{ K};$ $[\text{O}_3]= \text{mol/l } k_D = \text{s}^{-1}$	(2.69)
ERSHOV e MOROZOV (2008)	$k_D=0,4583[\text{OH}^-]^{0,52}$	$\text{O}_3 / \text{Água}$	$1 \leq \text{pH} \leq 10; [\text{O}_3]= \text{mol/l } k_D = \text{s}^{-1}$	(2.70)

2.2.1.9 Solubilidade de ozônio em meios aquosos

A solubilidade do ozônio em líquidos é pouco estudada na literatura, por seu complexo mecanismo na decomposição do ozônio irreversível no meio aquoso. A solubilidade de ozônio na água obedece à lei de Henry (H), por ser um sistema diluído e apresentar pequenas pressões parciais do gás. A lei de Henry propõe a proporcionalidade entre a concentração de ozônio e sua pressão parcial na solução escrita da forma (MOCHI, 2010):

$$x_{O_3}H_{O_3} = p_{O_3} \quad (2.71)$$

Diferentes formas de expressar a constante de Henry são apresentadas a seguir (BIN 2006, PACHECO, 2012):

$$H_2 = H_1 \cdot M_L / \rho_L \quad (2.72)$$

$$H' = H_2 / RT \quad (2.73)$$

Em que, M, representa a massa molar do solvente em (kg/mol); T, a temperatura em (K); $\rho_{L, \text{solvente}}$, a massa específica do solvente a T, em (kg/m³); H₁, a constante de Henry (atm) R, a constante universal dos gases (0,0000821 atm.m³/mol.K); H₂, a constante de Henry (kPa. m³/mol); H', a constante de Henry (adimensional) (MOCHI, 2010).

O ozônio é muito solúvel a baixas temperaturas e sua estabilidade diminui quando o pH aumenta. Os sais neutros aumentam a solubilidade do ozônio (SILVA, 2006). A alcalinidade é um parâmetro de interesse nas reações químicas que envolvem a molécula do ozônio. Segundo RHIM (2004) a diminuição do ozônio residual é causado pela decomposição do ozônio e pela mudança das condições do pH, temperatura e alcalinidade.

A Tabela 2.13 apresenta diversas correlações empíricas que relacionam a constante de Henry com o pH e a temperatura.

Tabela 2.13 Correlações para o cálculo da constante de Henry em soluções aquosas

Autor	Correlação	Sistemas	Limites de Aplicação	Eq.
SULLIVAN e ROTH (1981)	$H=3,84 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0,035} \exp(-2428/T)$	O ₃ / Água	276,7 ≤ T ≤ 333,2 K 0,65 ≤ pH ≤ 10,2 H=[atm]	(2.74)
QUEDERNI <i>et al.</i> (1987)	H=exp(18,1-2846/T)	O ₃ / Água	273 ≤ T ≤ 333 K; pH = 7; H=[atm]	(2.75)
LANGLAISM <i>et al.</i> (1991)	H=exp(22,3-4030/T)	O ₃ / Água	273,2 ≤ T ≤ 308,2 K; H=[atm]	(2.76)
RISCHBIETER <i>et al.</i> (2000)	LogH' = 5,12-1230/T	O ₃ / Água	273 ≤ T ≤ 333 K; H'=[kPam ³ /mol]	(2.77)
KUOSA <i>et al.</i> (2004)	H=3,1124(pH/7,0) ^{0,0297}	O ₃ / Água	4 ≤ pH ≤ 10 ; T = 21°C; H*=[-] 0,004 ≤ U _G < 0,021 m/s	(2.78)
RHIM (2004)	Ln H=0,23 Ln[pH]+12,6 Ln H=0,57 Ln[T]+11,7	O ₃ / Água	5 ≤ pH ≤ 9; T = 20°C; H=[atm]	(2.79)
BIN (2006)	LogH=A+B/T; B=-1752±17,1; A=6,5987±0,0591	O ₃ / Água	273,2 ≤ T ≤ 308,2 K; H [-]	(2.80)
MIZUNO e TSUNO (2010)	H=1/S; S=-0,0067T+0,4474	O ₃ / Água	T (°C)= 15, 20, 30; C _G > 100 mg/l; H [-]	(2.81)

2.3 Descrição da transferência de massa em um processo de ozonização

A ozonização no tratamento de água de abastecimento é o principal processo para a eliminação de microrganismos patogênicos. A distribuição da concentração de ozônio na fase líquida em colunas de borbulhamento pode ser determinado por um modelo matemático, estimando assim, os parâmetros que descrevem o fenômeno da transferência de massa como: o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$), o coeficiente de decomposição do ozônio (k_D), a concentração de equilíbrio molar do ozônio na fase líquida (BIN, 2004; RIETVELD, 2005).

A distribuição da concentração de ozônio na fase líquida ao longo do tempo apresentado na Figura 2.10 representa um processo de ozonização. A curva da figura apresenta duas etapas importantes no processo de ozonização: a primeira etapa chamada transiente representa o aumento da dissolução de ozônio desde o início do processo até alcançar a saturação do líquido; a segunda etapa chamada estacionária representa o valor constante de saturação do ozônio na fase líquida até finalizar a injeção de ozônio ao processo (MISHCHUK *et. al.*, 2008).

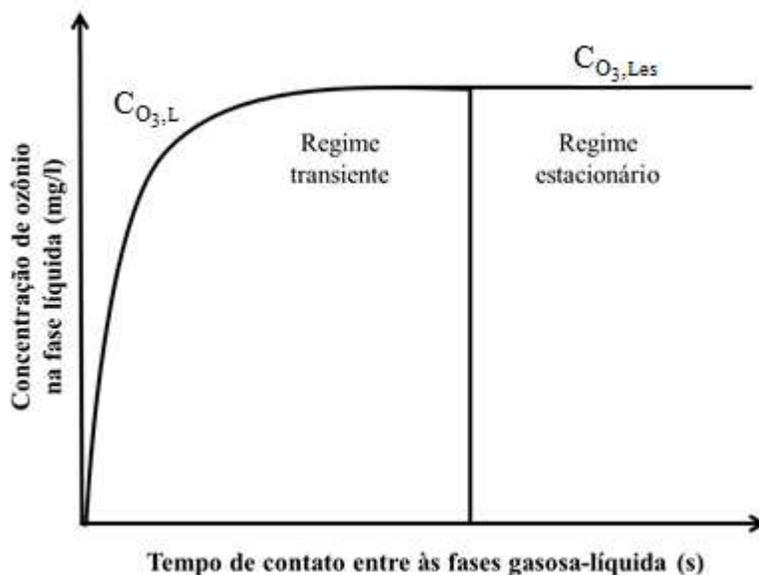


Figura 2.10 Curva: Processo de ozonização (Adaptada do MOCHI, 2010)

Em um sistema ozônio-água a resistência oferecida pela interface é desprezível; a transferência de massa e a decomposição do ozônio na água são controladas pela resistência de filme do líquido. Os modelos que descrevem o fenômeno de transferência de massa para cada condição operacional segundo o processo são (QIU *et al.*, 2001):

2.3.1 Modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa em uma coluna de borbulhamento

O estudo realizado por BIN (2004) apresenta os balanços de massa para descrever o modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa ($C_{O_3,G} = \text{cte}$), assumindo desprezível o acúmulo de ozônio na fase gasosa. Os balanços de massa para as duas fases (gasosa-líquida) são apresentados a seguir:

- Balanço de massa da fase líquida

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \left(\frac{1}{L_A} \int_0^{L_A} (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) dL \right) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.82)$$

L_A = Altura do ponto de amostragem.

O primeiro termo do lado direito da equação (2.82) representada pela integral, significa a força motriz de uma bolha de gás que ascende através do filme líquido. Assumindo que o processo é estacionário na dissolução do ozônio a partir da bolha de gás, o $C_{O_3,L}^*$, é constante durante o tempo de ascensão da bolha (BIN, 2004):

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \left(\frac{1}{L_A} \int_0^{L_A} (C_{O_3,L}^*) dL \right) - k_D C_{O_3,L}^m - k_L a C_{O_3,L} \quad (2.83)$$

- Balanço de massa da fase gasosa ($U_G = \text{constante}$)

$$U_G \frac{dC_{O_3,G}}{dL} + (k_L a) (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) = 0 \quad (2.84)$$

Na interface entre a fase gasosa e a fase líquida, a concentração de ozônio obedece a lei de Henry:

$$C_{O_3,L}^* = \frac{C_{O_3,G}}{H^*} \quad (2.85)$$

em que, H^* , é a constante de Henry adimensional. Substituindo a equação (2.85) na equação (2.84) e integrando, encontra-se:

$$C_{O_3,G} = (C_{O_3,G} - C_{O_3,L} H^*) \exp\left(-\frac{(k_L a) L_A}{U_G H^*}\right) + C_{O_3,L} H^* \quad (2.86)$$

O termo $C_{O_3,G}$, é substituído na equação (2.85) como mostra-se a seguir:

$$C_{O_3,L}^* = \left(\frac{C_{O_3,G}}{H^*} - C_{O_3,L}\right) \exp\left(-\frac{(k_L a) L_A}{U_G H^*}\right) + C_{O_3,L} \quad (2.87)$$

Integrando a equação (2.87) encontra-se a força motriz de uma bolha de gás que ascende através do filme líquido:

$$\overline{C_{O_3,L}^*} = \frac{1}{L_A} \int_0^{L_A} C_{O_3,L}^*(L_A) dL \quad (2.88)$$

Integrando a equação (2.88), encontra-se:

$$\overline{C_{O_3,L}^*} = \left(\frac{C_{O_3,G,in}}{H^*} - C_{O_3,L}\right) \left(\frac{U_G H^*}{(k_L a)}\right) * \left[1 - \exp\left(-\frac{(k_L a) L_A}{U_G H^*}\right)\right] + C_{O_3,L} \quad (2.89)$$

A equação (2.89) é substituída na equação (2.83), em seguida encontra-se a equação que representa o modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa, da forma:

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \varphi (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.90)$$

em que:

$$\varphi = \frac{U_G H}{(k_L a) L_A} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{(k_L a) L_A}{U_G H} \right] \right\} \quad (2.91)$$

em que, $k_L a$, representa o coeficiente de transferência de massa volumétrica na fase líquida (s^{-1}); $C_{O_3,L}$, a concentração de ozônio na fase líquida (mol/m^3); $C_{O_3,L}^*$, a concentração de ozônio no equilíbrio na fase líquida (mol/m^3); k_D , a constante cinética de decomposição de ozônio (s^{-1}); m , a ordem de reação da decomposição do ozônio na fase líquida.

As equações (2.90) e (2.91) representam o modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento. O primeiro termo da direita da equação (2.90) representa a transferência de massa do ozônio presente na fase gasosa à fase líquida e o segundo termo, representa a cinética de decomposição do ozônio na fase líquida. A ordem de reação da decomposição do ozônio na fase líquida depende do pH constante da solução. Para uma solução ácida a cinética da decomposição do ozônio na fase líquida obedece a uma reação de 2ª ordem, embora em uma solução alcalina a cinética de reação é de 1ª ordem em relação à concentração de ozônio na fase líquida (SULLIVAN e ROTH, 1980).

2.3.2 Modelo de mistura completa em uma coluna de borbulhamento

O modelo de mistura completa assume a variação da concentração de ozônio ao longo do tempo, pela contínua difusão do ozônio desde a fase gasosa à interface e logo à fase líquida. As equações do balanço de massa a seguir na fase gasosa descrevem essa mudança (BIN, 2004, QIU *et al.*, 2001).

- Balanço de massa na fase gasosa

$$\frac{dC_{O_3,G}}{dt} = \left(\frac{U_G}{\varepsilon_G L_A} \right) (C_{O_3,G}^* - C_{O_3,G}) - k_L a \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \right) (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) \quad (2.92)$$

Em que, U_G , representa a velocidade superficial do gás na coluna de borbulhamento (m/s); ε_G , o *holdup* do gás em toda a altura do líquido; L_A , a altura do ponto de amostragem (m); $C_{O_3,L}^*$, a concentração de ozônio no equilíbrio na fase líquida (mol/m^3); $C_{O_3,G}^*$, a concentração de ozônio no gás na entrada da coluna (mol/m^3); $C_{O_3,G}$, a concentração de ozônio no gás na coluna (mol/m^3).

Na equação (2.92), o primeiro termo descreve a taxa de fluxo convectivo do ozônio no contato gás-líquido e o segundo termo descreve a taxa de transporte de massa do ozônio desde o gás até a interface. O balanço de massa na fase líquida é da forma:

- Balanço de massa na fase líquida

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.93)$$

2.3.3 Modelo de fluxo empistonado (PF)

O modelo de fluxo empistonado assume uma mistura perfeita na direção radial da coluna, mas não na direção axial, ou seja, a composição de ozônio na fase gasosa varia no tempo e na direção axial (altura) (QIU *et al.*, 2001).

- Balanço de massa na fase gasosa

$$\frac{dC_{O_3,G}}{dt} = \left(- \frac{U_G}{\varepsilon_G} \right) \frac{dC_{O_3,G}}{dz} - k_L a (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \right) \quad (2.94)$$

- Balanço de massa na fase líquida

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a)(C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.93)$$

Em um processo semibatelada as concentrações de ozônio dissolvido na fase líquida alcançam a saturação do líquido depois de um tempo de processo até que o ozônio de alimentação seja interrompido. Em estado de saturação não, existe variação na concentração de ozônio nas fases líquida e gasosa ao longo do tempo:

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = 0 \quad (2.95)$$

$$\frac{dC_{O_3,G}}{dt} = 0 \quad (2.96)$$

Substituindo as equações (2.95) e (2.96) nas equações (2.93) e (2.94) encontra-se a variação do ozônio na fase gasosa em função da altura (z):

- Fase gasosa

$$\left(\frac{U_G}{\varepsilon_G}\right) \frac{dC_{O_3,G}}{dz} = k_L a (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G}\right) \quad (2.97)$$

- Fase líquida

$$k_D C_{O_3,L}^m = k_L a (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) \quad (2.98)$$

2.3.4 Modelo de dispersão axial na fase líquida (ADM)

A concentração do gás no líquido depende da posição axial no reator. A dispersão axial assume um perfil de concentração uniforme na direção radial em toda a coluna de borbulhamento (BAAWAIN *et al.*, 2007a). Em colunas de borbulhamento com diâmetros

maiores de 0,140 m o coeficiente de dispersão na fase gasosa é elevado pelos vórtices formados, embora em colunas com diâmetros inferiores a 0,140 m e uma razão de comprimento e diâmetro ($L / D_C \gg 1$), o coeficiente de dispersão axial na fase gasosa é assumido desprezível (**GOURICH et al., 2008, BAAWAIN et al., 2007a**).

A concentração de ozônio na fase líquida é governada pela seguinte expressão:

$$U_L \frac{dC_{O_3,L}}{dz} + E_L \frac{d^2C_{O_3,L}}{dz^2} = k_L a \left(\frac{C_{O_3,G}}{H} - C_{O_3,L} \right) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.99)$$

Em que, o parâmetro E_L , é o coeficiente de dispersão axial, pode ser substituído pelo número Péclet, o qual representa a razão da taxa de advecção de um fluxo à taxa de difusão, apresentado na equação (2.100) a seguir (**PACHECO, 2012**):

$$Pe = \frac{U_L L}{D_{G,L}} \quad (2.100)$$

Se a fase gasosa assume um modelo de fluxo empistonado, então o coeficiente de dispersão axial é igual a zero ($E_L = 0$).

2.3.5 Valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa e do coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida (**PACHECO, 2012**)

PACHECO (2012) realizou experimentos com ozônio em uma coluna de borbulhamento obtendo curvas de ozônio dissolvido ao longo do tempo na água destilada. O diâmetro da coluna usada foi de 6,6 cm e a altura de 150 cm. O processo foi operado em regime contínuo, em contracorrente e cocorrente.

As condições operacionais dos experimentos realizados por **PACHECO (2012)** são apresentadas na Tabela 2.14.

Tabela 2.14 Condições operacionais dos ensaios realizados por **PACHECO (2012)**

Ensaio	C _{O_{3,G}} (mg/L)	F _G (L/min)	F _L (L/min)	Temperatura da água (°C)	pH (--)	Sentido do fluxo
1	21,58	4	0,95	29,0	6,3	Recirculação
2	22,80	4	0,95	28,3	8,0	Contracorrente
3	22,80	4	0,58	29,80	8,0	Contracorrente
4	22,80	4	0,95	27,30	7,8	Cocorrente
5	22,80	4	0,58	27,50	7,8	Cocorrente

Com os resultados experimentais dos ensaios da Tabela 2.14, **PACHECO (2012)** obteve experimentalmente o coeficiente volumétrico de transferência de massa do processo de ozonização e o coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida ($k_{L,a}+k_D$) aplicando a metodologia proposta por **ROTH e SULLIVAN (1981)**. Também foram calculados os valores de ($k_{L,a}+k_D$) por meio das correlações encontradas na Literatura.

A Tabela 2.15 apresenta as correlações selecionadas por **PACHECO (2012)** as quais apresentaram menores desvios relativos em relação aos valores experimentais dos ensaios apresentados na Tabela 2.14.

Tabela 2.15 Correlações selecionadas para $(k_L a + k_D)$ dos ensaios de **PACHECO (2012)**

Parâmetros	Autor	Correlação	Eq.
Coefficiente de transferência de massa	CUSSLER (1997)	$\left(\frac{k_L d_b}{D_{GL}}\right) = 0,31 \left[\frac{d_b^3 g (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L} \right]^{1/3} \left(\frac{v_L}{D_{GL}}\right)^{0,5}$	(2.44)
Área interfacial	RIETVELD (2005)	$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_b}$	(2.62)
Coefficiente de decomposição do ozônio para $(m=1)$	SULLIVAN e ROTH (1980)	$k_D = \{9,811 \cdot 10^7 [\text{OH}^-]^{0,123} \exp(-5606/T)\} / 60$	(2.64)
Holdup do gás	HUGHMARK (1967)	$\varepsilon_G = \frac{U_G}{U_b}$	(2.101)
Diâmetro da bolha	ROUSTAN <i>et al.</i> (1996)	$d_b = 0,433 (U_G)^{0,751}$	(2.6)

A Tabela 2.16 apresenta os desvios percentuais entre os resultados experimentais dos ensaios da Tabela 2.14 e os valores obtidos pelas correlações da Tabela 2.15.

Tabela 2.16 Valores experimentais de $(k_L a + k_D)$ obtidos por **PACHECO (2012)**

Ensaio	Valores de $(k_L a + k_D)$ obtidos por meio das correlações da Tabela 2.15 (s^{-1})	Valores de $(k_L a + k_D)$ obtidos experimentalmente (s^{-1})	D.R. (%)
1	0,01434	0,00747	92,09
2	0,01520	0,01370	11,33
3	0,01549	0,02170	28,54
4	0,01487	0,01390	7,37
5	0,01491	0,01830	18,28

Capítulo 3

3 Metodologia

A modelagem descrita na presente dissertação foi desenvolvida no *software* Matlab 7.0 utilizando o método numérico Runge-Kutta de 4ª ordem. Os ensaios modelados correspondem a um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento entre uma mistura gasosa (oxigênio-ozônio) e uma fase líquida (água destilada) realizado experimentalmente por **MOCHI (2010)**.

O processo de ozonização estudado apresenta composição constante de ozônio na fase gasosa, condições isotérmicas, isobáricas e uma variação do pH ao longo do tempo do processo. Por esta razão o modelo de **BIN (2004)** não é aplicado ao processo de ozonização, porque assume um pH constante ao longo do tempo.

A presente dissertação propôs um modelo simplificado que considera a variação do pH ao longo do tempo do processo. Os parâmetros necessários para a modelagem da curva de concentração de ozônio na fase líquida foram: as propriedades físico-químicas da mistura da fase gasosa e da fase líquida, os parâmetros fluidodinâmicos da coluna de borbulhamento e as condições operacionais do processo de ozonização.

Para a validação do modelo proposto os resultados foram comparados com os dados experimentais da Tese de doutorado “Montagem e Desenvolvimento Experimental de uma Unidade de Ozonização”, desenvolvido por **MOCHI (2010)**.

3.1 Dados experimentais obtidos por MOCHI (2010)

Os resultados experimentais avaliados na presente Dissertação encontram-se na tese de doutorado de **MOCHI (2010)**. O sistema 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), o equipamento foi constituído por quatro partes fundamentais: sistema de preparação do gás de alimentação, gerador de ozônio, coluna de borbulhamento e destruidor de ozônio residual **MOCHI (2010)**.

3.1.1 Coluna de borbulhamento

O reator de contato (coluna de borbulhamento) entre as duas fases (ozônio-água destilada) é o componente de interesse para a modelagem da transferência de massa no processo de ozonização.

A coluna utilizada no processo de ozonização realizado por **MOCHI (2010)** foi construída com um tubo de PVC soldável para água, marca Tigre, com diâmetro interno de 6,8 cm e altura de 202 cm (L), operada com uma temperatura de 21°C e pressão atmosférica, em um sistema bifásico ozônio-água. Na base da coluna foi instalada uma tomada para a entrada da mistura gasosa de composição 90% de oxigênio e 10% de ozônio. Internamente foi instalado um difusor poroso que auxiliou o borbulhamento da mistura gasosa na fase líquida. No topo da coluna, foi instalada uma tomada para saída da corrente gasosa enviada até o destruidor de ozônio, o qual foi instalado fora do laboratório em um ambiente aberto. Um ponto de amostragem foi colocado na coluna para medir o ozônio dissolvido no meio aquoso a uma altura de 71,5 cm (L_A) da base. Neste ponto a solução aquosa passava pelo desgasificador para depois ser levada ao medidor de ozônio dissolvido. O medidor de ozônio foi um modelo Q45H64, da ATI-Analytical Technology Inc., calibrado pelo método índigo utilizando o kit Vacu-vials K-7403 (Ozone), da CHEMetric Inc., com limites de detecção de 0-200 ppm, 0-2 ppm (mg/L). Uma recirculação do líquido foi instalada na saída, a 142 cm da base e retornada a 9 cm da base da coluna ($L_R = 133\text{cm}$).

A Figura 3.1 apresenta os detalhes da coluna borbulhamento utilizada no estudo de **MOCHI (2010)**.



Figura 3.1 Coluna de borbulhamento utilizada no estudo de **MOCHI (2010)**: (1) entrada da mistura gasosa oxigênio-ozônio; (2) saída do líquido da recirculação; (3) bomba centrífuga; (4) ponto de amostragem; (5) degasificador; (6) retorno do líquido amostrado; (7) retorno do líquido da recirculação; (8) saída da mistura gasosa (oxigênio-ozônio)

A Figura 3.2 apresenta a unidade de ozonização utilizada por **MOCHI (2010)**, identificando suas partes fundamentais e secundárias como bombas, válvula, medidores e etc.

