

Modelagem matemática de sistemas de ozonização de contato - Parte I : Formulação Teórica

Sérgio Eiger

Professor Associado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Ph.D. em Engenharia Hidráulica e Costeira pela Universidade da Califórnia, Berkeley.

Sidney Seckler Ferreira Filho

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Frederico Almeida Lage Filho

Professor Visitante do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Ph.D. em Engenharia Sanitária e Ambiental pela Universidade da Califórnia, Berkeley

Endereço: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Prof. Almeida Prado 271 -Prédio de Engenharia Civil
Cidade Universitária-São Paulo-Capital CEP: 05508-900
Telefone: (011) 8185396/8185444 Fax: (011) 8185423

RESUMO

Uma ozonização eficiente em processos de tratamento de água requer um sistema com alta eficiência de transferência, visto que: (a) o ozônio não é muito solúvel em água; (b) a otimização da transferência de ozônio em sistemas gás-líquido ser fundamental. Com relação ao modo de transferência, sistemas dos tipos co-corrente e contra-corrente são os mais utilizados. Este artigo é a primeira parte de um texto sobre a modelagem de ozonizador de contato (Parte I) e a aplicação de modelo para o fim de comparação com resultados experimentais (Parte II). O modelo em questão foi desenvolvido a partir da solução analítica exata de um sistema de equações descritivo do processo de ozonização nas fases líquida e gasosa.

ABSTRACT

Efficient ozonation in water and wastewater treatment processes requires a contact system with high transfer efficiency since: (a) ozone gas is not very soluble in water; (b) it is highly desirable to optimize the ozone transfer from gas phase into the liquid phase. Regarding ozone transfer, co-current and counter-current contactors are the most widely utilized ozone transfer systems. This text is Part I of a two paper on ozone contactor modelling and model application. The purpose of Part I was to present the mathematical modelling of co-current and counter-current ozone contactors, based upon the exact analytical solution of a differential equation system describing ozone transfer. The model generated ozone concentration profiles. Further, a model sensitivity analysis was conducted.

Part II of the paper deals with model simulation under certain operation conditions and comparison with corresponding experimental data.

Palavras-chave: ozônio, sistemas de ozonização, tratamento de água.

1-INTRODUÇÃO

A utilização do ozônio como agente oxidante e desinfetante, embora empregado em grande escala em alguns países da Europa Ocidental (França, Alemanha, Suíça, etc...), Europa Oriental (Rússia, Hungria, etc...) e mais recentemente redescoberto pelos norte-americanos, a sua aplicação no Brasil tem sido limitado no tratamento de determinadas categorias de efluentes industriais e processos de tratamento de água visando aplicações específicas em processos industriais, não tendo sido reportado nenhuma aplicação direta no tratamento de águas de abastecimento.

Diferentemente do cloro livre, cloraminas e dióxido de cloro, cuja solubilidade em meio aquoso é relativamente elevada, o ozônio é pouco solúvel e, portanto, a sua aplicação requer estruturas de engenharia que permitam a sua distribuição de forma eficiente na fase líquida.

Além disso, pelo fato do ozônio ser altamente instável, o que requer a sua produção no local de consumo, e por ser altamente tóxico quando presente na fase gasosa, a concepção de sistemas de ozonização requer cuidados especiais.

Muito embora o dimensionamento de sistemas de ozonização ainda seja tratado muito mais como uma arte do que uma ciência, o conhecimento das variáveis intervenientes no processo cresceu de forma significativa nas últimas duas décadas, o que ofereceu uma melhor alternativa para os técnicos envolvidos no projeto e operação de sistemas de ozonização.

2-OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia que permita a modelagem matemática do processo de ozonização e a correspondente distribuição das concentrações de ozônio na fase líquida e fase gasosa. A partir das equações geradas, é efetuada uma análise de sensibilidade das principais variáveis intervenientes no processo de ozonização.

A validação da metodologia proposta é apresentada na Parte II deste trabalho (LAGE FILHO et al (1997)), a partir da confrontação dos resultados observados para sistemas de ozonização operando com diferentes tipos de água bruta com os resultados correspondentes calculados pelo modelo.

3-CONCEPÇÃO DE SISTEMAS DE OZONIZAÇÃO

O processo de ozonização no tratamento de água, esgotos sanitários e efluentes industriais pode ser utilizado tendo-se por propósito (LANGLAIS et al. (1991)):

- (A) Desinfecção e controle de algas.
- (B) Oxidação de compostos inorgânicos (ferro, manganês, etc...).
- (C) Oxidação de compostos orgânicos específicos (compostos fenólicos, pesticidas, etc...), compostos orgânicos causadores de odor e sabor (MIB, geosmin, etc...).
- (D) Redução da concentração de trihalometanos formados durante o processo de oxidação química de águas de abastecimento.

- (E) Redução da concentração de compostos orgânicos precursores de organo-clorados e sub-produtos da desinfecção.
- (F) Auxiliar do processo de floculação.

Um grande número de pesquisadores tem desenvolvido estudos com o propósito de melhor compreender a ação do ozônio presente na fase aquosa nos processos de oxidação química e desinfecção (Ref...). Aliado aos seus aspectos químicos, o conhecimento do comportamento hidrodinâmico dos sistemas de contato gás-líquido é de fundamental importância na concepção de sistemas de ozonização, a serem projetados para um ou mais propósitos específicos.

A aplicação do ozônio no processo de tratamento de água pode ser efetuado em diferentes pontos da estação de tratamento, dependendo do propósito principal da sua aplicação, conforme indicado na Figura 1.