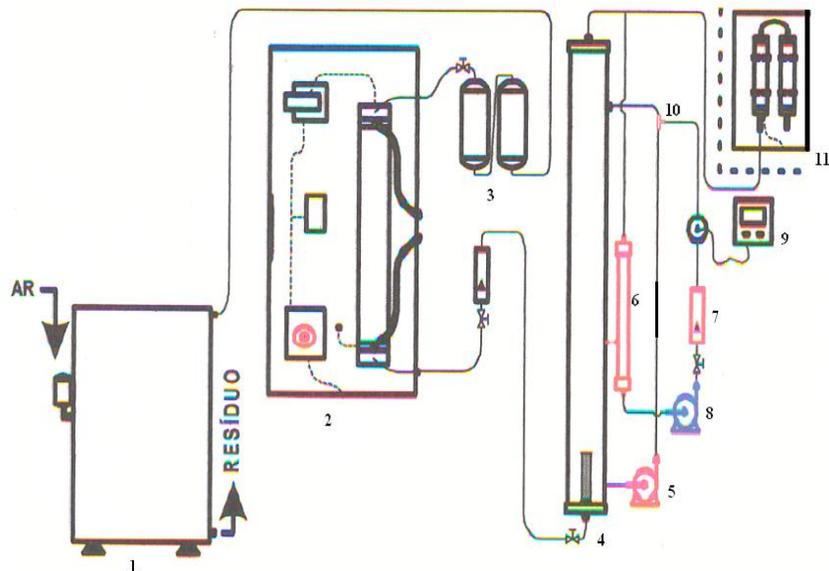


Figura 3.2 Esquema da montagem do sistema de ozonização (MOCHI, 2010): (1) concentrador de oxigênio; (2) gerador de ozônio; (3) reservatório de oxigênio; (4) coluna de borbulhamento; (5) bomba da vazão do líquido mostrado; (6) desgasificador; (7) rotâmetro; (8) bomba centrífuga para a recirculação do líquido amostrado; (9) medidor do ozônio dissolvido; (10) trompa de vácuo; (11) destruidor de ozônio

3.2 Condições operacionais do processo de ozonização estudado

Os experimentos foram realizados para determinar a concentração de ozônio em uma solução aquosa ao longo do tempo, mantendo constante a temperatura (21°C) e a pressão (pressão atmosférica). As condições operacionais escolhidas por MOCHI (2010) em cada experimento foram: concentração de ozônio na fase gasosa, vazão da mistura gasosa (oxigênio-ozônio), vazão de recirculação do líquido e o pH inicial da solução. O pH inicial da solução foi corrigido com hidróxido de sódio (NaOH) ao início do experimento. A Tabela 3.1 apresenta as condições operacionais para cada experimento realizado por MOCHI (2010). Os experimentos realizados por MOCHI (2010) apresentaram uma diminuição do pH inicial da solução ao longo do tempo. Essa variação do pH altera a decomposição de ozônio na fase líquida, portanto afeta a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida. Os valores de pH que apresentou a solução ao final do processo de ozonização para cada experimento são mostrados na Tabela 3.1

Tabela 3.1 Condições operacionais de cada experimento do processo (MOCHI, 2010)

Experimentos	C _{O₃G} (mg/l)	F _G (l/min)	U _G (m/s)	F _L (ml/min)	U _L (m/s)	pH _{in}	pH _f
1	21	1,25	0,00574	522,5	0,0024	7,75	7,36
2	27	1,25	0,00574	522,5	0,0024	7,75	7,18
3	21	1,75	0,00803	522,5	0,0024	7,75	6,89
4	27	1,75	0,00803	522,5	0,0024	7,75	6,60
5	21	1,25	0,00574	522,5	0,0024	9,25	7,42
6	27	1,25	0,00574	522,5	0,0024	9,25	7,00
7	21	1,75	0,00803	522,5	0,0024	9,25	6,90
8	27	1,75	0,00803	522,5	0,0024	9,25	6,70
9	21	1,25	0,00574	1067,5	0,0049	7,75	7,30
10	27	1,25	0,00574	1067,5	0,0049	7,75	7,16
11	21	1,75	0,00803	1067,5	0,0049	7,75	6,92
12	27	1,75	0,00803	1067,5	0,0049	7,75	6,73
13	21	1,25	0,00574	1067,5	0,0049	9,25	7,35
14	27	1,25	0,00574	1067,5	0,0049	9,25	7,16
15	21	1,75	0,00803	1067,5	0,0049	9,25	7,04
16	27	1,75	0,00803	1067,5	0,0049	9,25	6,75
17	18	1,50	0,00688	795,0	0,0036	8,50	7,44
18	30	1,50	0,00688	795,0	0,0036	8,50	6,65
19	24	1,00	0,00459	795,0	0,0036	8,50	7,26
20	24	2,00	0,00918	795,0	0,0036	8,50	6,73
21	24	1,50	0,00688	795,0	0,0036	7,00	6,78
22	24	1,50	0,00688	795,0	0,0036	10,0	8,11
23	24	1,50	0,00688	250,0	0,0012	8,50	6,79
24	24	1,50	0,00688	1340,0	0,0062	8,50	6,78
25	24	1,50	0,00688	795,0	0,0036	8,50	6,79

3.3 Modelagem

3.3.1 Hipóteses

As hipóteses que identificaram o processo de ozonização estudado foram consideradas para o desenvolvimento matemático do modelo proposto:

- A transferência de ozônio da fase gasosa à fase líquida obedece a teoria do filme de Lewis e Whitman (1924).
- São desprezíveis os efeitos de dispersão tanto da fase líquida como da fase gasosa.
- Existe mistura completa nas fases gasosa e líquida.
- Temperatura e pressão constantes.
- É desprezível a resistência da fase gasosa à transferência de massa, devido à baixa solubilidade de ozônio na água. Considera-se significativa só a resistência da fase líquida.
- É assumida a validade da lei de Henry.
- Não apresenta reação química na fase gasosa.

3.3.2 Procedimento para a modelagem do processo de ozonização estudado

O procedimento a seguir, desenvolveu a modelagem do processo de ozonização realizado por **MOCHI (2010)** em condições isotérmicas (21°C), isobáricas (pressão atmosférica) e pH variável ao longo do tempo do processo.

Passo 1. Estabelecer os componentes a serem estudados e encontrar seguidamente as propriedades dos componentes puros.

Passo 2. Determinar as condições de operação (pressão e temperatura), as dimensões da coluna de borbulhamento e as variáveis do processo (condições de alimentação, composição da alimentação, pH da solução e vazão de recirculação) para cada ensaio realizado por **MOCHI (2010)**.

Passo 3. Observar que tipo de regime de escoamento apresenta o processo de ozonização estudado, fazendo-se uso da Figura 2.7.

Passo 4. Selecionar as correlações apropriadas segundo as condições do processo de ozonização para o desenvolvimento matemático do modelo.

Passo 5. Aplicar os modelos do **BIN (2004)** (composição constante na fase gasosa e mistura completa) ao processo de ozonização estudado para uma cinética de reação de primeira e segunda ordem em relação à decomposição do ozônio na fase líquida.

Passo 6. Comparar as curvas obtidas da concentração de ozônio na fase líquida dos modelos do **BIN (2004)** com os dados experimentais realizados por **MOCHI (2010)**. Seguidamente calcular os desvios relativos entre os valores da concentração de ozônio na etapa estacionária, para selecionar que modelo prevê melhor o comportamento do processo.

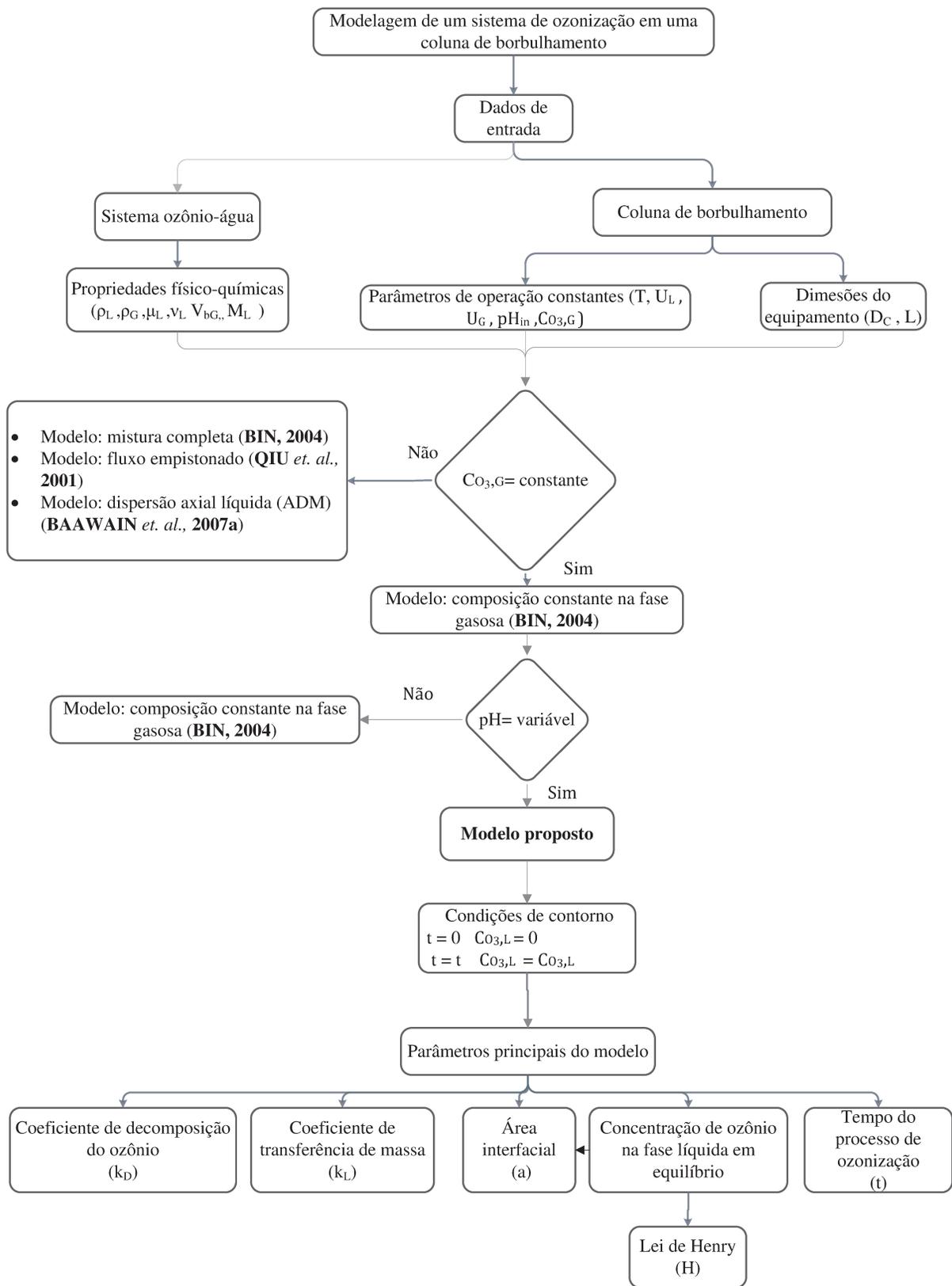
Passo 7. Propor um modelo que considere a variação do pH ao longo do tempo.

Passo 8. Desenvolver matematicamente o modelo proposto com a ajuda do *software* Matlab 7.0 aplicando o método numérico Runge – Kutta de 4^a ordem.

Passo 9. Comparar as curvas obtidas, que representam a distribuição da concentração de ozônio na fase líquida do modelo proposto com os dados experimentais obtidos por **MOCHI (2010)** e calcular os desvios relativos entre os valores da etapa estacionária.

Passo 10. Validar o modelo proposto utilizando-se as correlações selecionadas por **PACHECO (2012)**.

Desta forma, levando em consideração o procedimento e as hipóteses descritas, foi possível obter os resultados do modelo que determinaram a concentração de ozônio na fase líquida do processo de ozonização. O Fluxograma 3.1 apresenta a metodologia para a obtenção do modelo proposto.



Fluxograma 3.1 Metodologia para a obtenção do modelo proposto

O Fluxograma 3.1 apresenta na primeira etapa as propriedades físico-químicas do sistema ozônio-água, as condições de operação do processo de ozonização e o dimensionamento da coluna de borbulhamento. Na etapa a seguir, apresenta as condições principais que identificam o modelo proposto.

3.3.3 Desenvolvimento matemático dos modelos do BIN (2004)

As soluções analíticas dos modelos: composição constante de ozônio na fase gasosa e mistura completa foram apresentados por **BIN (2004)**.

3.3.3.1 Modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa

O modelo de composição constante de ozônio na fase gasosa assume desprezível a mudança da concentração de ozônio na fase gasosa ao longo do tempo do processo. A concentração de ozônio na fase gasosa na coluna é a mesma que a concentração do gás na entrada, ($C_{O_3,G} = \text{constante}$) em condições isotérmicas, isobáricas e pH constante. As equações (2.90) e (2.91) descrevem o modelo (**BIN, 2004, QIU et al., 2001**).

- Balanço de massa na fase líquida

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \phi (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.90)$$

$$\phi = \frac{U_G H^*}{(k_L a) L_A} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{(k_L a) L_A}{U_G H^*} \right] \right\} \quad (2.91)$$

A decomposição do ozônio na fase líquida é identificada no segundo termo da direita da equação (2.90).

Assumindo $m = 1$:

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \phi (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L} \quad (3.1)$$

O modelo foi desenvolvido com as condições inicial e final:

$$\begin{aligned} t = 0; & \quad C_{O_3,L} = C_{O_3,Lin} = 0 \\ t = t; & \quad C_{O_3,Lin} = C_{O_3,Lext} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Resolvendo a equação (3.1) com as condições inicial e final é obtida a equação a seguir:

$$C_{O_3,L} = \frac{C_{O_3,L}^*}{1+S \{1 - \exp[-(1+S)(k_L a)t]\}} \quad (3.3)$$

em que:

$$S = \frac{k_D}{(k_L a)} \quad (3.4)$$

Assumindo $m = 2$:

$$C_{O_3,L} = \frac{C_{O_3,L}^* [L_A (N-1) - (N+1)]}{2S (L_A + 1)} \quad (3.5)$$

em que:

$$N = \sqrt{1+4S} \quad (3.6)$$

$$L = \left(\frac{M+1}{M-1} \right) \exp[(k_L a)t]M \quad (3.7)$$

$$S = \frac{k_D C_{O_3,L}^*}{k_L a} \quad (3.8)$$

3.3.3.2 Modelo de mistura completa na coluna de borbulhamento

O modelo da mistura completa mostra variação da concentração de ozônio na fase gasosa em função do tempo (BIN, 2004, QIU *et al.*, 2001).

- Balanço de massa na fase gasosa

$$\frac{dC_{O_3,G}}{dt} = \left(\frac{U_G}{\varepsilon_G L_A} \right) (C_{O_3,G}^* - C_{O_3,G}) - a \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \right) N_{A0} \quad (3.9)$$

$$N_{A0} = k_L (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) \quad (3.10)$$

- Balanço de massa na fase líquida

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.93)$$

Os estudos realizados por BIN (2004) e QIU *et al.*, (2001) apresentaram solução analítica para as equações matemáticas que descrevem o modelo de mistura completa. O modelo foi desenvolvido com as seguintes condições inicial e final:

$$t = 0; \quad C_{O_3,G} = 0; \quad C_{O_3,L} = C_{O_3,Lin} = 0 \quad (3.11)$$

$$t = t; \quad C_{O_3,G} = C_{O_3,G}; \quad C_{O_3,Lin} = C_{O_3,Lext}$$

Assumindo $m=1$

$$C_{O_3,G} = C_{O_3,G}^* \left\{ b_3 + \left(\frac{1 + b_3 r_2}{r_1 - r_2} \right) \exp(r_1 \theta) + \left(\frac{1 + b_3 r_1}{r_2 - r_1} \right) \exp(r_2 \theta) \right\} \quad (3.12)$$

$$C_{O_3,L} = \frac{C_{O_3,G}}{H} \left\{ b_3 + \left(\frac{b_3 - 1}{a_1} \right) + \left[(1 + b_3 r_2) \left(\frac{1 + a_1 r_1}{a_1 (r_1 - r_2)} \right) \right] \exp(r_1 \theta) + \left[(1 + b_3 r_1) \left(\frac{1 + a_1 r_2}{a_1 (r_2 - r_1)} \right) \right] \exp(r_2 \theta) \right\} \quad (3.13)$$

em que:

$$\theta = \frac{t}{t_m} = \frac{U_G t}{\varepsilon_G L_A} \quad (3.14)$$

$$a_1 = t_m (k_L a) \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G H} \right), \quad a_2 = t_m (k_L a), \quad a_3 = t_m k_D \quad (3.15)$$

$$b_1=1+a_1+a_2+a_3, \quad b_2=a_2+a_1 a_3+a_3, \quad c_3=\frac{a_2+a_3}{b_2} \quad (3.16)$$

$$r_1=\frac{\left(-b_1+\sqrt{b_1^2-4b_2}\right)}{2}, \quad r_2=\frac{\left(-b_1-\sqrt{b_1^2-4b_2}\right)}{2} \quad (3.17)$$

A solução do modelo de mistura completa assumindo $m=2$ é muito complexa, precisa-se de uma solução numérica.

3.3.4 Seleção das correlações para o desenvolvimento matemático dos modelos

Os modelos matemáticos que determinam a concentração de ozônio na fase líquida em função do tempo precisam de 5 parâmetros importantes: decomposição do ozônio na fase líquida (k_D), coeficiente transferência de massa (k_L), área interfacial específica de contato (a), solubilidade de ozônio na interfase da fase gasosa e da fase líquida (lei de Henry) e o tempo de contato entre as duas fases (gás-líquido). Esses parâmetros são calculados por meio das correlações encontradas na literatura.

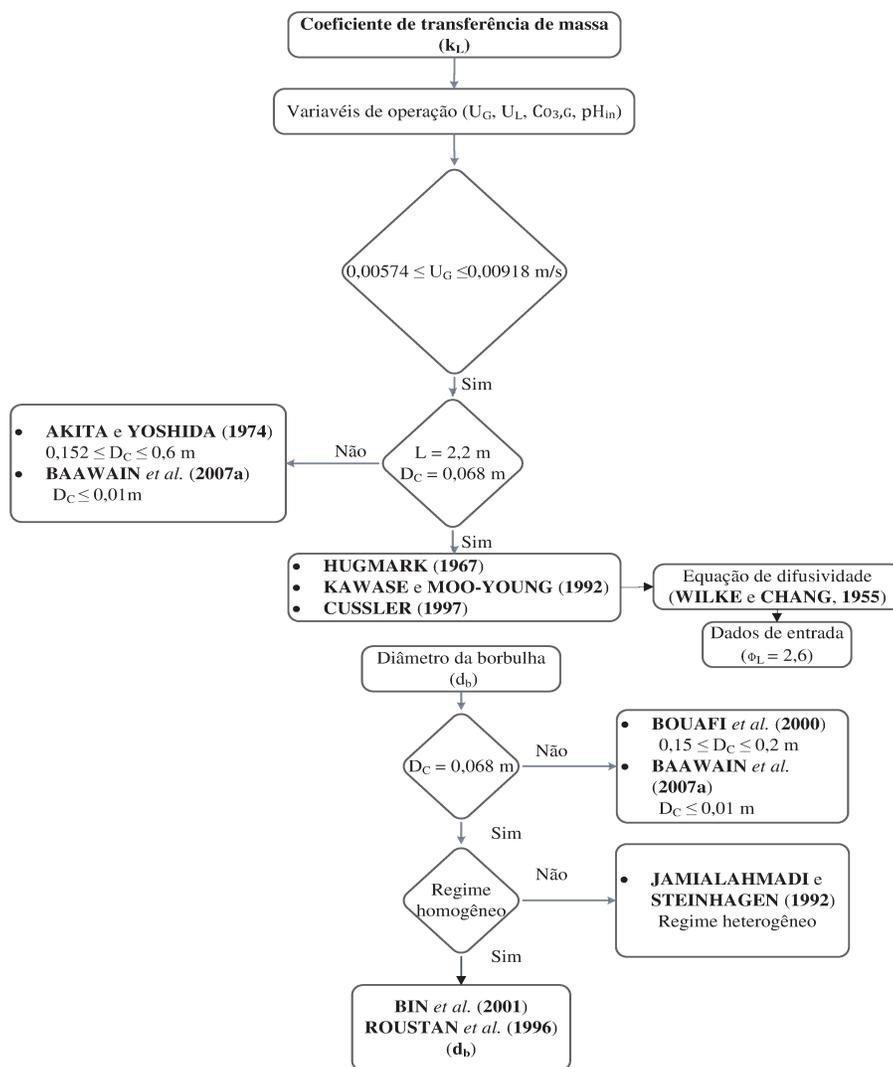
Os critérios de seleção das correlações para o cálculo dos parâmetros foram:

- Temperatura constante do sistema: 21°C.
- Faixa de operação do pH: $6,6 \leq \text{pH} \leq 9,25$.
- Primeira e segunda ordem de reação da decomposição de ozônio na fase líquida.
- Faixa de operação da velocidade superficial do gás: $0,00574 \leq U_G \leq 0,00918$ m/s.
- Diâmetro da coluna de borbulhamento: $D_C = 0,0068$ m.
- Altura da coluna de borbulhamento: $L = 2,02$ m.
- Regime de escoamento na coluna de borbulhamento: Homogêneo.

A seguir são apresentadas, as metodologias que foram utilizadas para a seleção das correlações que desenvolveram matematicamente o modelo proposto, fazendo-se uso de fluxogramas.

3.3.4.1 Correlações para o coeficiente de transferência de massa (k_L)

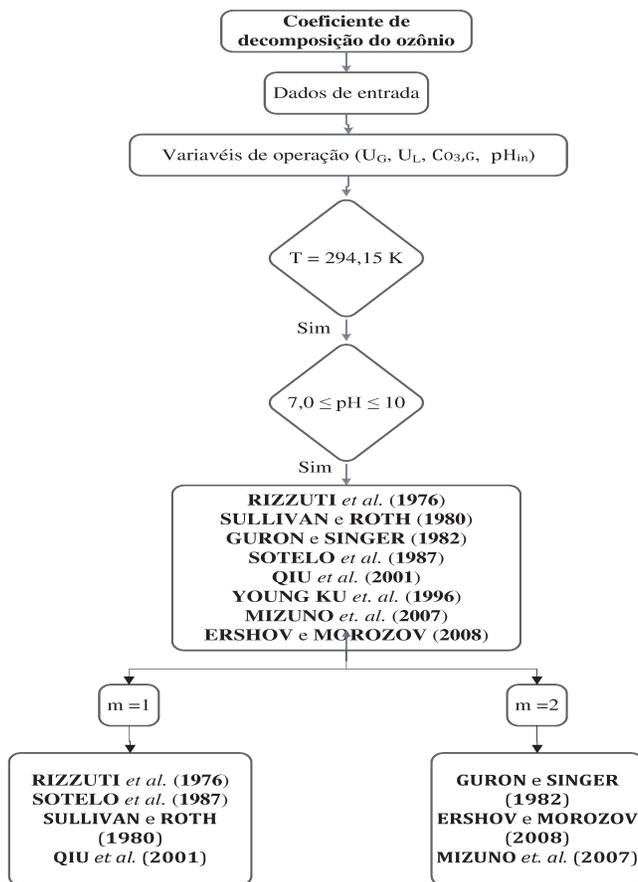
Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, precisa-se conhecer o diâmetro da bolha e a difusividade do ozônio na água. Em um sistema (ozônio-água) a correlação de Wilke e Chang (1955) é mais adequada para o cálculo da difusividade (CREMASCO, 2002). O Fluxograma 3.2 apresenta a metodologia para a seleção das correlações que determina o coeficiente de transferência de massa e o diâmetro da bolha segundo as hipóteses assumidas.



Fluxograma 3.2 Metodologia para a seleção da correlação do coeficiente de transferência de massa e do diâmetro da bolha

3.3.4.2 Correlações para o coeficiente de decomposição do ozônio no líquido (k_D)

O processo de decomposição do ozônio na fase gasosa é pequeno em comparação à decomposição do ozônio no líquido, por essa razão é desprezível. O Fluxograma 3.3 apresenta a metodologia para a escolha da correlação que determina o coeficiente de decomposição de ozônio na fase líquida segundo as hipóteses assumidas.

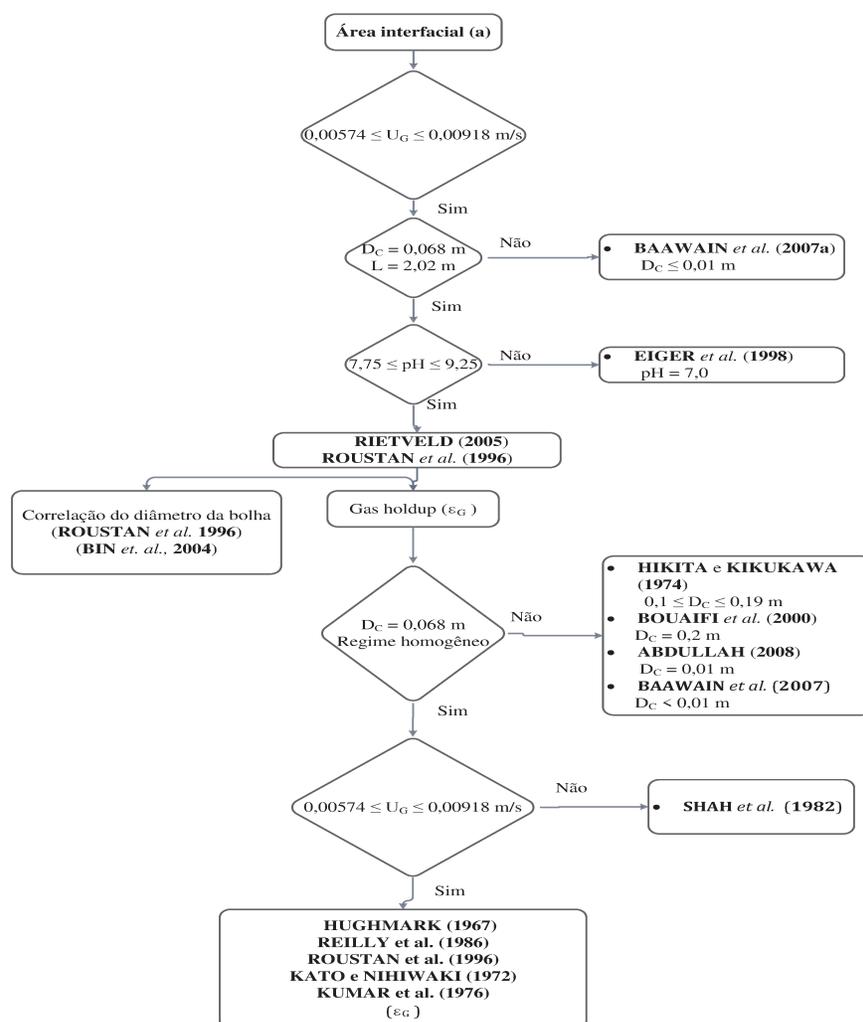


Fluxograma 3.3 Metodologia para a seleção das correlações do coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida

3.3.4.3 Correlações para a área interfacial específica (a)

A área interfacial específica gás-líquido representa a superfície de troca entre as duas fases em relação ao volume do reator (m^2/m^3). Para o cálculo da área interfacial específica, precisa-se do diâmetro da bolha (correlação escolhida no Fluxograma 3.2), o *holdup* do gás

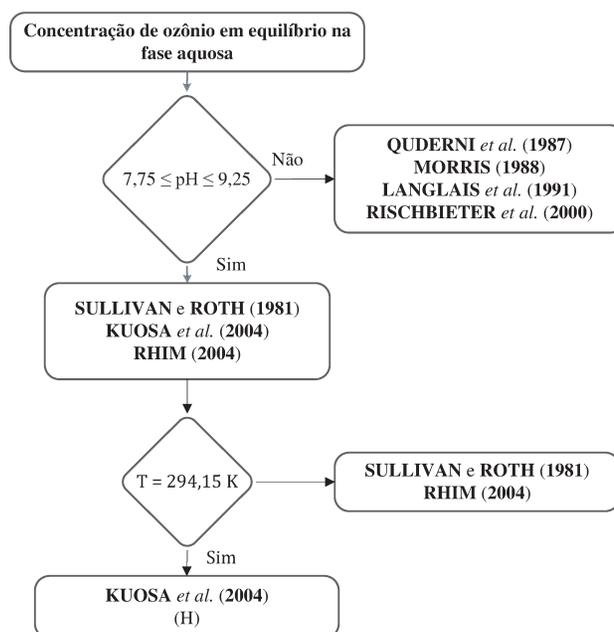
e o tipo de regime de escoamento que apresenta a coluna de borbulhamento. No processo de ozonização a velocidade superficial do gás foi menor a 0,05 m/s e o diâmetro da coluna 0,0068 m. Segundo a Figura 2.7 esses valores correspondem ao regime de escoamento homogêneo. O Fluxograma 3.4 apresenta a metodologia para a escolha da correlação que determina a área interfacial específica segundo as hipóteses assumidas.



Fluxograma 3.4 Metodologia para a seleção da correlação da área interfacial específica (a)

3.3.4.4 Correlações para a constante de Henry (H)

A solubilidade de na água é assumida pela lei de Henry. O Fluxograma 3.5 apresenta a metodologia para a escolha da correlação que determina a constante de Henry.



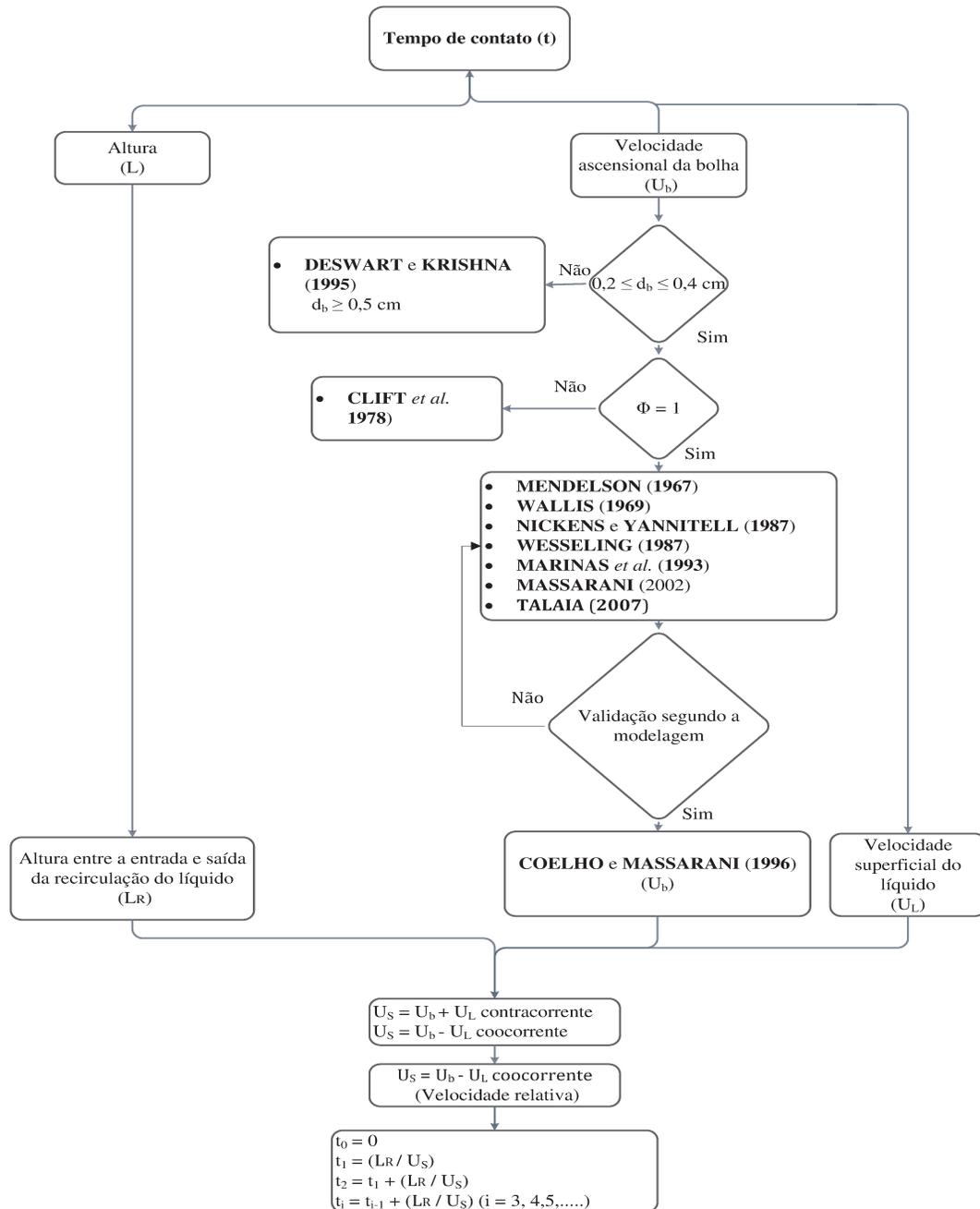
Fluxograma 3.5 Metodologia para o cálculo da constante da lei de Henry

3.3.4.5 Tempo de contato no processo de ozonização (t)

O tempo de contato entre o ozônio-água na coluna de borbulhamento foi calculado por meio da razão altura de contato entre as duas fases e velocidade relativa (L_R / U_s). A velocidade relativa corresponde à soma ou à diferença entre a velocidade do líquido e a velocidade ascensional da bolha na coluna, segundo a direção de escoamento entre as fases (gás-líquido). Se o processo opera em contracorrente, (direção do fluxo do líquido oposta à direção do fluxo do gás), as duas velocidades são somadas ($U_s = U_b + U_L$) e se opera em cocorrente (direção no mesmo sentido dos fluxos, líquido e gasoso), as duas velocidades são subtraídas ($U_s = U_b - U_L$). A direção de escoamento entre as duas fases que apresentou a coluna de borbulhamento no processo de ozonização correspondeu ao contato cocorrente. O Fluxograma 3.6 apresenta a metodologia para a escolha da correlação que calcula a velocidade ascensional da bolha e o tempo de contato entre o ozônio e a água segundo o procedimento estabelecido:

- Tempo inicial: considerou-se igual a zero.

- Tempo 1 : altura entre os pontos de saída e entrada da recirculação do líquido na coluna de borbulhamento ($L_R = 133$ cm), local onde teve contato o ozônio e a fase líquida (água) no processo.
- Tempo i: igual ao tempo anterior mais o tempo calculado com a altura entre os pontos de saída e entrada da recirculação do líquido na coluna de borbulhamento.



Fluxograma 3.6 Metodologia para o cálculo do tempo de contato

Capítulo 4

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados do modelo proposto para o processo de ozonização encontrado em **MOCHI (2010)**, fazendo uso do *software* Matlab 7.0 com a ajuda do método numérico Runge-Kutta de 4ª ordem. Os resultados são apresentados em duas partes: na primeira parte seleciona-se entre os modelos do **BIN (2004)** (composição constante na fase gasosa e mistura completa) o modelo que apresente o menor desvio relativo em relação aos dados experimentais na etapa estacionária, na segunda, propõe-se um modelo que considere a diminuição da concentração de íons hidroxila na água ao longo do tempo, para ser introduzida ao modelo selecionado e avaliar seu comportamento frente aos dados experimentais. As duas partes se diferem quanto ao pH da solução: na primeira parte o pH considera-se constante, enquanto na segunda, o pH apresenta um decaimento próximo a neutro ao longo do tempo.

Os modelos matemáticos do **BIN (2004)** apresentam uma cinética de reação de primeira ou de segunda ordem em relação à decomposição de ozônio na água, de igual forma o modelo proposto para a variação da concentração de íons hidroxila na água em função do tempo. Segundo os desvios relativos calculados entre o modelo e os dados experimentais se seleciona que ordem de reação é a mais adequada para o processo de ozonização estudado.

4.1 Obtenções das propriedades físico-químicas do processo de ozonização

4.1.1 Propriedades físico-químicas da mistura gasosa (oxigênio-ozônio)

As informações necessárias para o cálculo das propriedades físico-químicas da fase gasosa (oxigênio-ozônio) são apresentadas na Tabela 4.1

Tabela 4.1 Propriedades físico-químicas do ozônio e do oxigênio (MOCHI, 2010, POLING *et al.*, 2000)

M_{O_3} (g/mol)	y_{O_3}	M_{O_2} (g/mol)	y_{O_2}	R (cm ³ atm/gmol.K)	T (K)
47,998	0,1	15,999	0,9	82,05	294,15

O cálculo da concentração mássica da mistura gasosa (oxigênio-ozônio) foi encontrado utilizando a equação a seguir:

$$\rho_G = \frac{y_{O_3} M_{O_3}}{RT} + \frac{(1-y_{O_3}) M_{O_2}}{RT} \quad (4.1)$$

Em que, M_{O_2} , representa a massa molar do oxigênio; M_{O_3} , massa molar do ozônio; y_{O_2} , fração molar do oxigênio na fase gasosa; R , constante universal dos gases; T , temperatura; ρ_G , concentração mássica do gás g/cm³, y_{O_3} , fração molar do ozônio na fase gasosa. A composição molar da fase gasosa foi de 90% de oxigênio e 10% do ozônio (MOCHI, 2010).

4.1.2 Propriedades físico-químicas da fase líquida (água destilada)

As propriedades físico-químicas da água, foram calculadas fazendo-se uso das correlações encontradas no livro de POLING *et al.* (2000):

- Concentração mássica do líquido

$$\rho_L = 62,7538 - 3,5347 \times 10^{-3} T - 4,8193 \times 10^{-5} T^2 \quad (4.2)$$

em que, T , é a temperatura em °F; ρ_L , é a concentração mássica da água em lb/ft³

- Viscosidade dinâmica da água

$$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (4.3)$$

em que, $A = -24,71$; $B = 4209$; $C = 0,04527$; $D = -3,376 \times 10^{-5}$; T , temperatura em K; μ_L , viscosidade dinâmica em cP.

- Viscosidade cinemática da água

$$v_L = \frac{\mu_L}{\rho_L} \quad (4.4)$$

Os resultados das equações anteriores são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Propriedades físico-químicas do sistema ozônio-água (**POLING et al., 2000, CREMASCO, 2002**)

ρ_G (kg/m ³)	V_b (cm ³ /gmol)	ρ_L (kg/m ³)	σ_L (mN/m)	μ_L (kg /m.s)	v_L (m ² /s)
1,359	88,9	997,8	0,07274	$9,94 \times 10^{-4}$	$9,96 \times 10^{-7}$

4.2 Valores experimentais do coeficiente volumétrico de transferência de massa e do coeficiente de decomposição do ozônio na água encontrados em MOCHI (2010)

Os valores experimentais do coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$) e do coeficiente de decomposição do ozônio na água (k_D) foram encontrados aplicando a metodologia de **SULLIVAN e ROTH (1981)** aos dados experimentais de **MOCHI (2010)**. Segundo **SULLIVAN e ROTH (1981)** os valores de ($k_L a + k_D$) de um processo de ozonização são obtidos a partir do balanço de massa da fase líquida da equação (2.93).

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a)(C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^m \quad (2.93)$$

Integrando a equação (2.90) para $m=1$, resulta em:

$$C_{O_3,L} = C_{O_3,L}^* \{1 - \exp[-(k_L a + k_D)t]\} \quad (4.5)$$

em que, $C_{O_3,L}^* = C_{O_3,L}^*$, é a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida no regime estacionário.

Resolvendo a equação (4.5), se obtém a equação (4.6).

$$\ln\left(\frac{C_{O_3,es} - C_{O_3,L}}{C_{O_3,es}}\right) = -(k_L a + k_D)t \quad (4.6)$$

Conhecendo-se a distribuição experimental da concentração de ozônio na fase líquida, constrói-se um gráfico na forma $\ln\left(\frac{C_{O_3,L} - C_{O_3,es}}{C_{O_3,es}}\right)$ vs t, cujo coeficiente angular da reta obtida resulta $(k_L a + k_D)$. A Tabela 4.3 mostra os valores obtidos experimentalmente de $(k_L a + k_D)$ para os 25 ensaios realizados no estudo de **MOCHI (2010)**.

Tabela 4.3 Valores experimentais de $(k_L a + k_D)$

Experimentos	$(k_L a + k_D)$ (s ⁻¹)
1	0,0019
2	0,0028
3	0,0047
4	0,0083
5	0,0020
6	0,0066
7	0,0047
8	0,0045
9	0,0018
10	0,0024
11	0,0037
12	0,0069
13	0,0034
14	0,0028
15	0,0043
16	0,0080
17	0,0009
18	0,0064
19	0,0023
20	0,0003
21	0,0052
22	0,0019
23	0,0032
24	0,0046
25	0,0038

4.3 Valores do coeficiente volumétrico de transferência de massa por meio das correlações da Literatura para os experimentos realizados por MOCHI (2010)

A Tabela 4.4 apresenta diferentes correlações que foram selecionadas no Capítulo 3 para o cálculo dos parâmetros do modelo.

Tabela 4.4 Correlações selecionadas para o cálculo dos parâmetros do modelo

Parâmetro	Correlação	Autor	Eq.
Coeficiente de transferência de massa (k_L)	$k_L = D_{G1}/d_b * \left\{ 2 + 0,0187 \left[Re^{0,48} Sc^{0,34} (d_b g^{0,33} / D_{GL}^{0,66})^{0,072} \right]^{1,61} \right\}$	HUGHMARK (1967)	(2.35)
	$Re = \frac{U_b d_b \rho_L}{\mu_L}$ $Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{GL}}$	KAWASE e MOO-YOUNG (1992)	(2.43)
	$k_L = 0,975 D_{GL}^{1/2} g^{1/4} d_b^{-1/4}$	CUSSLER (1997)	(2.44)
Diâmetro da bolha (d_b)	$d_b = 0,00215 (\rho_L g U_G)^{0,16}$	BIN et al. (2001)	(2.8)
	$d_b = 5,4285 (U_G)^{0,0751}$	ROUSTAN et al. (1996)	(2.6)
Difusividade do ozônio na água (D_{GL})	$\frac{D_{GL} \mu_L}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (2,6 M_L)^{1/2}}{V_{bG}^{0,6}}$	WILKI e CHANG (1955)	(2.38)
Solubilidade (H)	$H = 3,114 \left(\frac{pH}{7,0} \right)^{0,0297}$	KUOSA et al. (2004)	(2.78)
Area interfacial específica (a)	$a = 6 \varepsilon_G / d_b (1 - \varepsilon_G)$	ROUSTAN et al. (1996)	(2.60)
	$a = 6 \varepsilon_G / d_b$	RIETVELD (2005)	(2.62)
Velocidade ascensional da bolha (U_b)	$Re = \left[\left(\frac{C_D Re^2}{24} \right)^{-0,95} + \left(\frac{C_D Re^2}{0,43} \right)^{-0,95/2} \right]^{-1/0,95}$ $U_b = \frac{Re * v_L}{d_b}$; $C_D Re^2 = \frac{4 (1 - \rho_G / \rho_L) (g d_b^3)}{v_L}$	COELHO e MASSARANI (1996)	(2.22)

Tabela 4.4 Correlações selecionadas para o cálculo dos parâmetros do modelo (continuação)

Parâmetro	Correlação	Autor	Eq.
Coeficiente de decomposição do ozônio para uma reação de 1ª ordem (m=1) (k_D)	$k_D=1500[\text{OH}^-]$	RIZZUTI et al. (1976)	(2.64)
	$k_D=9,811 \cdot 10^7 [\text{OH}^-]^{0,123} \exp(-5606/T)$	SULLIVAN e ROTH (1980)	(2.65)
	$k_D=3,26 \times 10^5 \exp(-4964/T)[\text{O}_3] + 5,69 \times 10^{18} \exp(-10130/T)[\text{OH}^-]^{1/2}[\text{O}_3]^{3/2}$	SOTELO et al. (1987)	(2.67)
	$k_D=20[\text{OH}^-]^{1/2}+900[\text{OH}^-]$	QIU et al. (2001)	(2.68)
Coeficiente de decomposição do ozônio para uma reação de 2ª ordem (m=2) (k_D)	$k_D=463,4 \times 10^3 [\text{OH}^-]^{0,55}$	GUROL e SINGER (1982)	(2.66)
	$k_D=37,4[\text{OH}^-]^{0,73}$	MIZUNO et al. (2007)	(2.69)
	$k_D=0,4583[\text{OH}^-]^{0,52}$	ERSHOV e MOROZOV (2008)	(2.70)
Holdup do gás (ϵ_G)	$\epsilon_G = \left[\frac{1}{2 + (0,35/U_G)(\rho_L \sigma_L / 72)^{1/3}} \right]$	HUGHMARK (1967)	(2.20)
	$\epsilon_G = 2,51 U_G / [0,78 + \beta U_G^{0,8} (1 - e^{-\gamma})]$ $\beta = 1 - 2,548 D_C^{1,8} \quad \gamma = 717 U_G^{1,8} / \beta$	KATO e NISHIWAKI (1972)	(2.21)
	$\epsilon_G = 0,728 U - 0,485 U^2 + 0,0975 U^3$ $U = U_G \{ \rho_L^2 / [\sigma_L (\rho_L - \rho_G) g] \}^{1/4}$	KUMAR et al. (1976)	(2.24)
	$\epsilon_G = 0,009 + 296 U_G^{0,44} \rho_L^{-0,98} \sigma_L^{-0,16} \rho_G^{0,19}$	REILLY et al. (1986)	(2.27)

Pode-se observar na Tabela 4.4 que existe mais de uma correlação encontrada na Literatura para o cálculo dos parâmetros que precisa o modelo: coeficiente de transferência de massa, diâmetro da bolha, área interfacial específica, *holdup* do gás e coeficiente de decomposição do ozônio na fase líquida para m=1 e m=2. Para selecionar o conjunto de correlações mais apropriado da Tabela 4.4, calcula-se o ($k_{La} + k_D$) com todas as possíveis combinações para os experimentos de **MOCHI (2010)**. Os resultados do ($k_{La} + k_D$) encontrados se comparam com os valores de ($k_{La} + k_D$) apresentados na Tabela 4.3, os quais

foram encontrados experimentalmente aplicando a metodologia de **SULLIVAN e ROTH (1981)**. O objetivo é achar um conjunto de correlações, cujo resultado, mais se aproximasse aos dados experimentais de **MOCHI (2010)**. A combinação das correlações selecionadas da Tabela 4.4 que apresentaram menor desvio relativo em relação aos valores experimentais são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Correlações selecionadas para a modelagem do processo de ozonização

Parâmetros	Autor	Correlação	Eq.
Solubilidade	KUOSA et al. (2004)	$H=3,114 \left(\frac{pH}{7,0}\right)^{0,0297}$	(2.78)
Coefficiente de transferência de massa	KAWASE e MOO-YOUNG (1992)	$k_L=0,975 D_{GL}^{1/2} g^{1/4} d_b^{-1/4}$	(2.48)
Difusividade do ozônio na água	WILKE e CHANG (1955)	$\frac{D_{GL}\mu_L}{T} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (2,6M_L)^{1/2}}{V_{bG}^{0,6}}$	(2.38)
Área interfacial específica	RIETVELD (2005)	$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_b}$	(2.62)
Coefficiente de decomposição do ozônio para (m=1)	SULLIVAN e ROTH (1980)	$k_D = \{9,811 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0,123} \exp(-5606/T)\} / 60$	(2.64)
Coefficiente de decomposição do ozônio para (m=2)	ERSHOV e MOROZOV (2008)	$k_D = 0,4583 [\text{OH}^-]^{0,52}$	(2.69)
Holdup do gás	HUGHMARK (1967)	$\varepsilon_G = \left[\frac{1}{2 + (0,35/U_G)(\rho_L \sigma_L / 72)^{1/3}} \right]$	(2.25)
Diâmetro da bolha	BIN et al. (2004)	$d_b = 0,00215 (\rho_L g U_G)^{0,16}$	(2.8)
Velocidade ascensional da bolha	COELHO e MASSARANI (1996)	$Re = \left[\left(\frac{C_D Re^2}{24} \right)^{-0,95} + \left(\frac{C_D Re^2}{0,43} \right)^{-0,95/2} \right]^{-1/0,95}$ $U_b = \frac{Re \cdot \nu_L}{d_b}; C_D Re^2 = \frac{4(1-\rho_G/\rho_L)(gd_b^3)}{3\nu_L}$	(2.22)

A Tabela 4.6 apresenta os desvios relativos percentuais (D.R) entre os valores de $(k_{La} + k_D)$ calculados pelas correlações da Tabela 4.5 para $m=1$ e 2 e os valores experimentais.