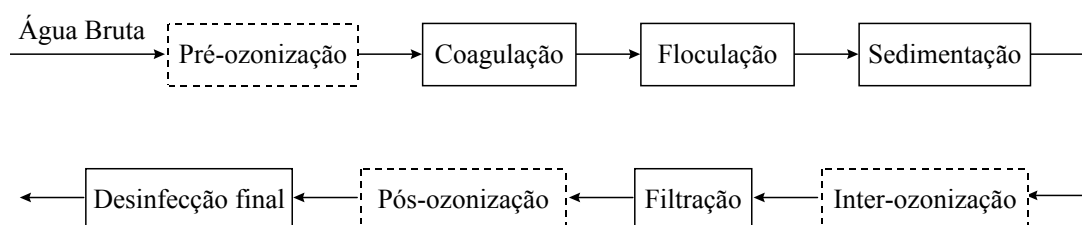


Figura 1 - Pontos possíveis de aplicação de ozônio no processo de tratamento de água

A Tabela 1 apresenta um resumo dos melhores pontos de aplicação do ozônio em função da sua principal finalidade.

Tabela 1 - Aplicação do ozônio no tratamento de água em função de sua finalidade e intervalo de dosagens

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 sintéticos	Inter-ozonização	Média a alta
Desinfecção	Pré-ozonização (Prática norte-americana) Inter-ozonização (Prática européia)	Média a alta
Controle de sub-produtos da desinfecção	Inter-ozonização Pré-ozonização	Média a alta

Do ponto de vista didático, os sistemas de ozonização podem ser divididos em quatro componentes básicos, a saber (FERGUSON et al. (1991)):

- (A) Sistemas de preparação do gás de alimentação que será utilizado na produção de ozônio.
- (B) Gerador de ozônio e sistema de aplicação (placas difusoras, tubulações, etc...)
- (C) Reatores de contato do ozônio gasoso e fase líquida.
- (D) Unidades de destruição do ozônio residual presente na fase gasosa, efluente do reator de contato.

O ozônio pode ser produzido a partir do ar atmosférico, oxigênio puro ou ar atmosférico enriquecido com oxigênio puro. Para todos os sistemas citados, o gás de alimentação deve ser pré-tratado antes da sua introdução no gerador de modo a não ocasionar nenhum prejuízo nas placas dielétricas componentes do sistema gerador de ozônio. As etapas de pré-tratamento, resumidamente, envolvem a remoção de material particulado, compressão do gás e seu posterior resfriamento e retirada de umidade.

A produção de ozônio é efetuada a partir de descargas elétricas entre dois eletrodos separadas por placas dielétricas.

De um modo geral, a frequência de alimentação do gerador de ozônio pode ser agrupado em três diferentes categorias, a saber:

- (A) Geradores de ozônio de baixa frequência (50 ou 60 Hz)
- (B) Geradores de ozônio de média frequência (60 a 1000 Hz)
- (C) Geradores de ozônio de alta frequência (acima de 1000 Hz)

Equipamentos de geração de ozônio com capacidade de trabalho em diferentes frequências permitem, uma vez mantida constante a vazão de gás de entrada, variar a concentração de ozônio produzido na fase gasosa e, conseqüentemente, também variar as dosagens de ozônio aplicada na fase líquida.

O tratamento do gás efluente dos reatores de contato é absolutamente necessário, uma vez que devido à baixa solubilidade do ozônio na fase líquida, a sua transferência a partir da fase gasosa não é completa. Devido à toxicidade do gás efluente dos reatores de contato e dos perigos que pode ocasionar a saúde dos técnicos que trabalham em instalações de ozonização, faz-se necessário a sua destruição, que pode ser efetuada por via térmica ou por via catalítica.

Por razões de segurança, recomenda-se que a concentração máxima de ozônio no ar seja inferior a $0,2 \text{ mg/m}^3$ (0,1 ppmv) para tempos de exposição inferiores a 8 horas e inferior a $0,4 \text{ mg/m}^3$ (0,2 ppmv) para tempos de exposição inferiores a 10 minutos.

Os reatores de contato da fase gasosa com a fase líquida representam a parte constitutiva mais importante de um sistema de ozonização e o seu bom desempenho como operação unitária depende de uma série de fatores tais como a vazão de líquido, vazão de gás, concentração de ozônio no gás de alimentação, das características hidrodinâmicas dos reatores e das características físico-químicas da água bruta.

As concepções mais usuais de sistemas de contato gás-líquido são os reatores de mistura completa, reatores tubulares com escoamento de gás-líquido em contra-corrente, reatores tubulares com escoamento de gás-líquido em co-corrente ou uma combinação entre estes dois últimos (reator com regime de escoamento em contra-corrente e co-corrente), conforme apresentado na Figura 2.