Tabela 4.6 Desvios relativos entre os valores de $k_{La} + k_D$ (Literatura e experimentais)

Ensaio	$(k_{La} + k_D)$ Experimentais	$(k_{La} + k_D)$ Literatura		D.R. (%)	
		m=1	m=2	m=1	m=2
1	0,0019	0,0058	0,0053	67,20	64,14
2	0,0028	0,0058	0,0053	51,67	47,15
3	0,0047	0,0073	0,0068	35,30	30,57
4	0,0083	0,0073	0,0068	14,26	22,61
5	0,0020	0,0062	0,0066	67,70	69,67
6	0,0066	0,0062	0,0066	6,59	0,10
7	0,0047	0,0077	0,0081	38,66	41,72
8	0,0045	0,0077	0,0081	41,27	44,20
9	0,0018	0,0058	0,0053	68,93	66,03
10	0,0024	0,0058	0,0053	58,57	54,70
11	0,0037	0,0073	0,0068	49,07	45,34
12	0,0069	0,0073	0,0068	5,01	1,93
13	0,0034	0,0062	0,0066	45,09	48,44
14	0,0028	0,0062	0,0066	54,78	57,53
15	0,0043	0,0077	0,0081	43,88	46,68
16	0,0080	0,0077	0,0081	4,40	0,80
17	0,0009	0,0067	0,0064	86,61	85,99
18	0,0064	0,0067	0,0064	4,78	0,36
19	0,0023	0,0052	0,0049	55,54	52,82
20	0,0003	0,0081	0,0078	96,31	96,17
21	0,0052	0,0064	0,0059	18,74	11,80
22	0,0019	0,0072	0,0096	73,66	80,21
23	0,0032	0,0067	0,0064	52,39	50,18
24	0,0046	0,0067	0,0064	31,56	28,38
25	0,0038	0,0067	0,0064	43,46	40,84
Média				44,62	43,53

Comparando as médias dos desvios relativos para $m=1$ e $m=2$, observa-se que os valores de $(k_{La} + k_D)$ obtidos por meio das correlações da Tabela 4.5 com uma cinética de reação de 2ª ordem na decomposição do ozônio na fase líquida apresenta maior aproximação aos valores experimentais de $(k_{La} + k_D)$. Os altos desvios relativos apresentados na Tabela 4.6 entre os valores calculados na literatura em relação aos encontrados nos dados experimentais foram causados pelas flutuações que apresentaram os dados experimentais de **MOCHI (2010)**, dificultando assim a construção da curva lineal para encontrar o coeficiente de angular da reta que representa o $(k_{La} + k_D)$.

4.4 Modelagem para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento

A modelagem foi realizada fazendo-se uso dos modelos do **BIN (2004)** (composição constante na fase gasosa e mistura completa), aplicados ao processo de ozonização, segundo as condições operacionais dos ensaios apresentados na Tabela 3.1, com uma cinética de reação de 2ª ordem na decomposição do ozônio na fase líquida. Os resultados preliminares dos modelos mostraram altos desvios relativos nos experimentos 1, 5, 9, 13, 17, e 19, quando foram comparados seus valores da concentração de saturação de ozônio na fase líquida (etapa estacionária) com os dados experimentais de **MOCHI (2010)**. A causa principal desses altos desvios foi por causa do baixo fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada do gás na coluna de borbulhamento ($J_{O_3}^C$) que apresentaram esses ensaios. O parâmetro $J_{O_3}^C$, é o resultado do produto dos parâmetros: vazão da mistura gasosa (F_G) e concentração de ozônio na fase gasosa ($C_{O_3,G}$), mostrado na equação (4.7).

$$J_{O_3}^C = C_{O_3,G} F_G \quad (4.7)$$

Outros resultados preliminares mostraram grandes desvios percentuais foram os dados obtidos do experimento 22. A modelagem desse experimento apresentou um valor distante ao valor experimental devido a seu alto valor de pH inicial da solução. A Tabela 4.7 apresenta os desvios relativos percentuais entre os valores da concentração de ozônio de saturação na fase líquida (etapa estacionária) dos ensaios 1, 5, 9, 13, 17, 19 e 22. em relação aos dados experimentais de **MOCHI (2010)**.

Tabela 4.7 Desvios relativos entre os resultados do modelo e os dados experimentais para os experimentos 1, 5, 9, 13, 17, 19 e 22

Experimento	$J_{O_3}^C$ (mg/s)	pH_{in} (--)	$C_{O_3,L (m=1)}$ (mg/L)	$C_{O_3,L (m=2)}$ (mg/L)	$C_{O_3,L (Ex)}$ (mg/L)	DR (%) (m=2)
1	0,44	7,75	4,98	5,12	1,34	73,83
5	0,44	9,25	4,36	3,12	1,09	65,06
9	0,44	7,75	4,98	5,12	1,26	75,39
13	0,44	9,25	4,36	3,11	1,18	62,06
17	0,45	8,50	4,18	3,83	0,47	87,73
19	0,40	8,50	5,05	4,31	2,43	43,62
22	0,60	10,0	4,85	2,55	7,07	177,25

Observa-se na Tabela 4.7 que os experimentos que foram modelados com um pH inicial da solução igual a 10 e valores entre 0,40 e 0,45 mg/s de fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada do gás na coluna, apresentaram desvios relativos acima de 50% . Esses ensaios não foram considerados na presente Dissertação por causa de suas condições operacionais, as quais se situam fora da faixa de operação dos modelos apresentados neste trabalho.

4.4.1 Modelagem para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento utilizando os modelos do BIN (2004)

A modelagem foi realizada fazendo-se uso dos modelos do **BIN (2004)** (composição constante na fase gasosa e mistura completa) para um pH constante na solução. A Tabela 4.8 apresenta os ensaios modelados correspondentes aos realizados por **MOCHI (2010)**, a exceção dos ensaios apresentados na Tabela 4.7 (devido a suas condições operacionais, as quais se situam fora dos limites de aplicação dos modelos). Os modelos foram desenvolvidos matematicamente por meio das correlações apresentadas na Tabela 4.5 com

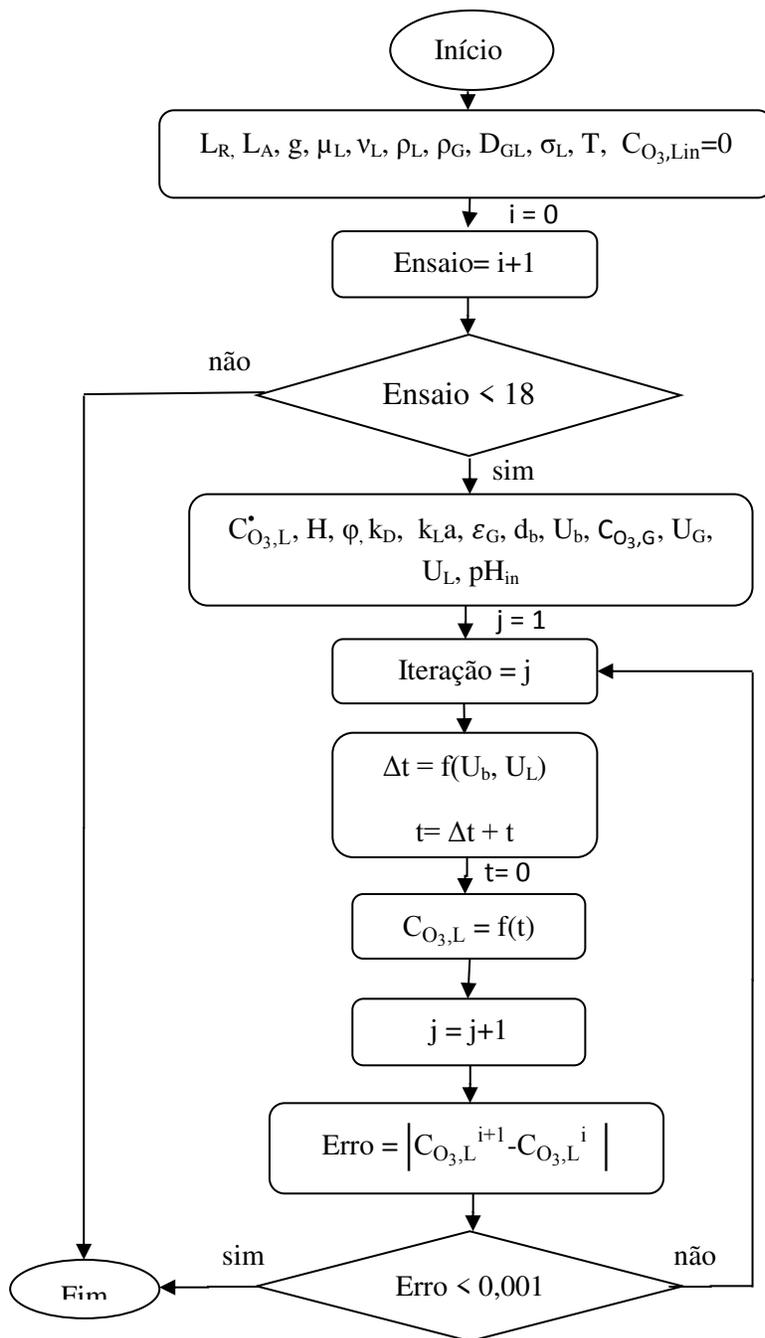
uma cinética de reação de segunda ordem ($m=2$) em relação à decomposição do ozônio na fase líquida (água destilada).

Tabela 4.8 Ensaios modelados para a presente Dissertação

Ensaios	$J_{O_3}^C$ (mg/s)	U_L (m/s)	pH_{in}	$[OH^-]_{in}$ (mol/L)	pH_f	$[OH^-]_f$ (mol/L)
	0,56	0,0024	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	7,18	$1,51 \times 10^{-7}$
3	0,61	0,0024	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	6,89	$7,76 \times 10^{-8}$
4	0,79	0,0024	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	6,60	$3,98 \times 10^{-8}$
6	0,56	0,0024	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	7,00	$1,00 \times 10^{-7}$
7	0,61	0,0024	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	6,90	$7,94 \times 10^{-8}$
8	0,79	0,0024	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	6,70	$5,01 \times 10^{-8}$
10	0,56	0,0049	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	7,16	$1,45 \times 10^{-7}$
11	0,61	0,0049	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	6,92	$8,32 \times 10^{-8}$
12	0,79	0,0049	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	6,73	$5,37 \times 10^{-8}$
14	0,56	0,0049	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	7,16	$1,45 \times 10^{-7}$
15	0,61	0,0049	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	7,04	$1,10 \times 10^{-7}$
16	0,79	0,0049	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	6,75	$5,62 \times 10^{-8}$
18	0,75	0,0036	8,50	$3,16 \times 10^{-6}$	6,65	$4,47 \times 10^{-8}$
20	0,80	0,0036	8,50	$3,16 \times 10^{-6}$	6,73	$5,37 \times 10^{-8}$
21	0,60	0,0036	7,00	$1,00 \times 10^{-7}$	6,78	$6,03 \times 10^{-8}$
23	0,60	0,0012	8,50	$3,16 \times 10^{-6}$	6,79	$6,17 \times 10^{-8}$
24	0,60	0,0036	8,50	$3,16 \times 10^{-6}$	6,78	$6,03 \times 10^{-8}$
25	0,60	0,0036	8,50	$3,16 \times 10^{-6}$	6,79	$6,17 \times 10^{-8}$

4.4.1.1 Modelo do BIN (2004) de composição constante na fase gasosa e pH constante

A solução do modelo foi obtida fazendo uso do algoritmo mostrado no Fluxograma 4.1, no *software* de Matlab 7.0 aplicando o método numérico de Rung-Kutta de 4ª ordem.



Fluxograma 4.1 Algoritmo utilizado para a modelagem do processo de ozonização fazendo-se uso do modelo de composição constante na fase gasosa do **BIN (2004)**

O modelo do **BIN (2004)** de composição constante na fase gasosa e pH constante na solução, foi calculado pelas equações (4.8) e (2.91).

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \varphi (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^2 \quad (4.8)$$

$$\varphi = \frac{U_G H^*}{(k_L a) L_A} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{(k_L a) L_A}{U_G H^*} \right] \right\} \quad (2.91)$$

As condições inicial e final para o desenvolvimento do modelo foram:

$$t=0; \quad C_{O_3,Lin} = 0 \quad (3.2)$$

$$t=t; \quad C_{O_3,Lin} = C_{O_3,Lexit}$$

Para a cinética de reação de segunda ordem ($m=2$) utilizou-se a correlação (2.70) de **ERSHOV e MOROZOV (2008)**. Os resultados obtidos do modelo aplicado aos ensaios da Tabela 4.8 fazendo-se uso das correlações da Tabela 4.5 são apresentados nas Figuras 4.1-4.18.

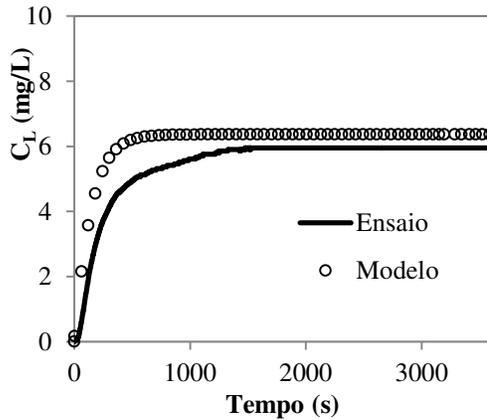


Figura 4.1 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

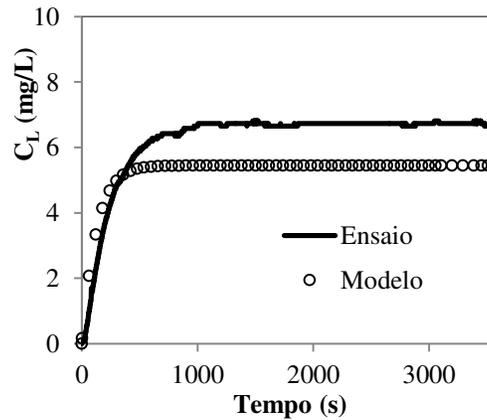


Figura 4.2 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

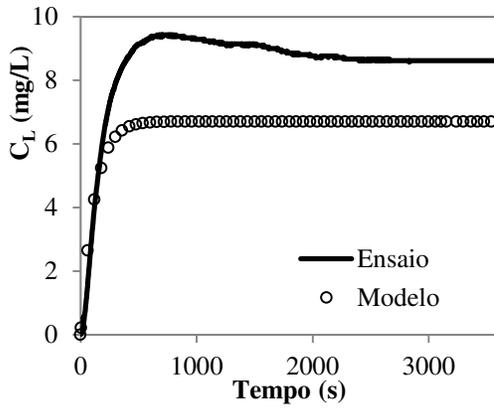


Figura 4.3 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

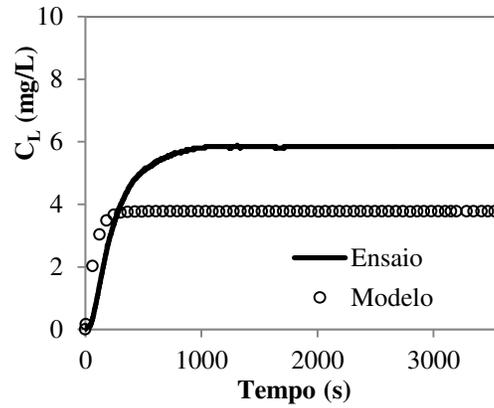


Figura 4.4 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

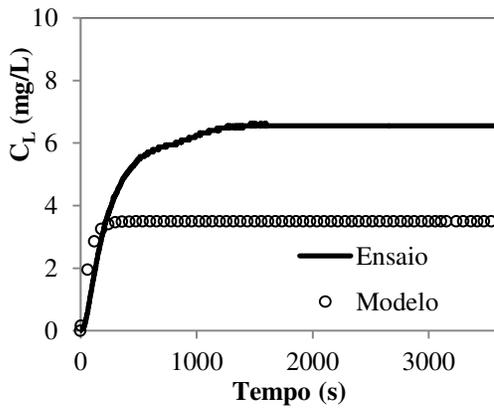


Figura 4.5 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

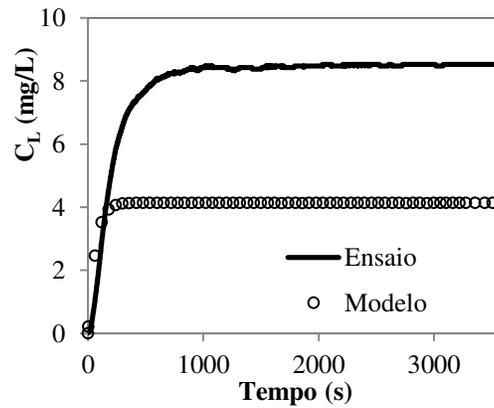


Figura 4.6 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

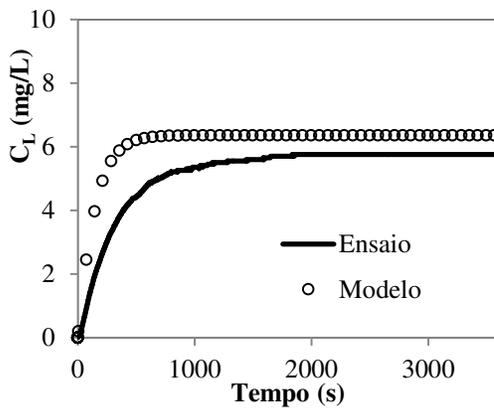


Figura 4.7 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

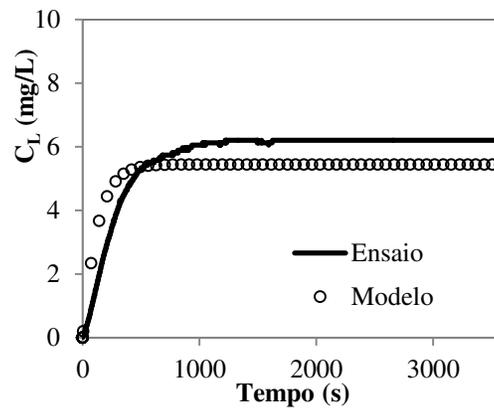


Figura 4.8 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

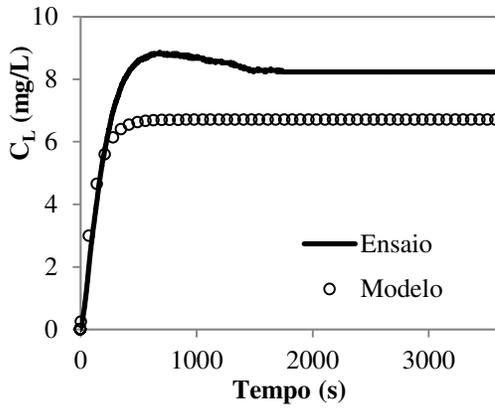


Figura 4.9 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

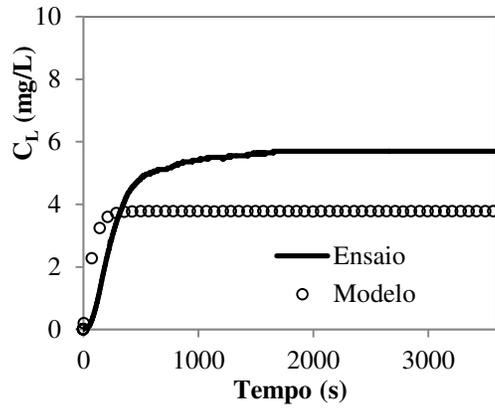


Figura 4.10 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

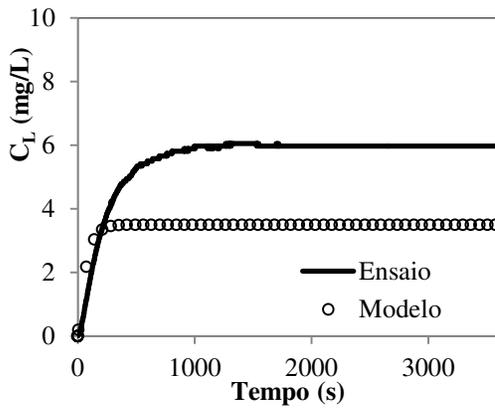


Figura 4.11 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

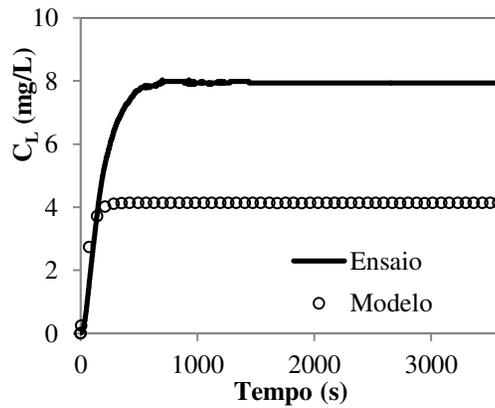


Figura 4.12 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

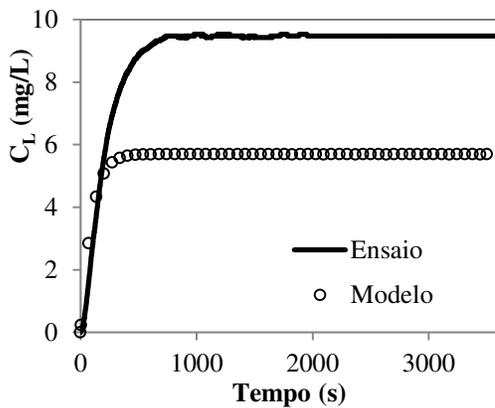


Figura 4.13 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

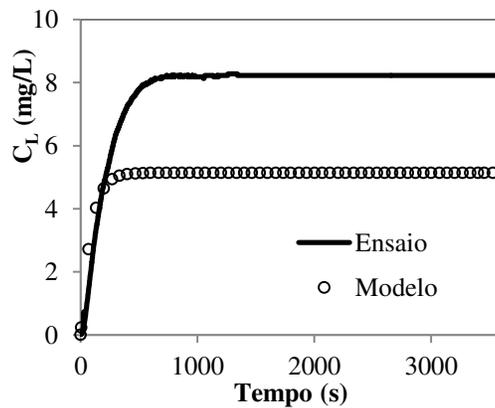


Figura 4.14 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

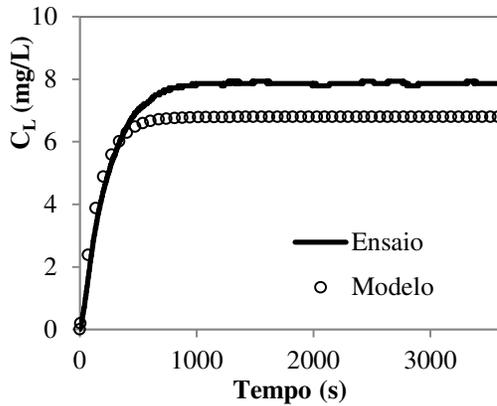


Figura 4.15 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 7,0$

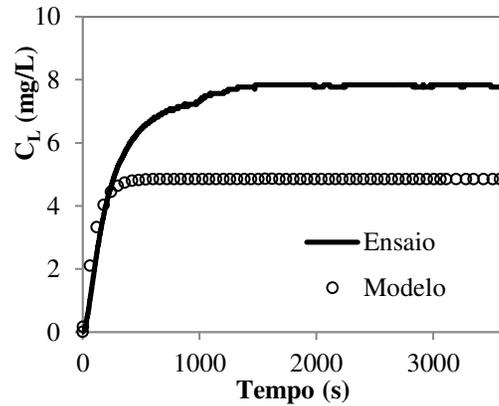


Figura 4.16 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0012$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

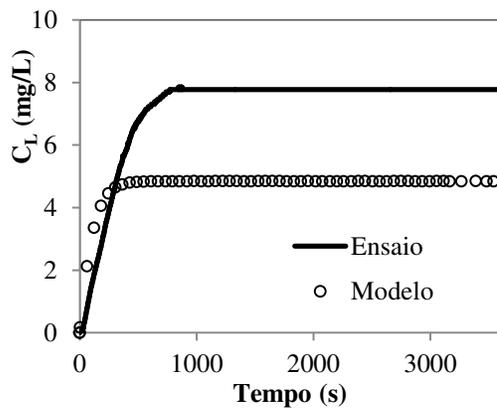


Figura 4.17 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0062$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

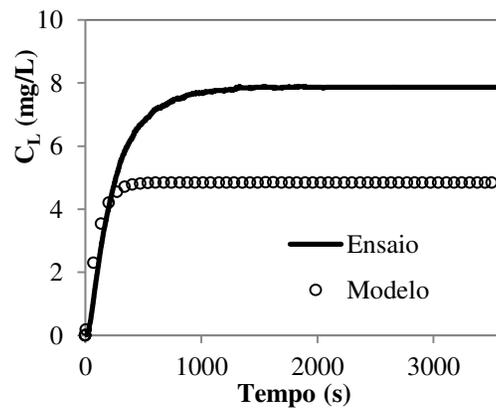


Figura 4.18 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 4.1-4.18 obtidos pelo modelo do **BIN (2004)** em relação aos dados experimentais, observa-se que o modelo apresenta valores distantes aos reais (experimentais). Essas diferenças são calculadas com o desvio relativo (equação 4.9), utilizando os valores onde alcança a saturação (etapa estacionária).

$$D.R. = \left| \frac{C_{O_3,L} - C_{O_3,L(Ex)}}{C_{O_3,L}} \right| * 100\% \quad (4.9)$$

Em que, $C_{O_3,L}$, representa a concentração de ozônio na saturação da fase líquida no regime estacionário calculado pelo modelo do **BIN (2004)**, $C_{O_3,L(Ex)}$, a concentração de

ozônio na fase líquida no regime estacionário obtido experimentalmente por **MOCHI (2010)**. O desvio relativo calculado para cada experimento é apresentado na Tabela 4.9.

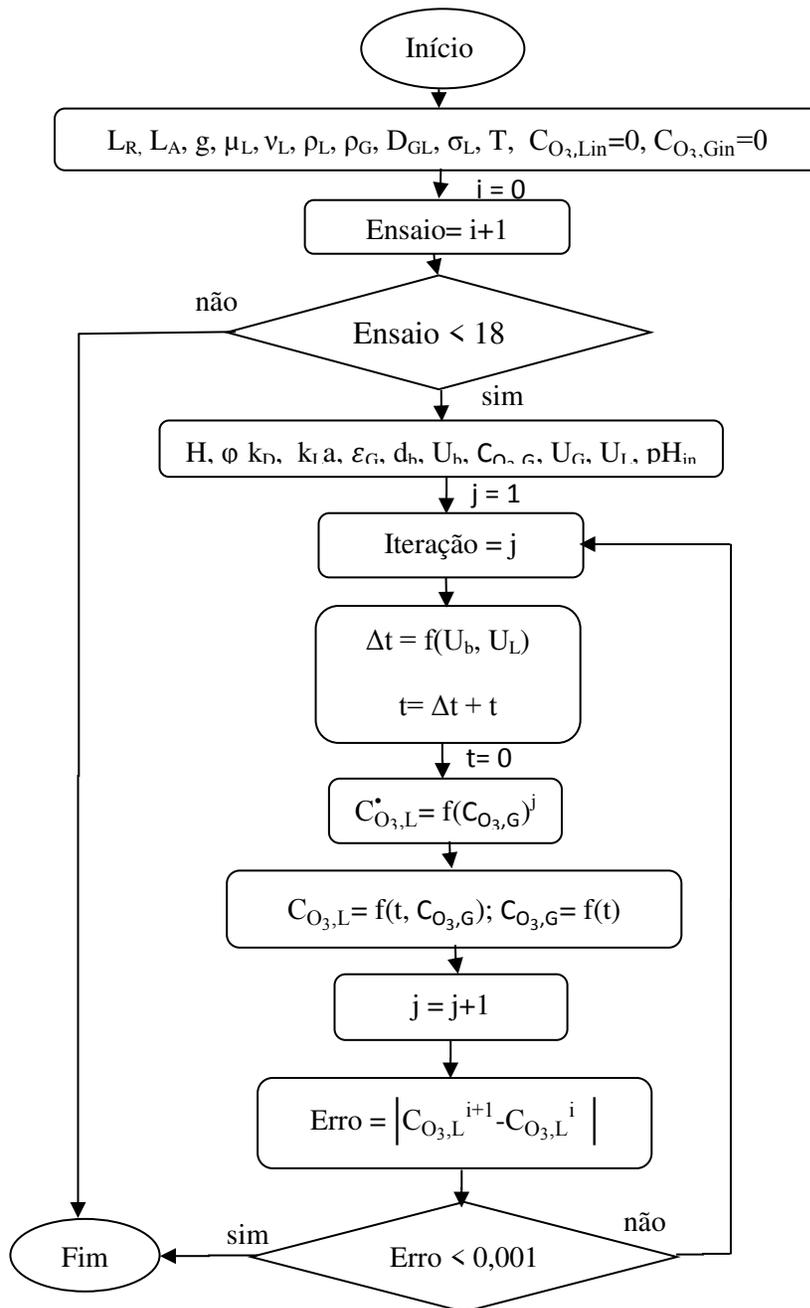
Tabela 4.9 Desvio relativo entre os valores da saturação de ozônio na água dos dados experimentais e os calculados pelo modelo do **BIN (2004)**

Experimento	$C_{O_3,L}$ (mg/L)	$C_{O_3,L(EX)}$ (mg/L)	DR (%)
2	6,36	5,95	6,45
3	5,44	6,65	22,24
4	6,98	8,62	23,50
6	3,77	5,85	55,17
7	3,50	6,55	87,14
8	4,13	8,53	106,54
10	6,36	5,76	9,43
11	5,44	6,21	14,15
12	6,70	8,23	22,84
14	3,77	5,70	51,19
15	3,50	5,97	70,57
16	4,13	7,94	92,25
18	5,69	9,47	66,43
20	5,13	8,23	60,43
21	6,79	7,86	15,76
23	4,84	7,77	60,54
24	4,84	7,77	60,54
25	4,84	7,87	62,60
Média			49,32

Os desvios relativos calculados na Tabela 4.9 mostram uma diferença significativa na maioria dos ensaios. Isso significa que o modelo do **BIN (2004)** que considera um pH constante com composição constante na fase gasosa não prevê o fenômeno de transferência de massa do processo de ozonização estudado.

4.4.1.2 Modelo do BIN (2004) de mistura completa e pH constante

A solução do modelo foi obtida fazendo uso do algoritmo mostrado no Fluxograma 4.2, no *software* de Matlab 7.0 aplicando o método numérico de Rung-Kutta de 4ª ordem.



Fluxograma 4.2 Algoritmo utilizado para a modelagem do processo de ozonização fazendo-se uso do modelo de mistura completa do BIN (2004)

O modelo do **BIN (2004)** de mistura completa e de pH constante na solução foi calculado pelas equações (3.9), (3.1) e (4.6) e (2.90) a seguir:

$$\frac{dC_{O_3,G}}{dt} = \left(\frac{U_G}{\varepsilon_G L_A} \right) (C_{O_3,G}^* - C_{O_3,G}) - a \left(\frac{1 - \varepsilon_G}{\varepsilon_G} \right) N_{A0} \quad (3.9)$$

$$N_{A0} = k_L (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) \quad (3.10)$$

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^2 \quad (2.93)$$

As condições inicial e final para o desenvolvimento do modelo foram:

$$t = 0; \quad C_{O_3,G} = 0; \quad C_{O_3,L} = C_{O_3,Lin} = 0 \quad (3.11)$$

$$t = t; \quad C_{O_3,G} = C_{O_3,G}; \quad C_{O_3,Lin} = C_{O_3,Lext}$$

O modelo do **BIN (2004)** de mistura completa para um pH constante e uma cinética de reação de segunda ordem na decomposição de ozônio na fase líquida foi aplicado aos ensaios da Tabela 4.8 fazendo-se uso das correlações da Tabela 4.5. Os resultados do modelo são apresentados nas Figuras 4.19-4.36.

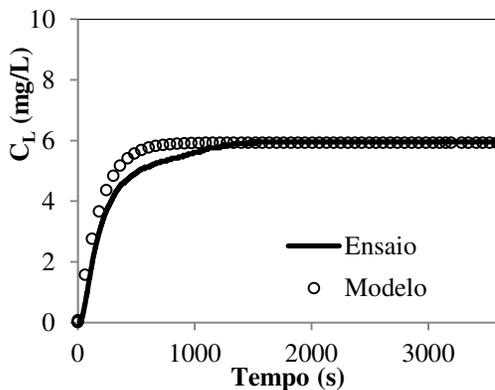


Figura 4.19 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;

$U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

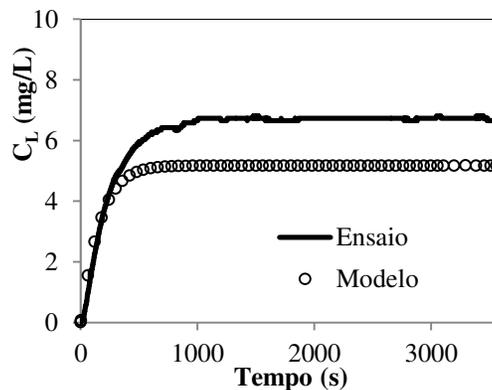


Figura 4.20 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;

$U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

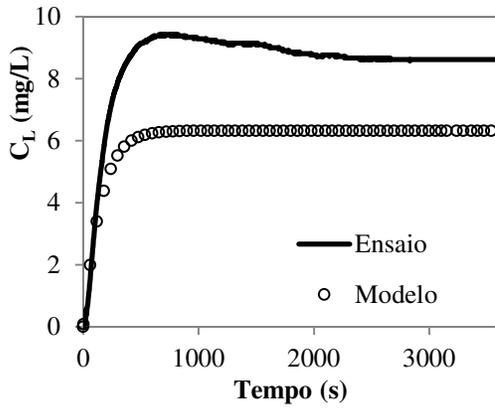


Figura 4.21 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

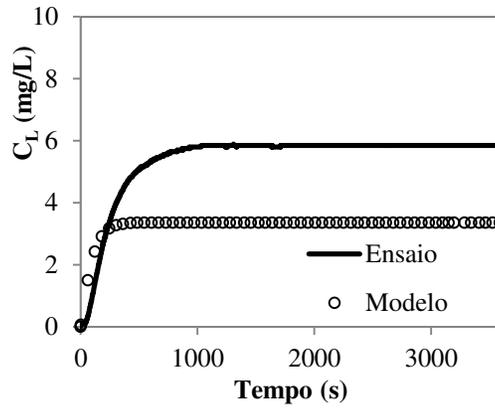


Figura 4.22 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

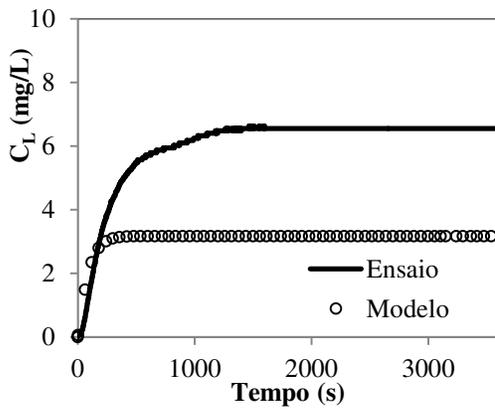


Figura 4.23 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

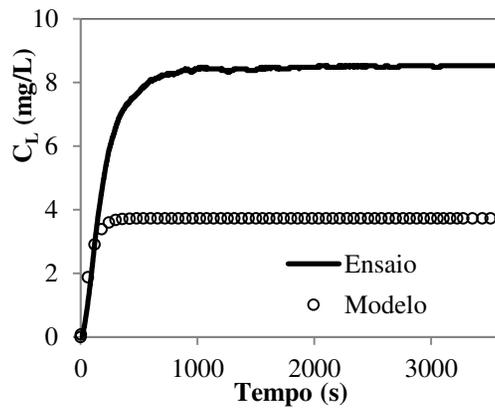


Figura 4.24 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

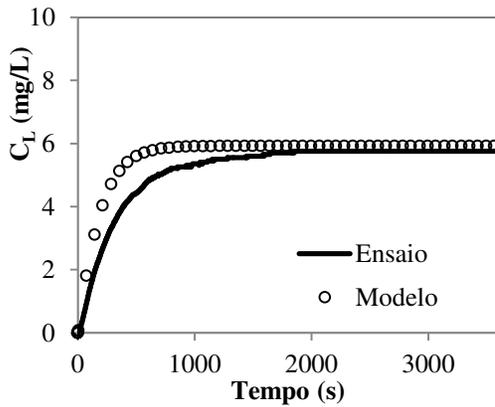


Figura 4.25 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

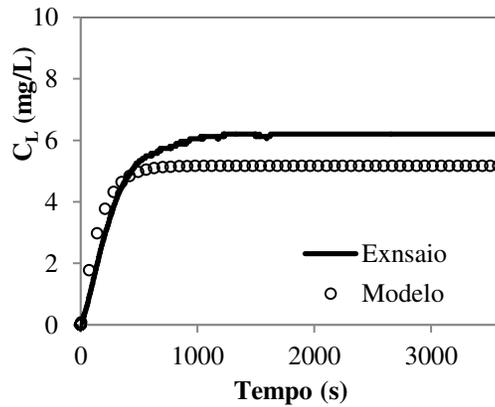


Figura 4.26 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

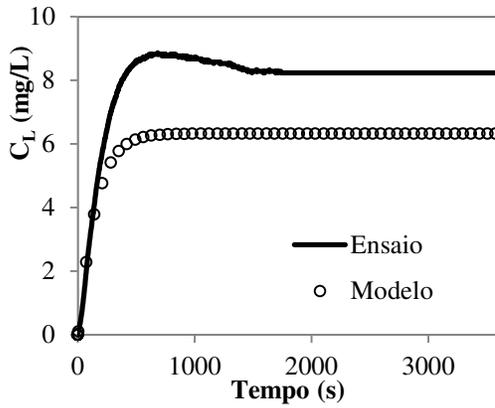


Figura 4.27 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 7,75$

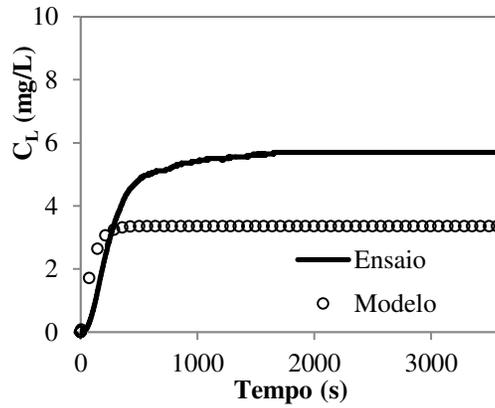


Figura 4.28 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

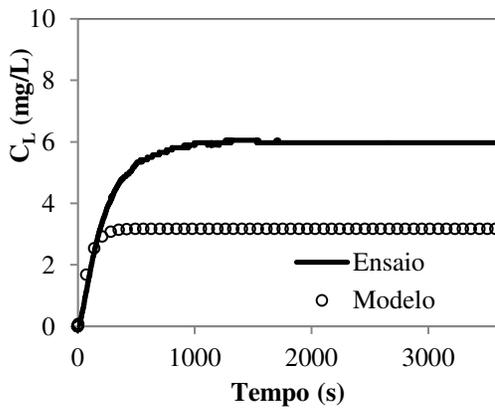


Figura 4.29 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

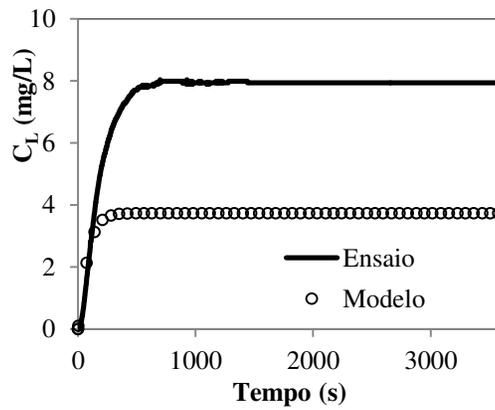


Figura 4.30 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $pH_{in} = 9,25$

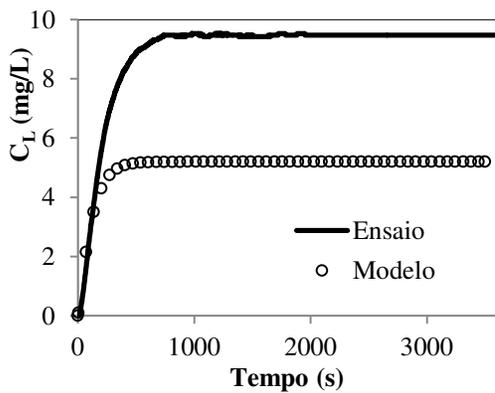


Figura 4.31 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

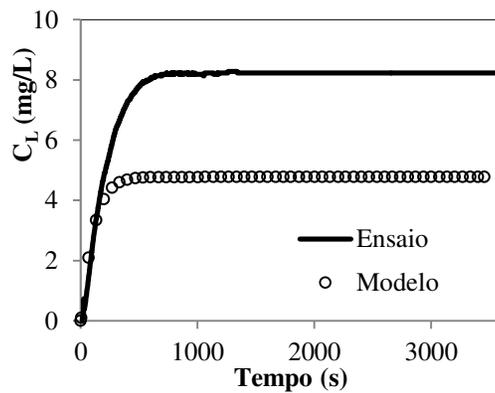


Figura 4.32 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

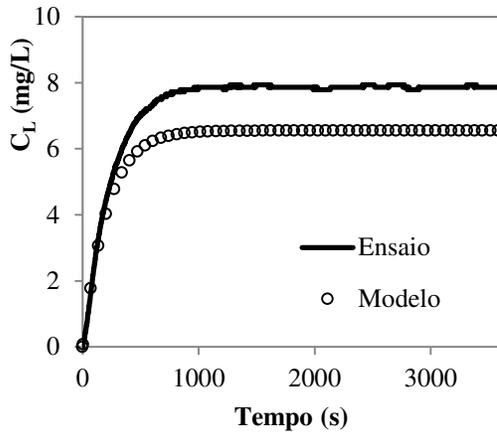


Figura 4.33 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 7,0$

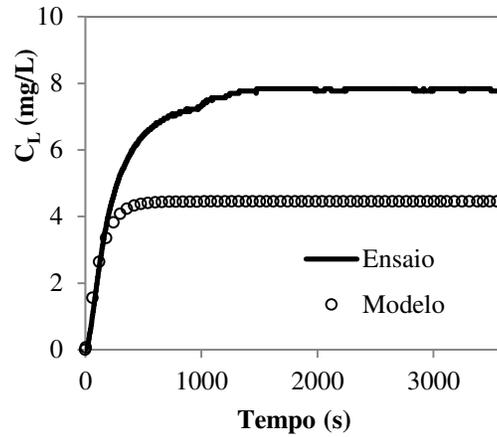


Figura 4.34 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0012$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

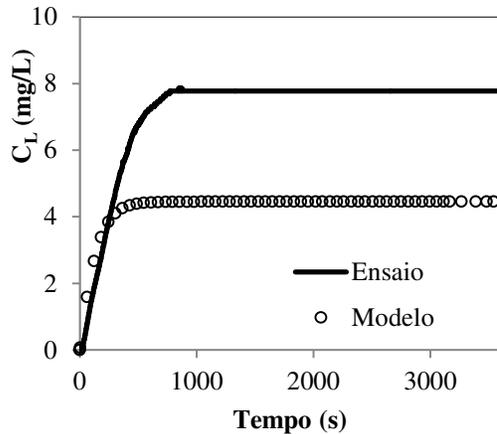


Figura 4.35 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0062$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

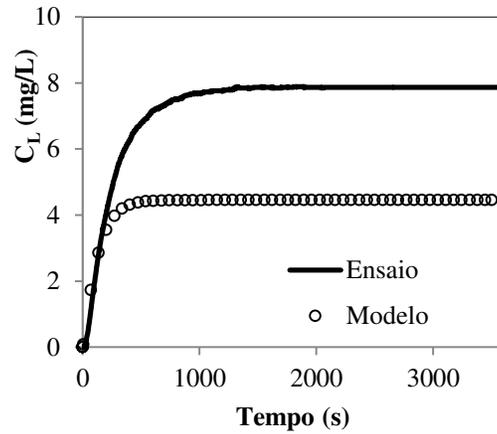


Figura 4.36 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $pH_{in} = 8,5$

Comparando os resultados das Figuras 4.19-4.36, observa-se que o modelo do **BIN (2004)** de mistura completa na fase gasosa a qual considera um pH constante no processo, não apresenta uma boa aproximação aos dados experimentais

A Tabela 4.10 apresenta os desvios relativos nos valores onde alcança a saturação (etapa estacionária) entre o modelo do **BIN (2004)** de mistura completa e os dados experimentais, fazendo-se uso da equação (4.9).

Tabela 4.10 Desvio relativo entre os dados experimentais e as concentrações de ozônio na água na saturação, calculada pelo modelo de mistura completa e pH constante

Experimento	$C_{O_3,L}$ (mg/L)	$C_{O_3,L(Ex)}$ (mg/L)	DR (%)
2	5,92	5,95	0,51
3	5,17	6,65	28,63
4	6,32	8,62	36,39
6	3,35	5,85	74,63
7	3,17	6,55	106,62
8	3,73	8,53	128,69
10	5,92	5,76	2,70
11	5,17	6,21	20,12
12	6,32	8,23	30,22
14	3,36	5,70	69,64
15	3,17	5,97	88,33
16	3,73	7,94	112,87
18	5,19	9,47	82,47
20	4,76	8,23	72,90
21	6,55	7,86	20,00
23	4,44	7,77	75,00
24	4,44	7,77	75,00
25	4,44	7,87	77,25
Média			61,22

Comparando os desvios relativos percentuais apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10 observa-se que o modelo do **BIN (2004)** de composição constante na fase gasosa apresenta maior aproximação aos valores experimentais que o modelo de mistura completa. Embora esses desvios relativos são consideravelmente altos. O modelo do **BIN (2004)** de composição constante na fase gasosa não representa satisfatoriamente o fenômeno de transferência de massa do processo de ozonização estudado. A principal causa desses grandes desvios relativos é devido ao pH da solução. Os modelos do **BIN (2004)** consideraram constante o pH da solução durante o processo, mas no processo estudado o pH apresentou uma diminuição ao longo do tempo. Essa variação do pH alterou a

decomposição do ozônio na fase líquida (SULLIVAN e ROTH 1980), portanto afeta a distribuição das concentrações de ozônio na fase líquida.

4.4.2 Influência do pH na modelagem do processo de ozonização estudado

Os ensaios realizados por MOCHI (2010) apresentaram uma diminuição notável do pH na solução, ou seja, uma diminuição na concentração de íons hidroxila ($[\text{OH}^-]$) em função do tempo, como se mostrou na Tabela 3.1. Essa variação teve uma forte influência na decomposição do ozônio na fase líquida. Para altos valores de pH (solução alcalina), ocorre maior diminuição na concentração de ozônio no líquido que a valores pequenos de pH (solução ácida), devido ao aumento da concentração de íons hidroxila ($[\text{OH}^-]$) que reagem com o ozônio na água (GUNTEN, 2003). Os modelos do BIN (2004) são aplicados para processos com pH constante na solução. Essa restrição interfere na modelagem do processo estudado, obtendo assim altas diferenças em relação aos dados experimentais como se observou nas Figuras 4.1 até a 4.36 e nas Tabelas 4.9 e 4.10.