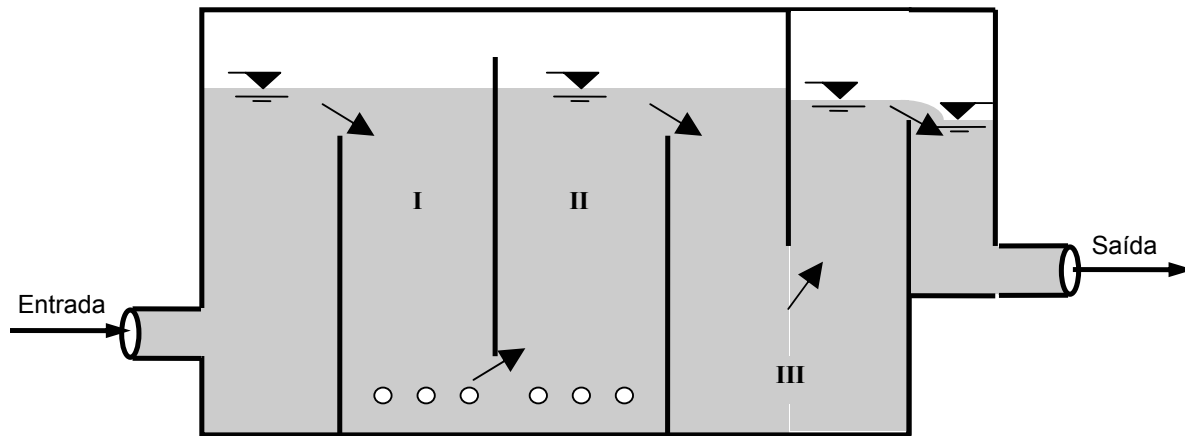


Figura 2 - Concepção de reatores de ozonização
(Fonte: LEV et al. (1992))

Em sistemas de mistura completa, o gás contendo ozônio é introduzido no reator através de um agitador do tipo turbina e dado que a fase líquida encontra-se em intensa agitação, a concentração de ozônio pode ser considerada constante em todo o seu volume.

Sistemas de contato gás-líquido do tipo contra-corrente são caracterizados por apresentarem a fase líquida escoando em sentido contrário à fase gasosa, sendo indicados na Figura 2 como trechos Tipo I. Em sistemas de contato gás-líquido do tipo co-corrente, tanto a fase líquida como a fase gasosa escoam em um mesmo sentido, estando indicados como trechos Tipo II. Os trechos onde não há introdução de ozônio, ocorrendo unicamente a decomposição do ozônio na fase líquida são denominados trechos reativos e estão indicados na Figura 2 como sendo trechos Tipo III.

Reatores de contato em sistemas de ozonização compostos por difusores de bolha fina e multi-compartimentados em reatores do tipo contra-corrente, co-corrente e trechos reativos são os que tem sido mais utilizados atualmente. Tem-se dado maior preferência na adoção deste tipo de concepção de sistemas de ozonização pelo fato deste ser extremamente flexível, permitindo a aplicação de diferentes dosagens de ozônio em diferentes compartimentos do sistema e sua consequente otimização no tocante ao atendimento de um ou mais objetivos específicos.

Segundo TATE (1991), pelo fato deste tipo de sistema de ozonização ser o mais utilizado entre os citados, a modelação matemática proposta para os reatores de contato será desenvolvida para reatores tubulares de ozonização de escoamento em contra-corrente, co-corrente e para trechos reativos.

4-DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

De modo a ser possível a obtenção das equações pertinentes que regem o processo de ozonização em reatores de escoamento em contra-corrente e co-corrente, algumas hipóteses tem que serem formuladas:

- (A) Regime permanente.
- (B) O escoamento da fase gasosa e da fase líquida no interior da coluna de ozonização é admitido como sendo de fluxo tubular ideal. Assim sendo, são desprezados os efeitos de dispersão tanto da fase líquida como da fase gasosa.
- (C) A transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida pode ser modelada matematicamente admitindo a validade da 1ª Lei de Fick, adotando-se a teoria do duplo filme para o equacionamento da transferência do ozônio na fase gasosa e na fase líquida.

- (D) É assumida a validade da Lei de Henry, que relaciona a concentração de saturação do ozônio na fase líquida com uma concentração correspondente de ozônio na fase gasosa, numa situação de equilíbrio entre as fases.
- (E) Tanto os processos de auto-decomposição do ozônio quanto suas reações com compostos orgânicos presentes na fase líquida podem ser agrupados e tratados do ponto de vista matemático como sendo uma reação cinética de primeira ordem, em relação à concentração de ozônio na fase líquida.

Efetuando-se balanços de massa da concentração de ozônio nas fases líquida e gasosa para um elemento de volume de um reator de ozonização, conforme indicado na Figura 3, obtém-se as Equações (1) e (2), respectivamente:

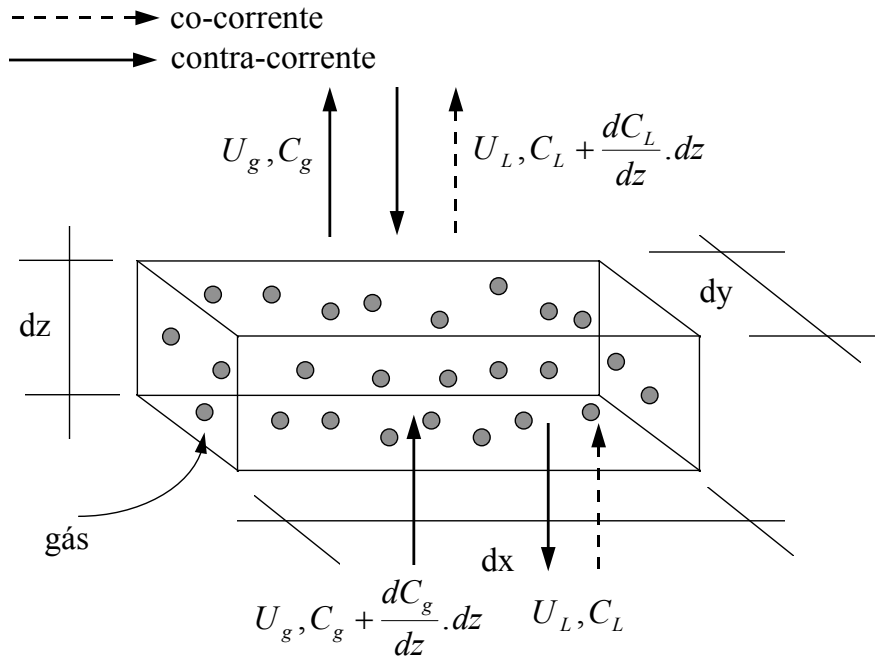


Figura 3 - Elemento de volume de um reator de ozonização

$$U_L \cdot \left(\frac{dC_L}{dz} \right) + K_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L) - k_d \cdot C_L = 0 \quad (1)$$

$$U_g \cdot \left(\frac{dC_g}{dz} \right) + K_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L) = 0 \quad (2)$$

C_L = concentração de ozônio na fase líquida (ML^{-3}).