Conhecendo-se a importância da concentração de íons hidroxila na solubilidade de ozônio na fase líquida, observou-se a necessidade de introduzir na presente dissertação, um modelo que considere essa variação. O modelo que representou a diminuição da concentração de íons hidroxila ($[\text{OH}^-]$) ao longo do tempo do processo é da forma a seguir:

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = -k_{([\text{OH}^-]_{in})} [\text{OH}^-]^n \quad (4.10)$$

As condições inicial e final para a solução da equação (4.10) foram:

$$\begin{aligned} t=0; \quad [\text{OH}^-] &= [\text{OH}^-]_{in} \\ t=t_f; \quad [\text{OH}^-] &= [\text{OH}^-]_f \end{aligned} \quad (4.11)$$

em que, $k_{([\text{OH}^-]_{in})}$, representa a constante de diminuição da concentração de íons hidroxila ($[\text{OH}^-]$) em função do tempo e o sobrescrito n representa a ordem de reação da cinética de diminuição da $[\text{OH}^-]$ ao longo do tempo. A variação da $[\text{OH}^-]$ afeita principalmente a

cinética de decomposição do ozônio na fase líquida. Por esta razão a ordem de reação da equação (4.10) depende da ordem de reação da decomposição do ozônio na fase líquida. O valor do sobrescrito n se situa entre $n=1$ ou $n=2$ por sua influência na cinética de reação da decomposição do ozônio na fase líquida ($m=1$ ou $m=2$). Segundo os desvios relativos apresentados na Tabela 4.6, observou-se que os resultados do modelo obtidos com uma cinética de reação de 2ª ordem na decomposição do ozônio na fase líquida apresentaram maior aproximação aos dados experimentais de **MOCHI (2010)**. Por tanto a variação da $[OH^-]$ ao longo do tempo obedece a uma cinética de reação de 2ª ordem. Embora os resultados preliminares do modelo proposto mostraram, que a mudança do valor do sobrescrito n ($n=1$ ou $n=2$) não apresentou significância alguma nas distribuições da concentração de ozônio na fase líquida ao longo do tempo.

A equação (4.10) representa uma reação de 2ª ordem na variação da $[OH^-]$ ao longo do tempo, escrita da forma:

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = -k_{([OH^-]_{in})}[OH^-]^2 \quad (4.12)$$

O cálculo do $k_{([OH^-]_{in})}$ da equação (4.12) é da forma:

$$\frac{1}{[OH^-]} = k_{([OH^-]_{in})}t + \frac{1}{[OH^-]_{in}} \quad (4.13)$$

A constante $k_{([OH^-]_{in})}$ da equação (4.12 ou 4.13) depende da $[OH^-]$ inicial da solução. A correlação que calcula a constante de diminuição da concentração de íons hidroxila ($k_{([OH^-]_{in})}$) aplicado a todos os ensaios realizados por **MOCHI (2010)**, determinou-se ajustando a curva de tendência entre os parâmetros $k_{([OH^-]_{in})}$ vs da $[OH^-]$ inicial. A Tabela 4.11 apresenta os cálculos de $k_{([OH^-]_{in})}$ par cada ensaio experimental fazendo uso da equação (4.13) e dos dados: $[OH^-]$ inicial da solução, $[OH^-]$ final da solução e o tempo desde o início do processo até alcançar a saturação de ozônio na fase líquida (etapa estacionária).

Tabela 4.11 Valores calculados de $k_{([\text{OH}^-]_{\text{in}})}$ para cada ensaio experimental

Ensaio	pH _{inicial}	[OH ⁻] _{inicial} (mol/L)	pH _{final}	[OH ⁻] _{final} (mol/L)	Tempo até o estado estacionário (s)	$k_{([\text{OH}^-]_{\text{in}})}$ (s ⁻¹)
21	7,0	$1,00 \times 10^{-7}$	6,78	$6,03 \times 10^{-8}$	1001	6589,28
2	7,75	$5,62 \times 10^{-7}$	7,18	$1,51 \times 10^{-7}$	760	6352,07
3			6,89	$7,76 \times 10^{-8}$	826	13442,05
4			6,60	$3,98 \times 10^{-8}$	776	30076,68
10			7,16	$1,45 \times 10^{-7}$	790	6505,00
11			6,92	$8,32 \times 10^{-8}$	825	12416,10
12			6,73	$5,37 \times 10^{-8}$	776	21702,98
Média						15082,48
18	8,50	$3,16 \times 10^{-6}$	6,65	$4,47 \times 10^{-8}$	602	36662,3849
20			6,73	$5,37 \times 10^{-8}$	705	25963,7102
23			6,79	$6,17 \times 10^{-8}$	627	25361,4757
24			6,78	$6,03 \times 10^{-8}$	629	25881,4203
25			6,79	$6,17 \times 10^{-8}$	630	25240,7068
Média						27821,94
6	9,25	$1,78 \times 10^{-5}$	7,00	$1,00 \times 10^{-7}$	389	25562,5199
7			6,90	$7,94 \times 10^{-8}$	425	29489,5867
8			6,70	$5,01 \times 10^{-8}$	480	41450,9237
14			7,16	$1,45 \times 10^{-7}$	392	17505,4335
15			7,04	$1,10 \times 10^{-7}$	425	21326,8909
16			6,75	$5,62 \times 10^{-8}$	483	36701,0649
Média						28672,74

A Tabela 4.11 apresenta a média calculada da $k_{([\text{OH}^-]_{\text{in}})}$ para cada OH⁻ inicial da solução. Esses valores geraram uma curva de tendência entre os dois parâmetros mostrada na Figura 4.37. A correlação que ajustou a curva representa o cálculo do $k_{(\text{pH}_{\text{in}})}$ para a modelagem do processo de ozonização.

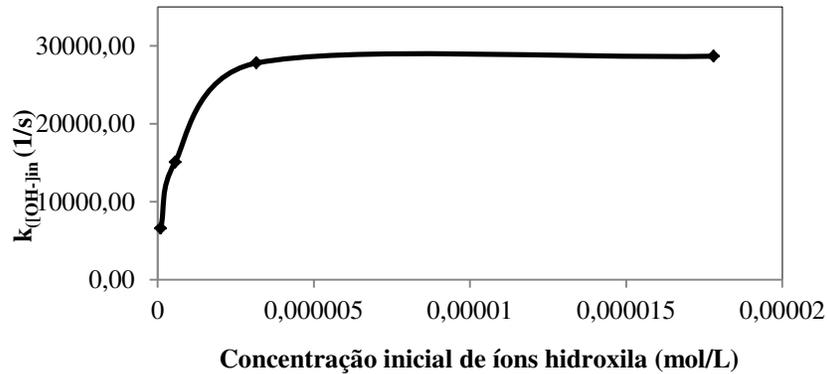


Figura 4.37 Ajuste da curva de tendência: $k_{([OH^-]_{in})}$ vs $[OH^-]$ inicial da solução para $n=2$

O polinômio gerado pelo ajuste à curva de tendência da Figura 4.37 com um $R^2 = 0,99$ apresenta-se na equação (4.14), a qual calcula a constante da variação da $[OH^-]$ no processo de ozonização de **MOCHI (2010)**.

$$k_{([OH^-]_{in})} = 28687,9 - 24553,8 \left(\exp^{1,052 \times 10^6 [OH^-]_{in}} \right) \quad (4.14)$$

4.4.3 Modelagem para um processo de ozonização em uma coluna de borbulhamento considerando-se a variação da $[OH^-]$ em função do tempo

Tendo em vista os resultados até então apresentados, propõe-se um modelo que considere as seguintes hipóteses:

- Composição constante de ozônio na fase gasosa.
- Variação da $[OH^-]$ na solução ao longo do tempo do processo.
- Faixa de operação, do fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada do gás na coluna de borbulhamento: $0,56 < J_{O_3}^C \leq 0,80$ mg/s.
- Faixa de operação do $[OH^-]$: $3,49 \times 10^{-8} \times 10 \leq pH \leq 1,78 \times 10^{-5}$ mol/L.
- Faixa de operação da velocidade superficial do gás: $0,00574 \leq U_G \leq 0,00918$ m/s.
- Temperatura e pressão constante: $T = 21^\circ C$ e pressão atmosférica.
- Cinética de reação de 2ª ordem ($m=2$) para a decomposição do ozônio na fase líquida.

- Cinética de reação de 2ª ordem (n=2) para a variação da $[OH^-]$ na água no tempo.
- Lei de Henry válida ao processo de ozonização.
- A resistência da fase gasosa à transferência de massa é desprezível. Considera-se significativo só a resistência da fase líquida.
- A transferência de ozônio da fase gasosa à fase líquida obedece a teoria do filme de Lewis e Whitman (1924).
- Os efeitos de dispersão tanto da fase líquida como da fase gasosa são desprezíveis.
- Ausência de reações químicas na fase gasosa.

O modelo proposto é apresentado nas seguintes equações:

$$\frac{dC_{O_3,L}}{dt} = (k_L a) \varphi (C_{O_3,L}^* - C_{O_3,L}) - k_D C_{O_3,L}^2 \quad (4.8)$$

$$\varphi = \frac{U_G H^*}{(k_L a) L_A} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{(k_L a) L_A}{U_G H^*} \right] \right\} \quad (2.91)$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = -k_{([OH^-]_{in})} [OH^-]^2 \quad (4.12)$$

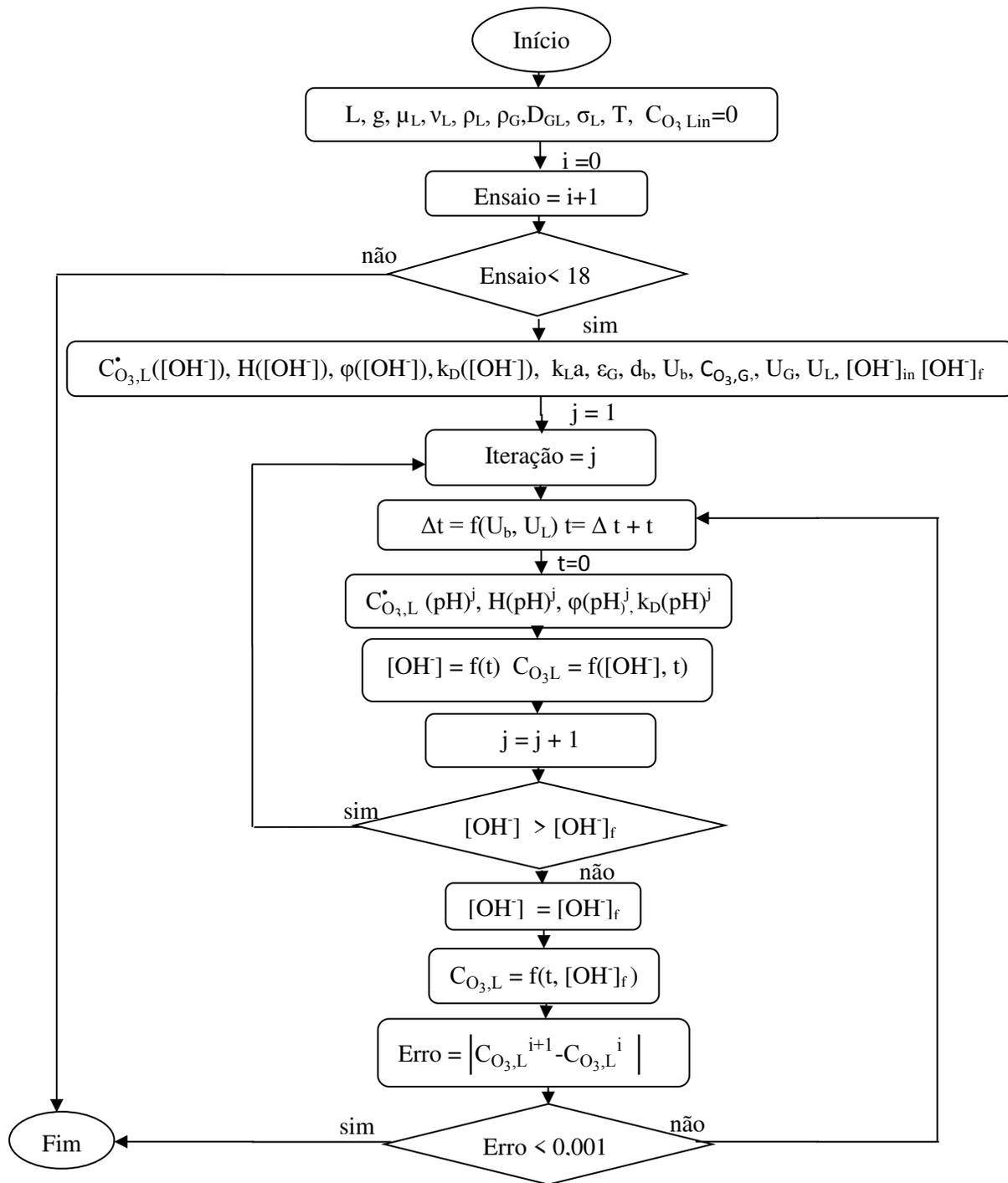
$$k_{([OH^-]_{in})} = 28745 + 2534,93 \left(\exp^{1,34 \times 10^6 [OH^-]_{in}} \right) \quad (4.14)$$

As condições inicial e final para a solução do modelo proposto foram:

$$t=0; \quad C_{O_3,Lin} = 0; \quad [OH^-] = [OH^-]_{in} \quad (4.15)$$

$$t=t; \quad C_{O_3,Lin} = C_{O_3,Lext}; \quad [OH^-] = [OH^-]_f$$

O desenvolvimento matemático do modelo proposto foi realizado por meio das correlações da Tabela 4.5, fazendo uso do *software* Matlab 7.0 com a ajuda do método numérico de Rung-Kutta de 4ª ordem. O algoritmo utilizado para a obtenção dos resultados do modelo apresenta-se no Fluxograma 4.2.



Fluxograma 4.3 Algoritmo para a modelagem do processo de ozonização considerando a variação da $[OH^-]$ ao longo do tempo

Os resultados para $m=1$ (cinética de reação de 1ª ordem na decomposição de ozônio na fase líquida) apresentaram maior desvio relativo em relação aos dados experimentais em

comparação aos resultados obtidos para $m=2$. Esses resultados são apresentados no apêndice A. Segundo **KILPATRICK et al. (1956)**, as soluções alcalinas corrigidas com NaOH apresentam uma reação de segunda ordem em relação à decomposição do ozônio na fase líquida. As figuras a seguir apresentam os resultados do modelo proposto ilustrando as distribuições da concentração de ozônio na fase líquida para os ensaios da Tabela 4.8, segundo o algoritmo do Fluxograma 4.3.

Os resultados do modelo proposto para os ensaios de maior fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada do gás na coluna ($J_{O_3}^C = 0,79$ e $0,80$ mg/s) apresentam-se nas Figuras 4.38-4.43.

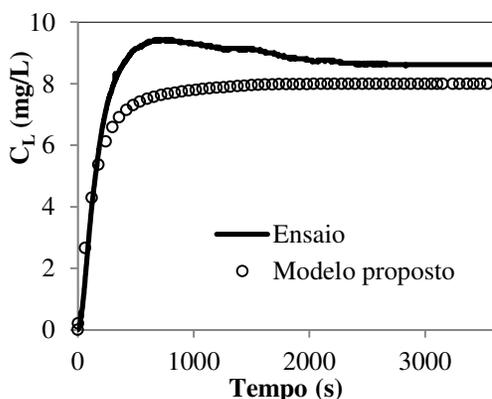


Figura 4.38 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

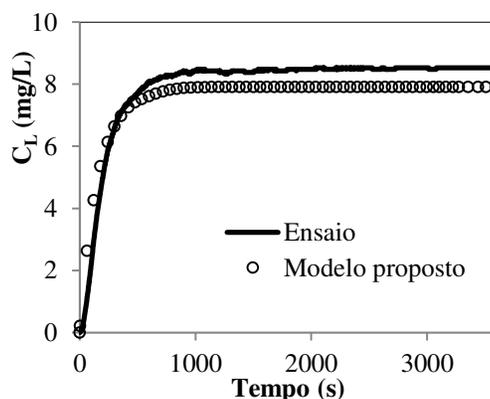


Figura 4.39 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

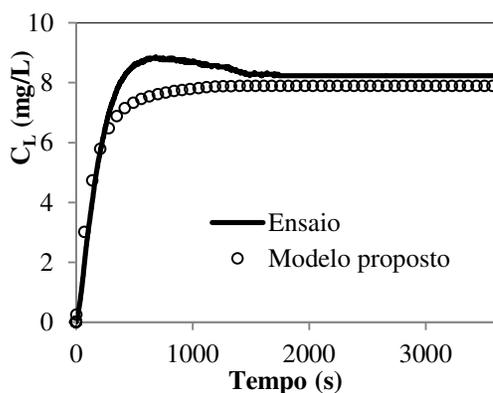


Figura 4.40 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

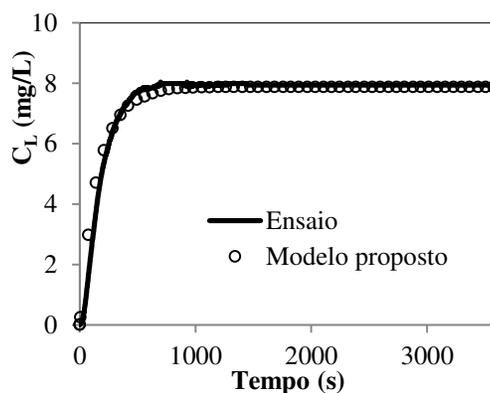


Figura 4.41 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

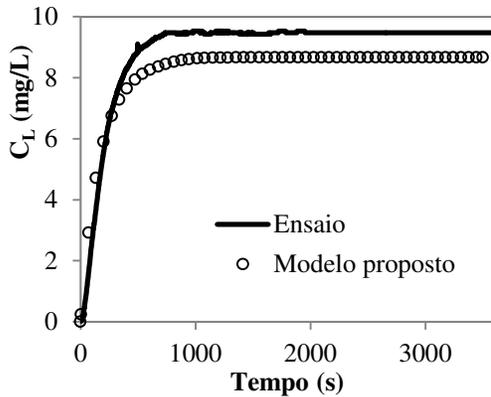


Figura 4.42 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

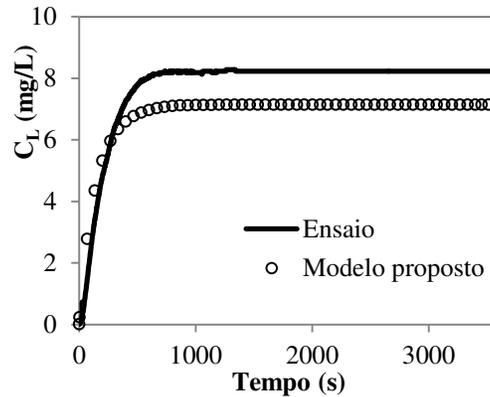


Figura 4.43 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

Observando as Figuras 4.38-4.43, notou-se o efeito do parâmetro $J_{O_3}^C$ na modelagem do processo. O modelo proposto apresentou altos valores para a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida, por causa do alto valor do fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada do gás na coluna de borbulhamento ($J_{O_3}^C$). Comparando esses resultados obtidos do modelo com os resultados experimentais, não se verificam diferenças significativas entre eles.

As Figuras 4.38 e 4.40 apresentaram em seus dados experimentais uma diferença na forma da curva em relação à curva dos resultados do modelo. A curva experimental mostrou um pico que representou um valor máximo atingido, da concentração de ozônio na fase líquida e diminuiu até à concentração de saturação na água. Isto foi causado pelo alto valor do fluxo mássico de ozônio na entrada do gás na coluna, que fez com que a concentração de ozônio dissolvido no líquido atingisse rapidamente a um valor elevado, promovendo a geração de peróxido de hidrogênio como se mostrou na Tabela 2.10. No entanto, como é solução alcalina o peróxido de hidrogênio reagiu com o ozônio, reduzindo a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida até o regime estacionário (concentração de ozônio dissolvido estável) (MOCHI e CREMASCO 2010). O pH desses ensaios foram próximos a neutro, o que produziu uma cinética de reação lenta na decomposição de ozônio na fase líquida. Esse fenômeno não ocorreu nos demais ensaios, devido a que o pH da solução deles foi altamente alcalino, ou seja, a decomposição do ozônio na fase líquida foi

mais rápida. Por essas razões as reações entre o ozônio com o peróxido de hidrogênio ocorreram antes que a concentração de ozônio dissolvido chegara ao estado estacionário. Os ensaios que apresentaram um valor de fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada da fase gasosa de $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$ apresentam-se nas Figuras 4.44-4.47.

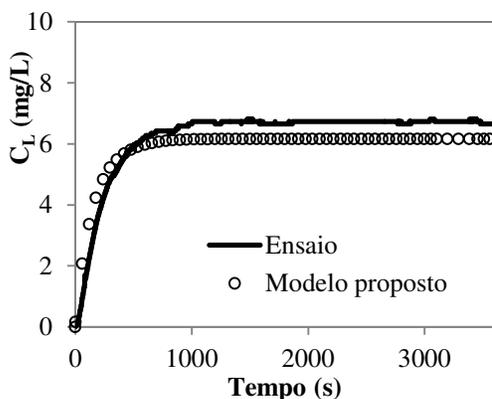


Figura 4.44 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

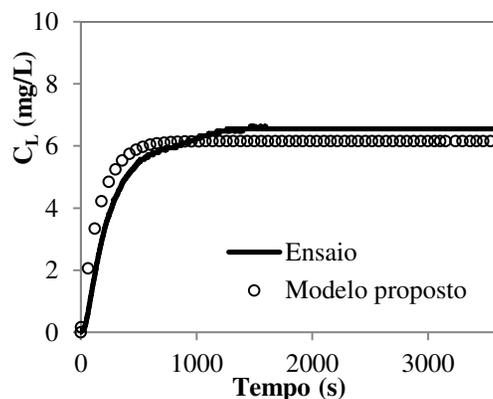


Figura 4.45 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0024 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

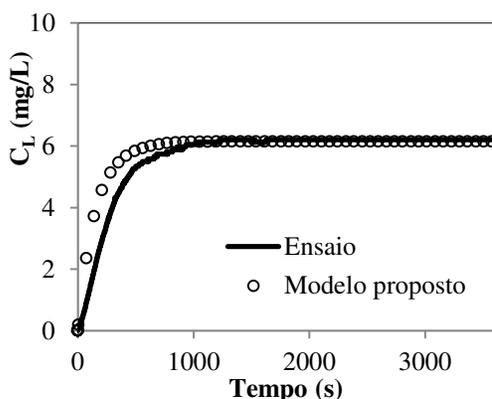


Figura 4.46 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

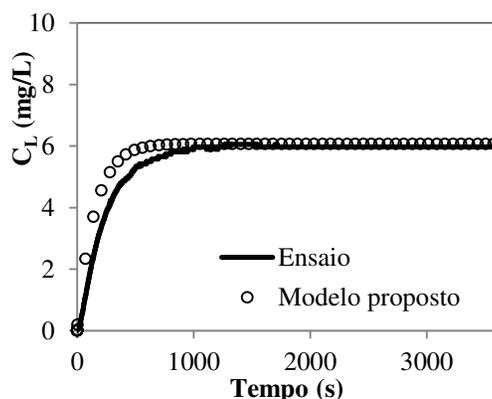


Figura 4.47 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0049 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Comparando os resultados do modelo apresentados nas Figuras 4.38-4.43 com os resultados do modelo das Figuras 4.44-4.47 observou-se que ao diminuir o fluxo mássico de ozônio na entrada do gás na coluna, diminuiu a concentração de ozônio dissolvido na etapa estacionária, devido à alta sensibilidade de resposta do modelo frente a esse

parâmetro. Outro fator que influenciou na concentração de ozônio dissolvido foi a variação do pH ao longo do tempo do processo. Ao comparar os resultados do modelo e dos dados experimentais da Figura 4.44 (ensaio 3) com a Figura 4.46 (ensaio 11), observou-se que o ensaio 11 apresentou menor valor de concentração de saturação de ozônio na fase líquida, além de ter as mesmas condições operacionais do ensaio 3. Isto acontece pelo valor da $[OH^-]$ final da solução. Na Tabela 4.8, observou-se que o ensaio 3 apresentou um menor valor da $[OH^-]$ final na solução ($[OH^-]_f = 7,76 \times 10^{-8}$) comparado com o ensaio 11 ($[OH^-]_f = 8,32 \times 10^{-8}$), tal diferença reduz a decomposição de ozônio na fase líquida, portanto, aumenta a concentração de ozônio na fase líquida.

Os ensaios que apresentaram um valor de fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada da fase gasosa de $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$ apresentam-se nas Figuras 4.48-4.51.

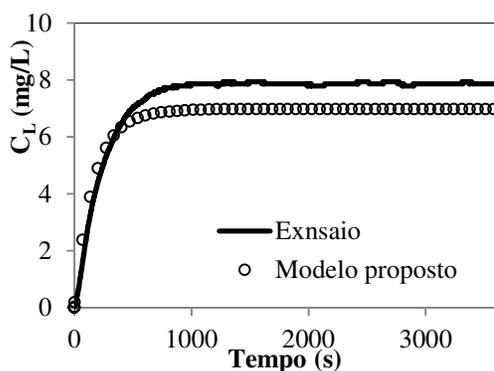


Figura 4.48 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0036 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

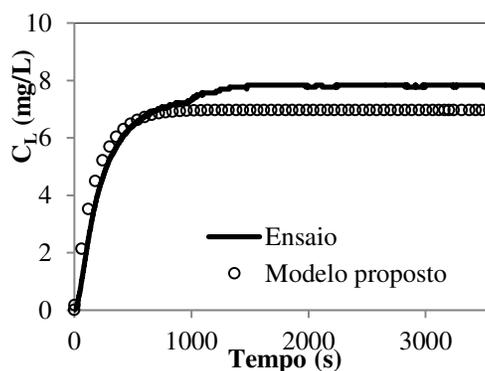


Figura 4.49 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0012 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

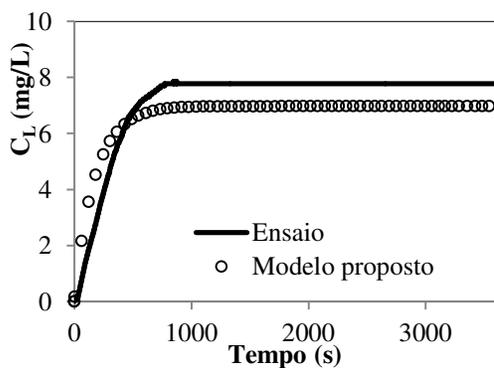


Figura 4.50 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0062 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

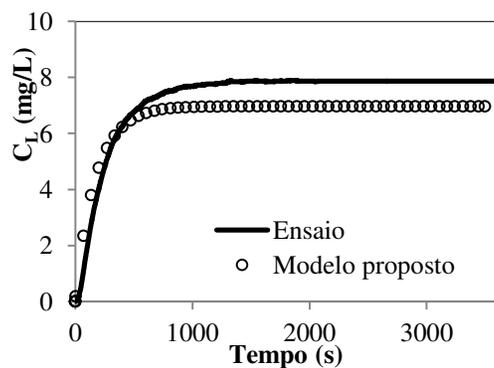


Figura 4.51 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60 \text{ mg/s}$;
 $U_L = 0,0036 \text{ m/s}$; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Observando as Figuras 4.49, 4.50 e 4.51, revelou-se que o parâmetro vazão de recirculação do líquido (U_L), não tem influência nos resultados do modelo e também não nos dados experimentais. Segundo **BIN et al. (2001)** a velocidade de recirculação da fase líquida não influencia no processo de ozonização quando as velocidades superficiais do gás sejam menores que 0,05 m/s. Os resultados do modelo proposto verificam essa hipótese, devido a que os ensaios da presente Dissertação se situam na faixa de operação da velocidade superficial do gás: $0,00574 \leq U_G \leq 0,00918$ m/s, por tal razão a velocidade superficial da fase líquida não afeta as distribuições da concentração de ozônio dissolvido.

Os ensaios que apresentaram um baixo de fluxo mássico convectivo de ozônio na entrada da fase gasosa $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s apresentam-se nas Figuras 4.52-4.55.

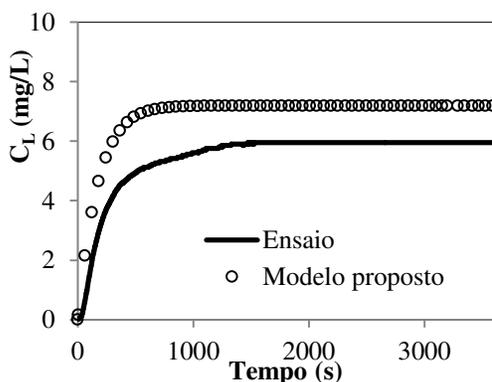


Figura 4.52 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

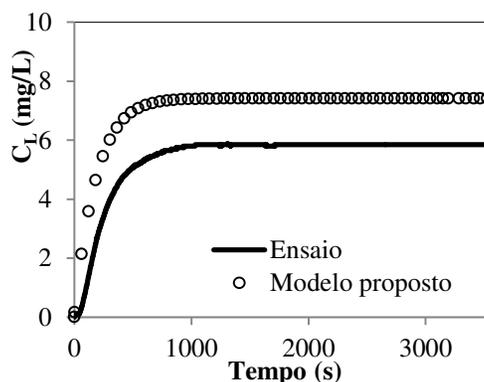


Figura 4.53 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

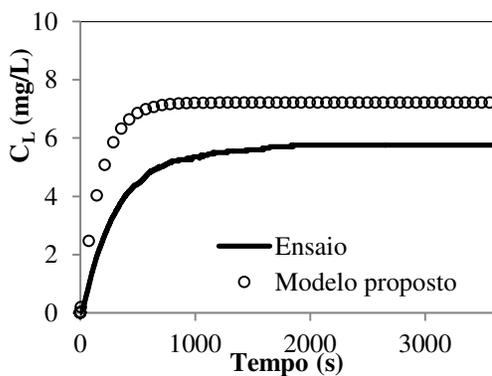


Figura 4.54 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

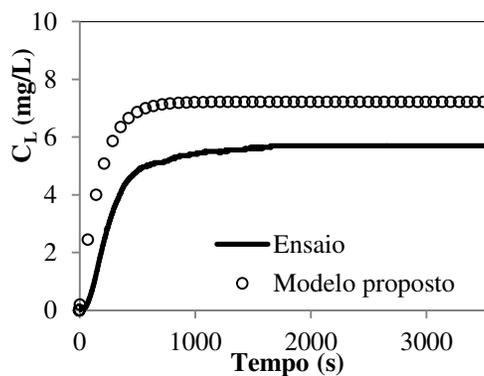


Figura 4.55 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

As Figuras 4.52-4.55 mostraram diferenças significativas em comparação aos dados experimentais. A razão principal é pelo baixo valor do fluxo mássico convectivo na entrada do gás na coluna e pelo $[OH^-]$ inicial da solução.

As Figuras 4.38-4.55 apresentaram as distribuições da concentração de ozônio na fase líquida calculadas pelo modelo proposto, representando assim a curva de um processo de ozonização (Figura 2.7) dividida em duas etapas: uma etapa transiente no começo do processo até alcançar a saturação, onde inicia a etapa estacionária. Na etapa transiente o modelo proposto teve concordância com os dados experimentais, embora na etapa estacionária mostrasse pequenas diferenças.

No processo de ozonização, um aumento do pH produz uma diminuição na concentração de ozônio no líquido, pelo aumento de íons hidroxila que reagem com o ozônio na água (SULLIVAN e ROTH, 1980). Todos os experimentos realizados no estudo de MOCHI (2010) apresentaram uma diminuição do pH, ou seja, uma diminuição da concentração de íons hidroxila como se mostra na Tabela 4.8. O modelo proposto nesta Dissertação considerou essa variação do pH. O comportamento de resposta do modelo foi similar aos dados experimentais.

Observando as Figuras 4.38-4.55, notou-se que na mesma condição de operação do fluxo mássico de ozônio na entrada do gás na coluna, a mudança do pH como condição inicial do processo, não produz um efeito significativo nos resultados do modelo, por causa de sua diminuição ao longo do tempo, a qual finalizou na mesma faixa próxima a neutra para todos os ensaios realizados por MOCHI (2010) (observar a Tabela 4.8).

Segundo as Figuras 4.38-4.55, o modelo proposto nesta Dissertação apresentou maior aproximação aos dados experimentais que os resultados mostrados pelo modelo do BIN (2004).

A Tabela 4.12 apresenta os desvios relativos do modelo em relação aos valores experimentais nos valores da saturação de ozônio na fase líquida (etapa estacionária).

Tabela 4.12 Desvios relativos entre o modelo proposto e os dados experimentais

Experimento	C_{O₃,L} (mg/L)	C_{O₃,L(Ex)} (mg/L)	DR (%)
2	7,19	5,95	17,25
3	6,16	6,65	7,95
4	7,99	8,62	7,88
6	7,41	5,85	21,05
7	6,15	6,55	6,50
8	7,91	8,53	7,84
10	7,21	5,76	20,11
11	6,14	6,21	1,14
12	7,89	8,23	4,31
14	7,21	5,70	20,94
15	6,06	5,97	1,49
16	7,87	7,94	0,89
18	8,66	9,47	9,35
20	7,13	8,23	15,43
21	6,97	7,86	12,77
23	6,96	7,77	11,64
24	6,97	7,77	11,48
25	6,96	7,87	13,07
Média			10,62

A Tabela 4.13 apresenta uma comparação entre os desvios relativos do modelo do **BIN (2004)** mostrado na Tabela 4.9 e o modelo proposto mostrado na Tabela 4.12.

Tabela 4.13 Comparação entre os desvio relativos do modelo do **BIN (2004)** e o modelo proposto nesta Dissertação

Ensaio	DR (%) modelo do BIN (2004)	DR (%) modelo proposto
2	6,45	17,25
3	22,24	7,95
4	23,50	7,88
6	55,17	21,05
7	87,14	6,50
8	106,54	7,84
10	9,43	20,11
11	14,15	1,14
12	22,84	4,31
14	51,19	20,94
15	70,57	1,49
16	92,25	0,89
18	66,43	9,35
20	60,43	15,43
21	15,76	12,77
23	60,54	11,64
24	60,54	11,48
25	62,60	13,07
Média	49,32	10,62

Observa-se na Tabela 4.13 que os resultados do modelo proposto diminuíram o desvio relativo quando comparado com aquele encontrado no modelo do **BIN (2004)** em cada um dos ensaios realizados, à exceção dos ensaios 2, e 10, os quais apresentaram melhor resultado com o modelo do **BIN (2004)**. A características principais que identificaram os

ensaios 2 e 10, foram o pH inicial da solução (pH =7,75) e o fluxo mássico de ozônio na entrada do gás na coluna ($J_{O_3}^C=0,56$ mg/s). O baixo valor de $J_{O_3}^C$ e o pH próximo a neutro (baixa concentração de íons hidroxila na solução), não favoreceu a reação entre o ozônio dissolvido e os íons hidroxila, causando uma variação não significativa do pH na solução, considerando-se como constante o pH durante o processo de ozonização. Por tal razão para os ensaios 2 e 10, o modelo do **BIN (2004)** apresentou melhores resultados que o modelo proposto, o qual considera a variação do pH ao longo do tempo. Comparando as médias calculadas dos desvios relativos mostrados na Tabela 4.13, observou-se que o modelo proposto diminuiu um 38,7% o desvio relativo apresentado pelo modelo do **BIN (2004)**.

4.4.4 Modelo proposto fazendo uso das correlações eleitas por PACHECO (2012)

O modelo proposto na presente Dissertação foi avaliado utilizando-se, as correlações eleitas por **PACHECO (2012)**, as quais foram apresentadas na Tabela 2.15. A Tabela 4.14 apresenta os resultados referentes à concentração de saturação no final do ensaio experimental (coluna 2 da Tabela 4.14) e os desvios relativos em relação a esses dados experimentais advindos desta simulação.

Tabela 4.14 Comparação dos resultados do modelo entre os valores obtidos utilizando as correlações da Tabela 2.15 e da Tabela 4.5

Ensaio	$(C_{O_3,L})_{\text{Experimental}}$ (mg/L)	Correlações eleitas por PACHECO (2012) D.R (%)	Correlações da Tabela 4.5 D.R (%)
2	5,95	0,85	17,25
3	6,65	33,80	7,95
4	8,62	31,80	7,88
6	5,85	2,50	21,05
7	6,55	31,79	6,50
8	8,53	31,43	7,84
10	5,76	2,54	20,11
11	6,21	25,20	1,14
12	8,23	27,01	4,31

Tabela 4.14 Comparação dos resultados do modelo entre os obtidos com as com as correlações da Tabela 2.15 e as correlações da Tabela 4.5 (continuação)

Ensaio	$(C_{O_3,L})_{Experimental}$ (mg/L)	Correlações eleitas por PACHECO (2012) D.R (%)	Correlações da Tabela 4.5 D.R (%)
14	5,7	3,55	20,94
15	5,97	21,34	1,49
16	7,94	22,72	0,89
18	9,47	33,76	9,35
20	8,23	40,44	15,43
21	7,86	40,36	12,77
23	7,77	38,75	11,64
24	7,77	38,75	11,48
25	7,87	40,54	13,07
Média		25,95	10,61

Comparando as médias dos desvios relativos da Tabela 4.14, observam-se as seguintes análises:

- Os resultados do modelo proposto desenvolvido matematicamente pelas correlações selecionadas no presente trabalho (Tabela 4.5) apresentaram menor desvio relativo. Essas correlações mostraram melhores resultados que as correlações eleitas por **PACHECO (2012)** devido a que, foram selecionadas em relação às condições operacionais do processo de **MOCHI (2010)** (ver seção 4.3).
- Nota-se que os resultados do modelo proposto desenvolvido pelos dois conjuntos de correlações, apresentaram menor desvio relativo quando comparado com aquele encontrado no modelo do **BIN (2004)** apresentado na Tabela 4.13. O modelo proposto apresentou melhores resultados que o modelo do **BIN (2004)** porque considerou a variação do pH do processo de ozonização estudado.
- Comparando os resultados da Tabela 4.4, observou-se que as correlações eleitas por **PACHECO (2012)** para o desenvolvimento matemático do modelo apresentaram melhores resultados nos ensaios de baixo fluxo mássico convectivo de ozônio na entra do gás na coluna ($J_{O_3}^C=0,56$ mg/s), correspondientes aos ensaios 2, 4, 6 e 14.

Capítulo 5

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O modelo proposto na presente Dissertação prevê o comportamento do fenômeno de transferência de massa do processo de ozonização realizado por **MOCHI (2010)**, os resultados do modelo determinaram as distribuições de concentração de ozônio na água destilada em uma coluna de borbulhamento.

O modelo descrito neste trabalho é aplicado às faixas de operação:

- Fluxo mássico de ozônio na entrada do gás na coluna: $0,45 < J_{O_3}^C \leq 0,80$ mg/s.
- Concentração inicial de íons hidroxila na solução: $3,98 \times 10^{-8} \leq [OH_{in}] \leq 1,78 \times 10^{-5}$.
- Velocidade superficial do gás: $0,00574 < U_G \leq 0,00918$ m/s.
- Temperatura e pressão constantes: 21°C e pressão atmosférica.

Nessas condições, o modelo foi validado usando os resultados obtidos por **MOCHI (2010)**. As distribuições da concentração de ozônio na água apresentaram concordância na primeira etapa (etapa transiente) e um desvio relativo de $10,62 \pm 5,33$ % em relação aos dados da concentração de saturação de ozônio na fase líquida (etapa estacionária).

Diante dos resultados obtidos do modelo aplicados aos ensaios realizados por **MOCHI (2010)** apresentados e discutidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- As correlações da Tabela 4.5 selecionadas na literatura segundo as condições operacionais do processo para o desenvolvimento matemático do modelo, descreveram a transferência de massa (ozônio-água), a decomposição do ozônio na

fase líquida e os parâmetros que definiram a fluidodinâmica da coluna de borbulhamento (o *holdup* do gás, diâmetro e velocidade ascensional da bolha).

- O modelo proposto considerou as duas características que identificaram o processo de ozonização estudado: a composição constante de ozônio na fase gasosa e a variação do pH durante o processo de ozonização. Os dados obtidos do modelo se ajustaram bem aos dados experimentais do processo, utilizando uma cinética de reação de segunda ordem em relação à decomposição do ozônio na fase líquida e uma cinética de reação de segunda ordem em relação à variação da concentração de íons hidroxila em função do tempo.
- Comprovou-se que a variação da concentração de íons hidroxila influencia a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida. Segundo os resultados do modelo e conforme a literatura, uma pH maior na solução diminui a concentração de ozônio na fase líquida, devido à presença de íons hidroxila que reagem com o ozônio catalisando sua decomposição na água.
- O fluxo mássico de ozônio na entrada do gás na coluna influenciou significativamente a concentração de ozônio na fase líquida. Um aumento no fluxo mássico de ozônio na coluna proporciona um acréscimo na concentração de ozônio dissolvido na água.
- A velocidade superficial do líquido (U_L), não tem influência nos resultados do modelo e também não, nos dados experimentais. Segundo **BIN et al. (2001)** a velocidade da recirculação do líquido não influencia no processo de ozonização quando as velocidades superficiais do gás sejam menores que 0,05 m/s.
- As curvas que apresentaram as distribuições da concentração de ozônio na fase líquida, (água) encontradas pelo modelo proposto, mostraram um comportamento conforme o encontrado na literatura, em relação às duas etapas (transiente e estacionária) que apresenta a curva da Figura 2.12. No começo do processo de ozonização, o ozônio aumenta sua dissolução na fase líquida ao transcorrer o tempo

representando uma etapa de regime transiente até atingir a uma concentração de saturação de ozônio denominada etapa do regime estacionário.

Algumas sugestões para dar continuidade a este trabalho, referente à modelagem e análise de um processo de ozonização são:

- Utilizar o modelo de dispersão axial (ADM) para a modelagem do processo de ozonização de **MOCHI (2010)**, onde a concentração de ozônio na fase líquida depende da posição axial da coluna de borbulhamento, assumindo uniforme na direção radial.
- Analisar por meio de técnicas de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) a influência das variáveis requeridas para a modelagem do processo de ozonização estudado (vazão da mistura gasosa, vazão de recirculação da fase líquida, concentração de ozônio na fase gasosa e pH inicial e final da solução) e parâmetros geométricos (altura e diâmetro da coluna).

Referências Bibliográficas

ABDULLAH, HIBA MAHMOUD. **Hydrodynamics of two phase flow for coalescing and non-coalescing systems**. Ministry of Higher Education & Scientific Research, University of Technology Chemical Engineering Department, 2008. 127p. Thesis (Master).

AKITA, K., YOSHIDA, F. Bubble size, interfacial especificaarea and liquid-phase mass transfer coefficient bubble columns. **Ind Eng Chem Process Des Dev.**, v.13, n.1, p.84-91, 1974.

AKITA, K.; YOSHIDA F. Bubble size, interfacial area and liquid-phase mass transfer coefficient bubble columns. **Ind Eng Chem Process Des Dev.**, v.12, n.1, p.76-80, 1973.

BAAWAIN, M. S., GAMAL, M. E., SMITH, D. W. Impinging-jet ozone bubble column modeling: hydrodynamics, gas “holdup”, bubble characteristics, and ozone mass transfer. **Ozone: Science and Engineering**, v.29, n.4, p.245-259, 2007a.

BAAWAIN, M. S., GAMAL, M. E., SMITH, D. W. Artificial neural modeling of ozone Bubble columns: mass transfer coefficient, gas hold-up, and bubble size. **Ozone: Science and Engineering**, v.29, n.5, p.343-352, 2007b.

BATTINO, R., RETTICH, R. T., TOMINAGA, T. The solubility of oxygen and ozone in liquids. **J. Phys. Chem. Ref. Data.**, v.12, n.2, p.163-178, 1983.

BIN, A. K. Ozone solubility in liquids. **Ozone: Science and Engineering**, v.28, n.2, p. 67-75, 2006.

BIN, A. K. Ozone dissolution in aqueous systems treatment of the experimental data. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.28, n.5, p.395-405, 2004.

- BIN, A. K., DUCZMAL, B., MACHNIEWSKI, P. Hydrodynamics and ozone mass transfer in a tall bubble column. **Chemical Engineering Science**, v.56, p.6233-6240, 2001.
- BOUAIFI, M., HEBRAD, G., BOSTOUL, D., ROUSTON, M. A. Comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns. **Chemical Engineering and Processing**, v.40, n.2, p.97-111, 2001.
- BRESAOLA, ROBERTO. **Influência da pré - ozonização na coagulação – floculação da água de abastecimento, utilizando o sulfato de alumínio como coagulante.** Campinas: Faculdade de Engenharia civil, Universidade Estadual de Campinas, 1993. Dissertação (Mestrado). 451 p.
- CHEN, N. J., CHANG, C. Y., CHIU, C. Y., HUANG, W. H., YU, H. Y., CHIANG, P. C., KU, Y., CHEN, J. N. Dynamic model of ozone contacting process with oxygen mass transfer in bubble columns. **Journal of Environmental Engineering**, v.128, n.11 p.1036-1045, 2002.
- COELHO, R. M. L., MASSARANI, G. Fluidodinâmica de partícula sólida isolada. **Processo:** XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – XXIV ENEMP, 1996. v.1, p.19.
- CORRÊA, LUIZ CARLOS. **Controle do processo da transferência de oxigênio em corpos hídricos.** São Carlos: Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, 2006. Dissertação (Mestrado). 81 p.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa.** 2ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002, 729 p.

- CULLEN, P. J., TIWARI, E. K., O'DONNELL, C. P., MUTHUKUMARAPPAN, K. Modeling approaches to ozone processing of liquid foods. **Trends in Food Science and Technology**, v.20, n.3-4, p.125-136, 2009.
- DAVIDSON, J. F., HARRISON, D. **Fluidize particles**. New York: Cambridge University Press, 1985.
- DECKWER, W. D., BURCKHART, R., ZOLL, G. Mixing and mass transfer in tall bubble columns. **Chem. Eng. Sci.**, v.29, n.11, p.2177-2188, 1974.
- DAVIDSON, J. F., HARRISON, D. The behavior of a continuity bubbling fluidized bed. **Chem. Eng. Sci.**, v.21, n.9, p.731-738, 1966.
- EIGER, S., FERREIRA S. S., ALMEIDA, F. Modelagem matemática de sistemas de ozonização de contato parte I: Formulação teórica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.3, p. 14-22, 1998.
- EMBIRASSÚ, ANDREA SELENE. **Absorção com reação química em processos de borbulhamento: casos isotérmicos e não-isotérmicos**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. Tese (Doutorado), 248 p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). USA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**: Center for Environmental Research Information, 1999. 346 p.
- ERSHOV, B. G., MOROZOV, P. A. Decomposition of ozone in water at pH 4-8. Russian. **Journal of Applied Chemistry**, v.81, n.11, p1777-1780, 2008.

- ERSHOV, B. G., MOROZOV, P. A. The kinetics of ozone decomposition in water, the influence of pH and temperature. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.83, n.8, p.1457-1462, 2008.
- FORNL, L., DAHNEMONN, D., HART, J. E. Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. **J. Phys. Chem.**, v.86, n.2, 1982.
- FUKUMA, M., MUROYAMA, K., YASUNISHI, A. Properties of bubble swarm in a slurry bubble column. **J Chem Eng Jpn.**, v.20, n.1, p.28-33, 1987.
- GUNTEN, U. V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v.37, p.1443-1467, 2003.
- GUROL, M. D., SINGER, P. C. Kinetics of ozone decomposition: a dynamic approach. **Environ Sci Technol**, v.16, n.7, p.377-383, 1982.
- HIKITA, H., ASAL, S., TANIGAWA, K., SEGAWA, K., KITAO, M. The volumetric liquid – phase mass transfer coefficient in bubble columns. **Chem Eng J.**, v.22, n.1, p.61-69, 1981.
- HIKITA, H., ASAL, S., TANIGAWA, K., SEGAWA, K., KITAO, M. Gas “holdup” in bubble column. **Chem Eng J.**, vol. 20, n.1, p 59-67, 1980.
- HIKITA, H., KIKUKAWA, H. Liquid phase mixing in bubble columns. Effect of liquid properties. **Chem. Eng. J.**, v.8, n.3, p.191-197, 1974.
- HUGHMARK, G. A. “holdup” and mass transfer in bubble columns. **AIChE J.**, v.6, n.2, p.218-220, 1967.