C_g = concentração de ozônio na fase gasosa (ML^{-3}).

U_L = velocidade aparente do líquido, numericamente igual à vazão volumétrica de líquido dividido pela área da secção transversal da coluna de ozonização (LT^{-1}).

U_g = velocidade aparente do gás, numericamente igual à vazão volumétrica de gás dividido pela área da secção transversal da coluna de ozonização (LT^{-1}).

z = coordenada tomada ao longo de um eixo longitudinal com relação ao reator, orientado de baixo para cima (L).

K_L = coeficiente global de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida (LT^{-1}).

a = área interfacial específica, numericamente igual a área superficial total da fase gasosa dividida pelo volume do reator (L^2/L^3).

C_L^* = concentração máxima de saturação do ozônio na fase líquida em equilíbrio com a concentração do ozônio na fase gasosa (ML^{-3}).

k_d = constante de decaimento do ozônio na fase líquida, função da sua taxa de auto-decomposição, do seu potencial de oxidação química de compostos orgânicos presentes na água bruta, além das características físico-químicas da água bruta (T^{-1}).

Na Equação (1), o primeiro termo à esquerda representa o transporte advectivo do ozônio na fase líquida, o segundo termo representa a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida e, finalmente, o terceiro termo é a taxa de decomposição do ozônio na fase líquida.

Na Equação (2), o primeiro termo à esquerda representa o transporte advectivo do ozônio na fase gasosa e o segundo termo representa a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida.

A concentração de saturação do ozônio na fase líquida C_L^* relaciona-se com a concentração de ozônio da fase gasosa através da Lei de Henry, a saber:

$$H_e = \frac{C_g}{C_L^*} \quad (3)$$

H_e = constante de Henry, m^3 de líquido por m^3 de gás (L^3/L^3).

Substituindo-se a Equação (3) em (1) e (2), obtêm-se as seguintes equações:

$$U_L \cdot \left(\frac{dC_L}{dz} \right) + K_L \cdot a \cdot \left(\frac{C_g}{H_e} - C_L \right) - k_d \cdot C_L = 0 \quad (4)$$

$$U_g \cdot \left(\frac{dC_g}{dz} \right) + K_L \cdot a \cdot \left(\frac{C_g}{H_e} - C_L \right) = 0 \quad (5)$$

O sistema de equações diferenciais ordinárias composto pelas Equações (4) e (5) é linear e pode ser resolvido analiticamente, fornecendo soluções para as concentrações de ozônio nas fases líquida e gasosa em função da coordenada longitudinal. As soluções apresentadas a seguir consideram dois casos distintos em função dos sentidos dos fluxos de líquido e gás (BOYCE et al (1977)).

Com o propósito de facilitar a notação das Equações (4) e (5), ambas podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dC_g}{dz} = a_g C_g + b_g C_L \quad (6)$$

$$\frac{dC_L}{dz} = a_L C_g + b_L C_L \quad (7)$$

onde:

$$a_g = -\frac{K_L \cdot a}{U_g H_e} \quad b_g = \frac{K_L \cdot a}{U_g} \quad a_L = \frac{K_L \cdot a}{U_L H_e} \quad b_L = -\frac{(K_L \cdot a + k_d)}{U_L} \quad (8)$$

Caso 1: Reator de contato com escoamento em contra-corrente

Para um reator com dimensão longitudinal igual a h admite-se a entrada de ozônio pela sua seção transversal de fundo, localizada em $z = 0$, com uma velocidade positiva, de acordo com a Figura 4. A fase líquida é injetada através da seção transversal superior, situada em $z = h$, de forma que a velocidade correspondente é negativa.

Sendo o problema em questão do tipo valor inicial, deve-se fornecer as concentrações em uma das extremidades do reator, através da qual o fluido correspondente é injetado. Assim, de acordo com o mostrado na Figura 4, são admitidas como sendo conhecidas a concentração de ozônio na fase gasosa para $z = 0$, isto é, C_{g0} , e a concentração de ozônio na fase líquida para $z = h$, isto é, C_{Lh} .

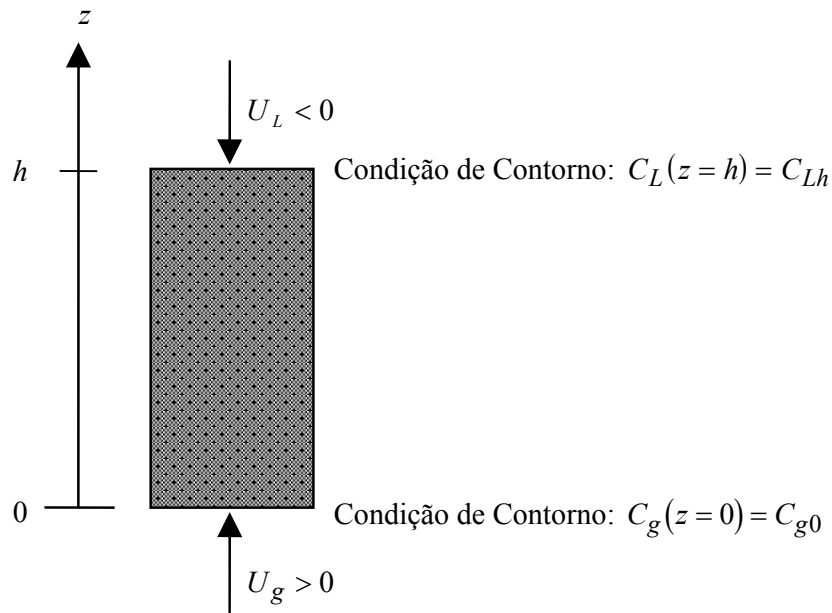


Figura 4: Esquema de um reator de contato em contra-corrente

A solução para esta situação é dada por:

$$C_g(z) = \frac{\alpha_g}{\gamma_g} \exp(r_1 \cdot z) + \frac{\beta_g}{\gamma_g} \exp(r_2 \cdot z) \quad (9)$$

$$C_L(z) = \frac{\alpha_L}{\gamma_L} \exp(r_1 \cdot z) + \frac{\beta_L}{\gamma_L} \exp(r_2 \cdot z) \quad (10)$$

onde:

$$\alpha_g = C_{Lh} \cdot b_g - C_{g0} \cdot (r_2 - a_g) \exp(r_2 \cdot h) \quad (11)$$

$$\beta_g = -C_{Lh} \cdot b_g + C_{g0} (r_1 - a_g) \exp(r_1 \cdot h) \quad (12)$$

$$\gamma_g = (r_1 - a_g) \exp(r_1 \cdot h) - (r_2 - a_g) \exp(r_2 \cdot h) \quad (13)$$

$$\alpha_L = (r_1 - a_g) \alpha_g \quad (14) \quad \beta_L = (r_2 - a_g) \beta_g \quad (15) \quad \gamma_L = b_g \gamma_g \quad (16)$$

e:

$$r_1 = \frac{(a_g + b_L) + \sqrt{\Delta}}{2} \quad (17) \quad r_2 = \frac{(a_g + b_L) - \sqrt{\Delta}}{2} \quad (18) \quad \Delta = (a_g - b_L)^2 + 4a_L b_g \quad (19)$$

Caso 2: Reator de contato com escoamento em co-corrente

Esta situação está mostrada na Figura 5, na qual observa-se que as injeções de ozônio e de líquido ocorrem ambas em $z = 0$, de forma que as velocidades das fases líquida e gasosa são ambas positivas. Neste caso as condições iniciais correspondem às concentrações de ozônio fornecidas na extremidade inferior, ou seja, C_{g0} para a fase gasosa e C_{L0} para a fase líquida.

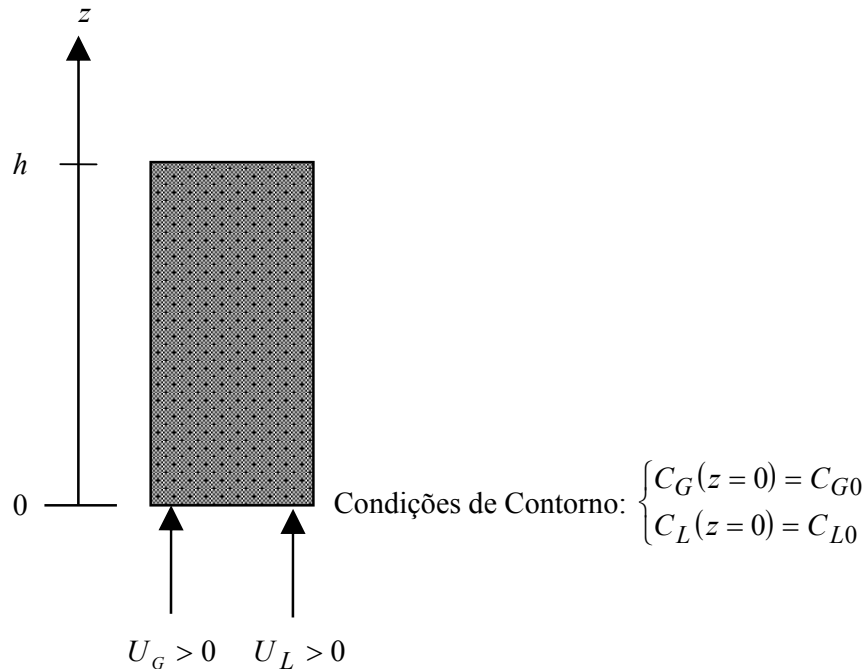


Figura 5: Esquema de um reator de contato em co-corrente

A solução para esta situação é dada por:

$$C_g(z) = \frac{\alpha'_g}{\gamma'_g} \exp(r_1 \cdot z) + \frac{\beta'_g}{\gamma'_g} \exp(r_2 \cdot z) \quad (20)$$

$$C_L(z) = \frac{\alpha'_L}{\gamma'_L} \exp(r_1 \cdot z) + \frac{\beta'_L}{\gamma'_L} \exp(r_2 \cdot z) \quad (21)$$

onde:

$$\alpha'_g = C_{L0}b_g - C_{g0}(r_2 - a_g) \quad (22) \quad \beta'_g = -C_{L0}b_g + C_{g0}(r_1 - a_g) \quad (23)$$

$$\gamma'_g = r_1 - r_2 \quad (24) \quad \alpha'_L = (r_1 - a_g)\alpha'_g \quad (25)$$

$$\beta'_L = (r_2 - a_g)\beta'_g \quad (26) \quad \gamma'_L = b_g\gamma'_g \quad (27)$$