- JANIALAHMADI, M., MULLER-STEINHAGEN, H. Effect of superficial gas velocity on bubble size, terminal bubble rise velocity and gas “holdup” in bubble columns. **Developments in Chemical Engineering**, v.1, n.1, p.16-31, 1993.
- KANTARCI, N., BORAK, F., ULGEN, K. O. Bubble column reactors. **Process Biochemistry**, v.40, p. 2263-2283, 2005.
- KATO, Y., NISHIWAKI, A. Longitudinal dispersion coefficient of a liquid in a bubble column, **Int. Chem. Eng.**, v.12, n.1, p.182-186, 1972.
- KAWASE, Y., MOO-YOUNG, M. Correlations for liquid – phase mass transfer coefficients in bubble column reactors with Newtonian and non-Newtonian fluids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.70, n.1, p.48-54, 1992.
- KAWASE, Y., UMENO, S., KUMAGAI, T. The prediction of gas hold-up in bubble column reactors: Newtonian and non-Newtonian fluids. **Chem Eng J.**, v.50, n.1, p.1-7, 1992.
- KILPATRICK, L. M., HERRICK, C. C., KILPATRICK, M. The decomposition of ozone in aqueous solution. **J. Am. Chem. Soc.**, v.78, n.9, p. 1784-1789, 1956.
- KOIDE, J., MOROOKA, S., UYAMA, K., MATSUURA, A., YAMASHITA, F., IWAMOTO, S., KATO, Y., INOUE, H., SHIGETA, M., SUZUKI, S., AKEHATA, T. Behavior of bubbles in large scale bubble column. **Chem Eng Japan**, v.12, n.2, p.98-104, 1979.
- KRISHNA, R., ELLENBERGER, J. Gas “holdup” in bubble column reactors operating in the churn – turbulent flow regime. **AIChE Journal**, v.42, n.9, p.2627-2634, 1996.

- KUMAR, A., DEGALEESANY, T. E., LADDHA, G. S., HOELSCHER, H. E. Bubble swarm characteristics in bubble columns. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.54, n.6, p.503-508, 1976.
- KUOSA, M., LAARI, A., KALLAS, J. Determination of the Henrys coefficient and mass transfer for ozone in bubble column at different pH values of water. **Ozone: Science and Engineering**, v.26, n.3, p.277-286, 2004.
- LANGLAIS, B., RECKHOW, D. A., BRINK, D. R.. **Ozone in water treatment: application and engineering**. Paris: American Water Work Association, Lewis Publishers, 1991, 789 p.
- LE SAUZE, N., LAPLANCHE, A., MARTIN, N., MARTIN, G. Modeling of ozone transferring a bubble column. **Water Research**, v.27, n.6, p.1071-1083, 1993.
- LIN, J., NAKAJIMA, T. An AMI study of decomposition of aqueous ozone. **Jornal of Molecular Structure (Teochem)**, v.625, p.161-167, 2003.
- LOURDES, MARIA. **Influencia da pré - ozonização na coagulação - floculação utilizando o cloreto férrico como coagulante**. Campinas: Faculdade de Engenharia civil, Universidade Estadual de Campinas, 1992. Dissertação (Mestrado). 514 p.
- LUO, X., LEE, D.J., LAU, R., YANG, G., FAN, L. Maximum stable bubble size and gas “holdup” in high-pressure slurry bubble columns. **AIChE J.**, v.45, n.4, p.665-680, 1999.
- MARINAS, B. J., LIANG, S., AIETA, E. M. Modeling hydrodynamics and ozone residual distribution in a pilot-scale ozone bubble-diffuser contactor. **Journal American Water Works Association**, v.85, n.3, p.90-99, 1993.

- MELO, FABIANA REGINA. **Fluidodinâmica de esferas leves e bolhas em líquido**. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2007. 84 p. Tese (Doutorado).
- MENDELSON, H. D. The prediction of bubble terminal velocities from wave theory. **AIChE Journal**, v.13, n.2, p.250-253, 1967.
- 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**, v.139, n.1-2, p.62-73, 2008.
- MITANI, M.M., KELLER, A. A., SANDALL, O. C. Mass transfer of ozone using a microporous diffuser reactor system. **Ozone Science and Engineering**, v.27, n.1, p.45-51, 2005.
- MIZUNO, T., TSUNO, H., YAMADA, H. Development of ozone self-decomposition model for engineering design. **Ozone Science and Engineering**, v.29, n.1, p.55-63, 2007.
- MIZUNO, T., TSUNO, H. Evaluation of solubility and the gas-liquid equilibrium coefficient of high concentration gaseous ozone to water. **Ozone Science and Engineering**, v.32, n.1, p.3-15, 2010.
- MOCHI, VANESSA TREVIZAN. **Montagem e desenvolvimento experimental de uma unidade de ozonização**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Doutorado), 115 p.
- MOCHI, V., CREMASCO, M. Avaliação do efeito da reação de ozônio dissolvido com peróxido de hidrogênio gerado durante a ozonização de meio alcalino em uma coluna de borbulhamento. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.

- MORRIS, J. C. The aqueous solubility of ozone-A review. **Ozone News**, v.16 p. 14-16, 1988.
- ÖZTÜRK, S. S., SCHUMPE, A., DECKWER, D. W. Organic liquids in a bubble column: “holdup” and mass transfer coefficients. **AIChE Journal**, v.33, n.9, p.1473-1480, 1987.
- PACHECO, JOSÉ RICARDO. **Avaliação de um sistema de ozonização baseado em coluna de borbulhamento**. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. Dissertação (Mestrado), 116 p.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5^a ed. New York: McGraw-Hill, 2000.
- QIU, Y., KUO, C. H., ZAPPI, M. E. Performance and simulation of ozone absorption and reactions in a stirred-tank reactor. **Environmental Science and Technology**, v.35, n.1, p.209-215, 2001.
- QUEDERNI, A., MORA, J. C., BES, R. S. Ozone absorption in water: mass transfer and solubility. **Ozone: Science and Engineering**, v.9, n.1, p.1-12, 1987.
- REILLY, I. G., SCOTT, D. S., BRUIJIN, D. T., JAIN, A., PISKORZ, A. A correlation for gas “holdup” in turbulent coalescing bubble columns. **Can J Chem Eng.**, v.64, n.5, p.705-717, 1986.
- RHIM, A. J. Equilibrium concentration and overall henry’s law constant of the dissolved ozone. **Environ. Eng. Res.**, v.9, n.2, p.88-95, 2004.
- RIETVELD, LOOUIS CORNELIS. **Improving operation of drinking water treatment trough modeling**, Delft University of Technology, 2005. Thesis (PhD), 141 p.

- RIZZUTI, L., AUGUGLIARIO, V., MARRUCCI, G. Ozone absorption in alkaline solutions. **Chemical Engineering Science**, v.31, n.6, p.877-880, 1976.
- RISCHBIETER, E., STEIN, H., SCHUMPE, A. Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions. **J. Chem. Eng. Data**, v.45, n.2, p.338-340, 2000.
- SHAH, T. Y., KELKAR, G. B., GOGBOLE, P. S., DECKWER, D. W. Design parameters estimations for bubble column reactors. **AIChE Journal**, v.28, n.3, p.353-379, 1982.
- SILVA, ALESSANDRA CRISTINA. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Rio de Janeiro: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2006. Tese (Doutorado), 181 p.
- SILVA, LUIZ FERNANDO. **Desenvolvimento de Metodologias para Simulação de escoamento Polidispersos usando Código Livre**. Rio de Janeiro: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2008. Tese (Doutorado). 243 p.
- SCHUMPFE, A., GRUND, G. The gas disengagement technique for studying gas “holdup” structure in bubble columns. **Can J Chem Eng.**, v.64, n.6, p.891-896, 1986.
- SOTELO, J. L., BELTRAN, J. F., BENITEZ, F. J., HEREDIA, J. Ozone decomposition in water: kinetic study. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.26, n.1, p.39-43, 1987.
- STAEHELLN, J., HOLNE, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. **Environ. Sci. Technol**, v.16, n.10, p.676-681, 1982.
- STUM, W. The decomposition of ozone in drinking water. **Helv. Chim. Acta.**, v.37, p.73-778, 1954.

- SULLIVAN, D. E., ROTH, J. A. Kinetics of ozone self-decomposition in aqueous solution. **AICHE Symp. Ser-Water**, v.197, n.76 p.142-149, 1980.
- SULLIVAN, D. E., ROTH, J. A. Solubility of ozone in water. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v.20, n.2, p.137-140, 1981.
- TALAIA, R. A. M. Terminal velocity of a bubble rise in a liquid column. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v.28, p. 264-268, 2007.
- VAN DER HELM, A. W. C. **Integrated modeling of ozonation for optimization of drinking water treatment**. Netherlands: Water Management Academic Press, 2007, 151 p.
- WALLIS, G. B. **One-dimensional two-phase flow**. McGraw-Hill, New York, 1969, 408 p.
- WANG, Y. R., YOO, H. D., PARK, S. H., KANG, W. J. Effect of sensitivity of parameters on the performances of ozone contactor-bubble column. **Korean Society of Environmental Engineers**, v.3, n.3, p.131-138, 1998.
- WEAVERS, L. K., HOFFMANN, M. R. Sonolytic decomposition of ozone in aqueous solution: mass transfer effects. **Environmental Science and Technology**, v.32, n.24, p.3941-3947, 1998.
- WESSELINGH, J. A. The velocity of particles, drops, and bubbles. **Chem. Eng. And Proc.**, v.21, n.1, p.9-14, 1987.
- XU, F., LIU, C. Mass balance analysis of ozone in a conventional bubble column. **Ozone Science & Engineering**, v.12, n.3, p.269-279, 1990.

YOUNG, K., WEI-JENG, S., YUNG-SHUEN, S. Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution. **Ind Eng. Chem. Res.**, v.35, n.10, p.3369-3374, 1996

Apêndice A

As Figuras A.1-A.18 apresentam as distribuições de concentração de ozônio dissolvido na fase líquida (água). A modelagem foi realizada segundo o algoritmo do Fluxograma 4.2, para os ensaios da Tabela 4.8. O modelo utilizado apresenta composição constante de ozônio na fase gasosa, reação de 2ª ordem respeito à diminuição da concentração de íons hidroxila em função do tempo ($n=2$) e reação de 1ª ordem em relação à decomposição de ozônio na fase líquida ($m=1$). A Tabela A.1 apresenta os desvios relativos do modelo ($m=1$ e $n=2$) em relação aos valores experimentais.

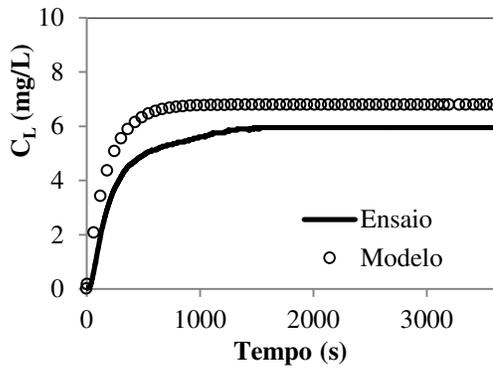


Figura A.1 Ensaio 2: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

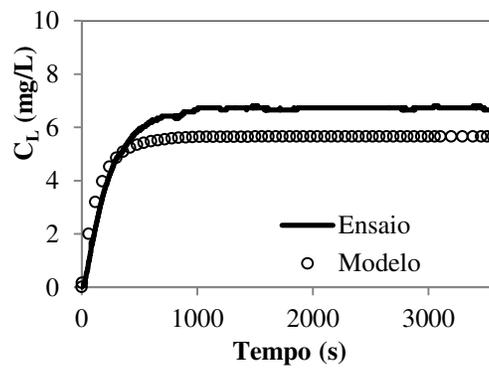


Figura A.2 Ensaio 3: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

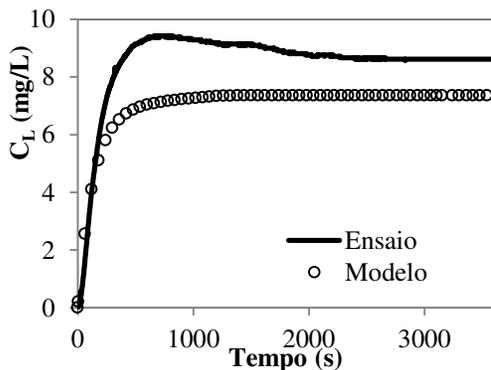


Figura A.3 Ensaio 4: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

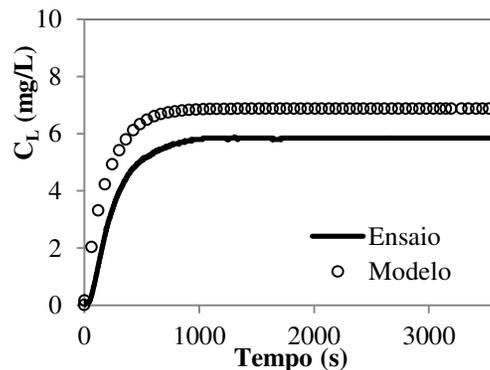


Figura A.4 Ensaio 6: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

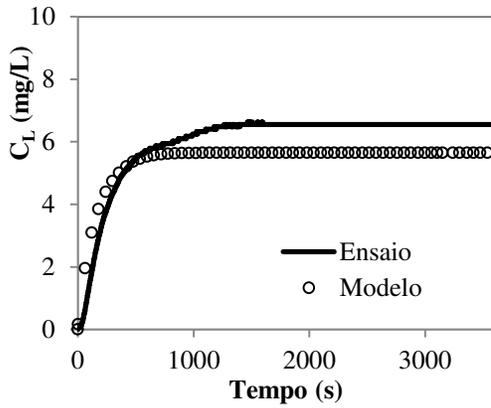


Figura A.5 Ensaio 7: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

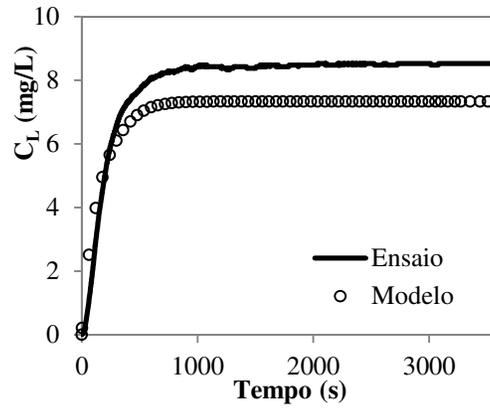


Figura A.6 Ensaio 8: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0024$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

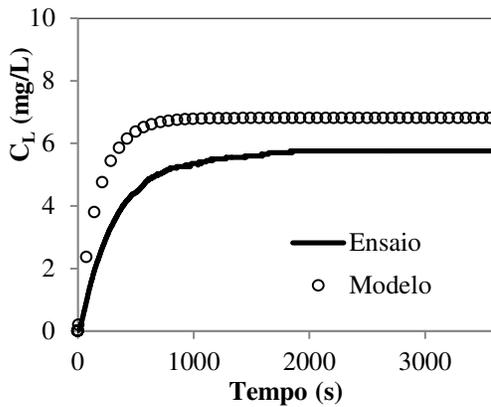


Figura A.7 Ensaio 10: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

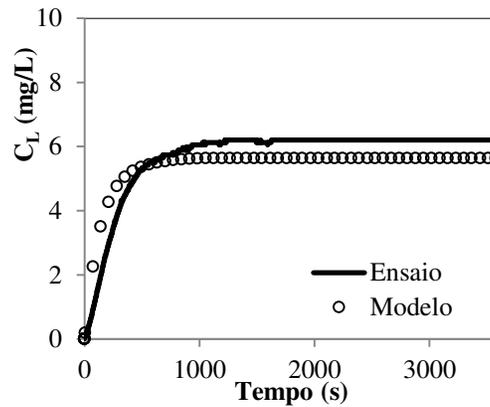


Figura A.8 Ensaio 11: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

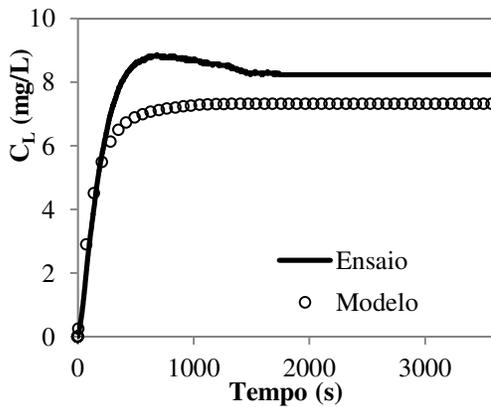


Figura A.9 Ensaio 12: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 5,6 \times 10^{-7}$ mol/L

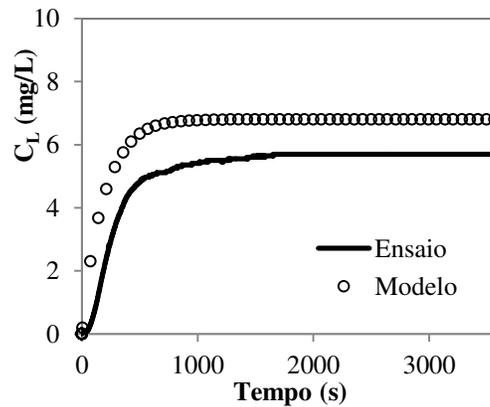


Figura A.10 Ensaio 14: $J_{O_3}^C = 0,56$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

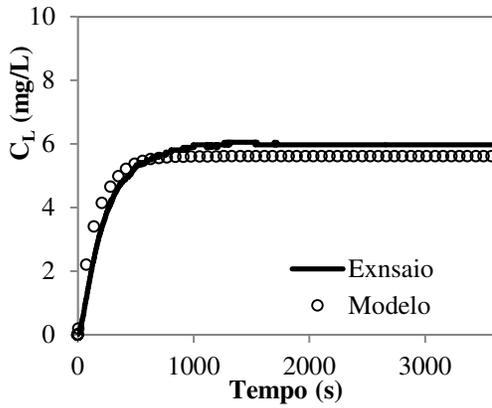


Figura A.11 Ensaio 15: $J_{O_3}^C = 0,61$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

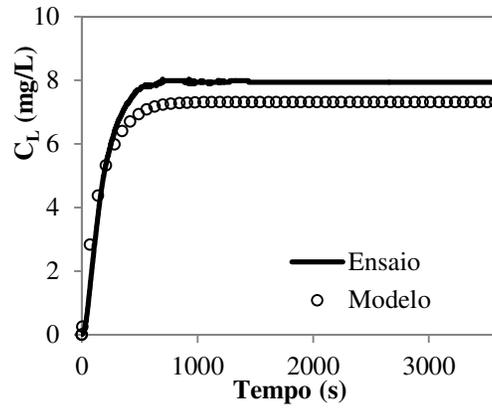


Figura A.12 Ensaio 16: $J_{O_3}^C = 0,79$ mg/s;
 $U_L = 0,0049$ m/s; $[OH_{in}] = 1,8 \times 10^{-5}$ mol/L

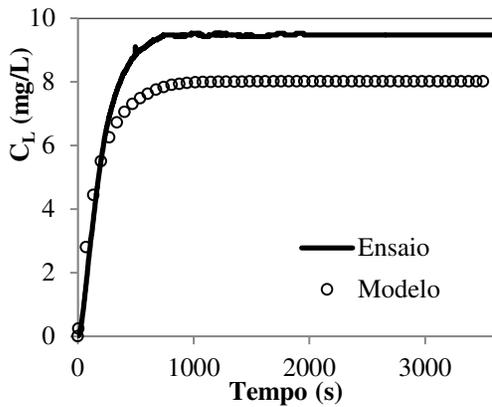


Figura A.13 Ensaio 18: $J_{O_3}^C = 0,75$ mg/s
 $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

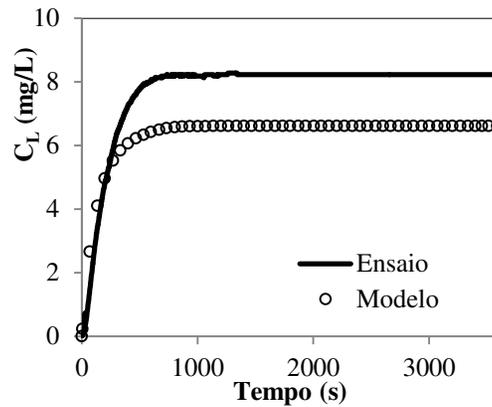


Figura A.14 Ensaio 20: $J_{O_3}^C = 0,80$ mg/s
 $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

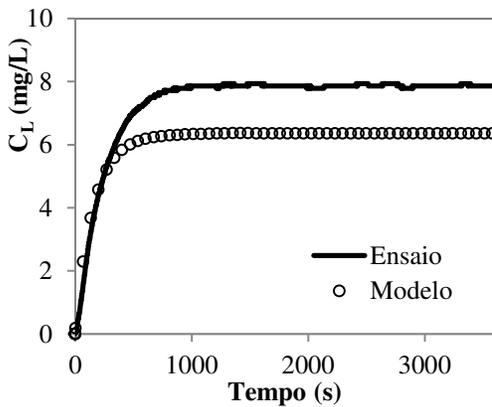


Figura A.15 Ensaio 21: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 1,0 \times 10^{-7}$ mol/L

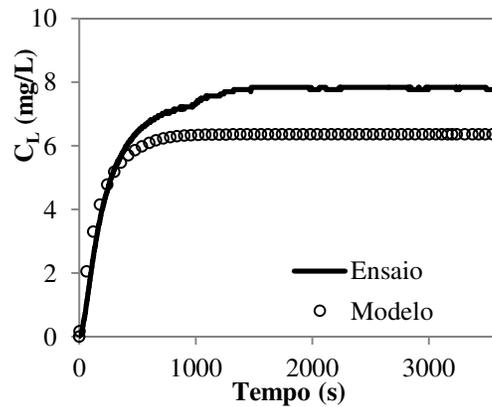


Figura A.16 Ensaio 23: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0012$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

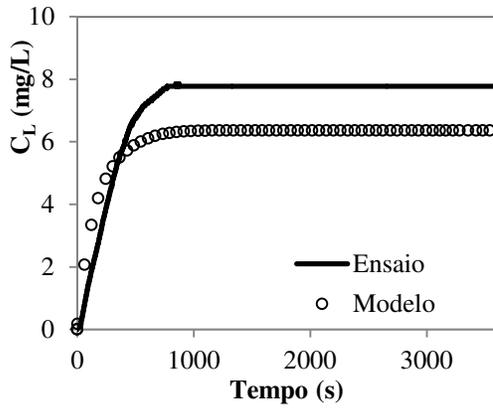


Figura A.17 Ensaio 24: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0062$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

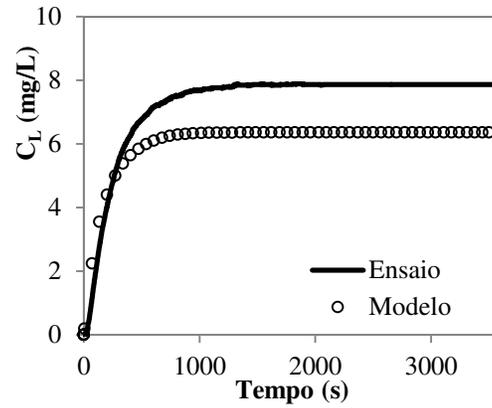


Figura A.18 Ensaio 25: $J_{O_3}^C = 0,60$ mg/s;
 $U_L = 0,0036$ m/s; $[OH_{in}] = 3,2 \times 10^{-6}$ mol/L

Tabela A.1 Desvios relativos entre o modelo de composição constante na fase gasosa ($m=1$ e $n=2$), em relação aos resultados experimentais da Figura A.1

Experimento	$C_{O_3,L(m=1)}$ (mg/L)	$C_{O_3,L(Ex)}$ (mg/L)	DR ($m=1$ e $n=2$) (%)
2	6,79	5,95	12,37
3	5,65	6,65	17,70
4	7,36	8,62	17,12
6	6,87	5,85	14,85
7	5,64	6,55	16,13
8	7,33	8,53	16,37
10	6,80	5,76	15,29
11	5,64	6,21	10,11
12	7,32	8,23	12,43
14	6,80	5,70	16,18
15	5,60	5,97	6,61
16	7,31	7,94	8,62
18	8,00	9,47	18,38
20	6,61	8,23	24,51
21	6,36	7,86	23,58
23	6,35	7,77	22,36
24	6,36	7,77	22,17
25	6,35	7,87	23,94
Média			16,60