Caso 3: Reator de contato como trecho reativo

Em trechos onde não há introdução de gás, a modelação matemática do processo de ozonização fica extremamente simplificada bastando, unicamente, efetuar-se o balanço de massa do ozônio na fase líquida. Admitindo que a decomposição do ozônio possa ser expressa como um processo cinético de primeira ordem, pode-se escrever:

$$\left(\frac{dC_L}{dz} \right) = - \frac{k_d \cdot C_L}{U_L} \quad (28)$$

A Equação (28) pode ser facilmente integrada, produzindo-se a seguinte expressão que permite o cálculo da concentração de ozônio na fase líquida em função da altura:

$$C_L(z) = C_0 \cdot e^{-\left(k_d/U_L\right)z} \quad (29)$$

Como o número de equações envolvidas no cálculo das concentrações de ozônio na fase líquida e gasosa para sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente é extremamente elevado, de modo a facilitar o processo de cálculo, foi criada uma planilha em Excel denominada “OZZ” que permite a entrada de dados referentes ao sistema de ozonização sendo automaticamente efetuado o cálculo das concentrações de ozônio na fase líquida e gasosa. Caso hajam dados observados de concentração de ozônio na fase líquida o programa oferece como recurso adicional a possibilidade de execução de calibração automática com o propósito de otimizar os valores de K_{La} e k_d de modo que os valores observados sejam os mais próximos possíveis dos valores calculados.

5-ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DAS PRINCIPAIS VARIÁVEIS INTERVENIENTES NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

De posse das Equações (1) e (2) e de suas correspondentes soluções analíticas para reatores tubulares de ozonização em regime de escoamento em co-corrente, contra-corrente e trecho reativo, é possível identificar quais variáveis são as mais significativas na determinação dos perfis de concentração do ozônio na fase gasosa e na fase líquida. Dentre estas, podem ser identificadas as variáveis K_L , a , k_d , e H_e como sendo as mais significativas. Os parâmetros K_L e k_d são, sem sombra de dúvida, os de mais difícil obtenção e apenas podem ser estimados através da execução de ensaios experimentais ou de correlações propostas na literatura. Embora existam inúmeras expressões publicadas que permitem o cálculo de K_L ou $K_L.a$ (WEBER et al. (1996)), o cálculo do K_L será efetuado de acordo com expressão proposta por MARINAS et al. (1993), a saber:

$$K_L = \frac{Sh \cdot D_L}{d_b} \quad (30)$$

K_L = coeficiente de transferência de massa (LT^{-1}).

Sh = número de Sherwood (adimensional)

D_L = coeficiente de difusão molecular do ozônio na fase líquida (L^2T^{-1}).

d_b = diâmetro médio das bolhas do gás na fase líquida (L).

Para sistemas gás-líquido, o número de Sherwood (Sh) pode ser calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$Sh = 2 + 0,0187 \cdot \left(R_{eg}^{0,484} \cdot S_{cL}^{0,339} \cdot \left(\frac{d_b \cdot g^{1/3}}{D_L^{2/3}} \right)^{0,072} \right)^{1,61} \quad (31)$$

$$R_{eg} = \frac{d_b \cdot V_b}{\nu_L} \quad (32)$$

$$S_{cL} = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (33)$$

R_{eg} = número de Reynolds da fase gasosa (adimensional).

S_{cL} = número de Schmidt da fase líquida (adimensional).

V_b = velocidade ascensional das bolhas de gás em cm/min (LT^{-1}).

g = aceleração da gravidade em cm/min^2 (LT^{-2}).

D_L = coeficiente de difusão molecular do ozônio na fase líquida em cm^2/min (L^2T^{-1}).

d_b = diâmetro médio das bolhas do gás na fase líquida em cm (L).

ν_L = viscosidade cinemática da água (L^2T^{-1}).

O diâmetro médio das bolhas de gás em um sistema de ozonização varia tipicamente de 1,0 mm a 4,0 mm e é função principalmente do tipo de difusor empregado. Difusores de bolha fina produzem bolhas com diâmetro da ordem de 1,0 mm a 2,5 mm e são, de modo geral, os mais empregados, pelo fato de proporcionarem maiores áreas superficiais de gás por

unidade de volume de reator. Os valores da área interfacial específica e da velocidade ascensional das bolhas de gás podem ser calculadas de acordo com as seguintes expressões (MARINAS et al. 1993):

$$V_b = \left(20 + 33,8 \cdot e^{-4,88 \cdot d_b}\right) \cdot \frac{1,004}{\mu} \quad (34)$$

V_b = velocidade ascensional das bolhas de gás em cm/s (LT^{-1}).
 d_b = diâmetro médio das bolhas do gás na fase líquida em cm (L).
 μ = viscosidade dinâmica da água em cP.

$$a = \left(\frac{6 \cdot U_g}{(V_b + U_L) \cdot d_b} \right) \quad (35)$$

A constante de Henry é função de inúmeros fatores tais como o pH, temperatura e intensidade iônica (SOTELO (1989)). Muito embora exista um grande número de expressões para o cálculo de H_e , este será considerado, neste trabalho, como sendo função unicamente da temperatura, a saber (LANGLAIS et al. (1991)):

$$H_e = \frac{e^{\left(22,3 - \left(4,030/T\right)\right)}}{4,56 \cdot T} \quad (36)$$

H_e = constante de Henry expressa como m^3 de líquido por m^3 de gás (L^3/L^3)
 T = temperatura em graus Kelvin (K^0)

A constante de decaimento do ozônio na fase líquida (k_d) é o parâmetro mais difícil de ser estimado, pois depende das características físico-químicas da água a ser ozonizada. Sua melhor forma de obtenção é através da execução de ensaios experimentais. Uma vez que as principais variáveis que interferem na taxa de decaimento do ozônio em águas naturais são o pH, alcalinidade, carbono orgânico total (COT), ferro, manganês, brometos, entre outros, alguns pesquisadores tem realizado experimentos com o propósito de obterem uma expressão matemática que permita a estimativa de k_d . Dentre estas, pode-se citar a expressão proposta por YURTERI et al. (1988) apud LE SAUZE et al (1993), a saber:

$$\log(k_d) = -3,98 + 0,66 \cdot pH + 0,61 \cdot \log(COT) - 0,42 \cdot \log\left(\frac{Alc}{10}\right) \quad (37)$$

k_d = constante de decaimento do ozônio na fase líquida em h^{-1} (T^{-1}).
 COT = concentração de carbono orgânico total em mg/l (ML^{-3}).
 Alc = alcalinidade da água em mg/l $CaCO_3$ (ML^{-3}).

Assumindo um sistema de ozonização com uma vazão de aproximadamente 100 l/s e tempo de detenção hidráulico na coluna de 6 minutos, pode-se estudar o impacto das variáveis K_{La} , k_d , e da concepção do sistema de ozonização no perfil de concentração do ozônio na fase líquida e na fase gasosa. Apresenta-se, a seguir, algumas destas simulações.

Simulação 1 - Comportamento dos sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente.

As principais características do sistema de ozonização em questão estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Simulação 1 - Comportamento dos sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente. Características do sistema de ozonização.

Vazão (l/s)	100
Tempo de detenção (min)	6,0
Concentração de ozônio aplicada (mg/l)	1
Porcentagem de ozônio em massa no gás de alimentação	2,0
Gás de alimentação	Oxigênio
Diâmetro das bolhas (mm)	1,5
$K_L a$ - sistema em contra-corrente (s^{-1})	$3,49 \cdot 10^{-3}$
$K_L a$ - sistema em co-corrente (s^{-1})	$3,23 \cdot 10^{-3}$
Temperatura (C°)	20
pH	6,8
Carbono orgânico total (mg/l)	4,0
Alcalinidade (mg/l $CaCO_3$)	18,0
Constante de Henry (m^3/m^3)	3,876
k_d (s^{-1})	$1,63 \cdot 10^{-3}$

Os valores de K_L , a , k_d , e H_e foram calculados através das Equações 30, 35, 37 e 36, respectivamente.

Os resultados das concentrações de ozônio na fase líquida e na fase gasosa estão apresentadas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

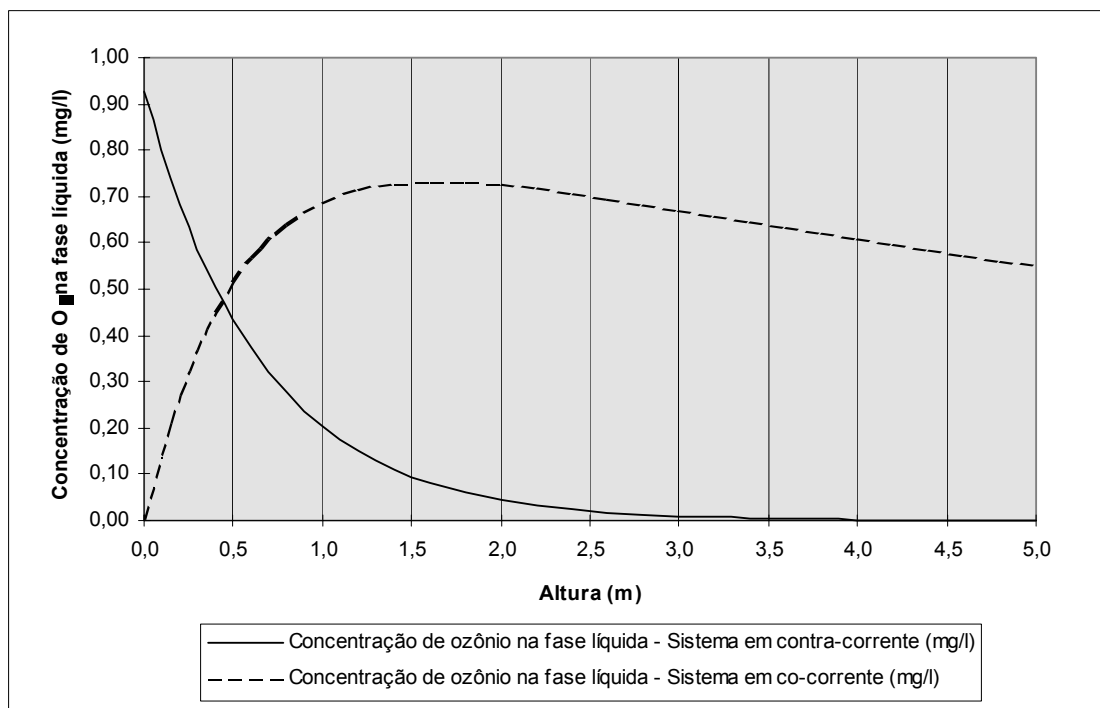


Figura 6 - Perfis de concentração do ozônio na fase líquida em sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente.

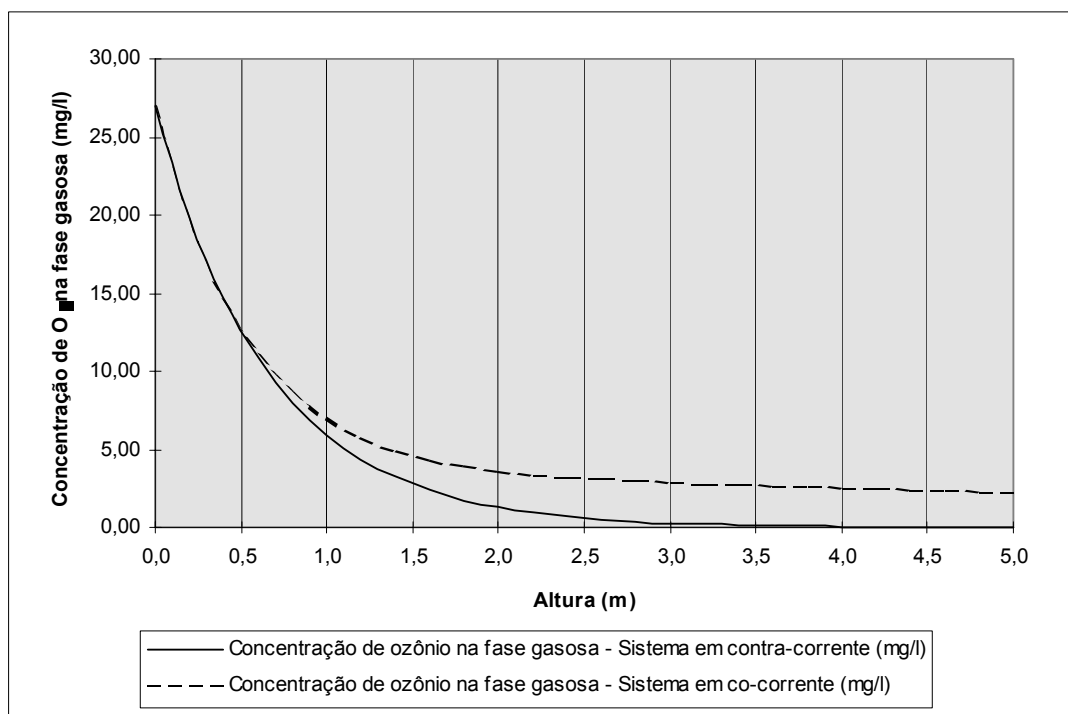


Figura 7 - Perfis de concentração do ozônio na fase gasosa em sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente.

Conforme pode ser observado na Figura 6, a concentração de ozônio na fase líquida é muito melhor distribuída na coluna em sistemas de ozonização em co-corrente do que quando comparado com sistemas de ozonização em contra-corrente.

Por outro lado, a concentração de ozônio no efluente da coluna é maior em sistemas em contra-corrente do que em sistemas em co-corrente. Esta é uma das vantagens de sistemas de ozonização em contra-corrente pois, uma vez sendo possível a obtenção de maiores valores de concentração de ozônio na fase líquida, é possível, não apenas diminuir a dosagem de ozônio aplicado nas colunas subsequentes, como também otimizar o processo de desinfecção através do aumento da concentração de ozônio afluente nas colunas subsequentes.

No que diz respeito a concentração de ozônio na fase gasosa, conforme pode ser observado na Figura 7, não há uma diferença significativa entre ambos os perfis ao longo da altura. No entanto, a concentração de ozônio na fase gasosa em sistemas em co-corrente são ligeiramente maiores do que quando comparado com sistemas em contra-corrente. Tal fato impõe algumas restrições no que diz respeito à adoção de sistemas de ozonização em co-corrente, visto que a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida não é completa, incorrendo, desta forma, em um maior custo financeiro quando comparado com sistemas de ozonização em contra-corrente, dado que será necessário uma maior dosagem de ozônio aplicada para que seja possível garantir a mesma massa de ozônio transferida para a fase líquida.

Também pode-se observar que a transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida é praticamente completa em colunas de ozonização de sistemas em contra-corrente para alturas superiores de 4,0 metros e este é um dos principais motivos pelo qual a altura das colunas componentes de reatores de ozonização possuem, em geral, alturas da ordem de 5,0 metros.

Simulação 2 - Variação do parâmetro $K_{L,a}$ no comportamento de sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente.

As principais características do sistema de ozonização em questão estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Simulação 2 - Variação do parâmetro $K_{L,a}$ no comportamento de sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente.

Vazão (l/s)	100
Tempo de detenção (min)	6,0
Concentração de ozônio aplicada (mg/l)	1
Porcentagem de ozônio em massa no gás de alimentação	2,0
Gás de alimentação	Oxigênio
Diâmetro das bolhas (mm)	1,5
Temperatura (C°)	20
pH	6,8
Carbono orgânico total (mg/l)	4,0
Alcalinidade (mg/l CaCO ₃)	18,0
Constante de Henry (m ³ /m ³)	3,876
k_d (s ⁻¹)	$1,63 \cdot 10^{-3}$

Os valores mestre de $K_{L,a}$ para os sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente foram calculados de acordo com as Equações 30 e 35. Define-se valor mestre como sendo aquele valor base obtido do equacionamento matemático já exposto (Equações 30 a 37). Em torno do valor mestre de $K_{L,a}$ variou-se o seu valor inferiormente e superiormente de modo a ser possível estabelecer o impacto da sua variação no perfil de concentração de ozônio da fase líquida.

As Figuras 8 e 9 apresentam, respectivamente, o perfil de concentração do ozônio na fase líquida para sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente para diferentes valores de $K_{L,a}$.

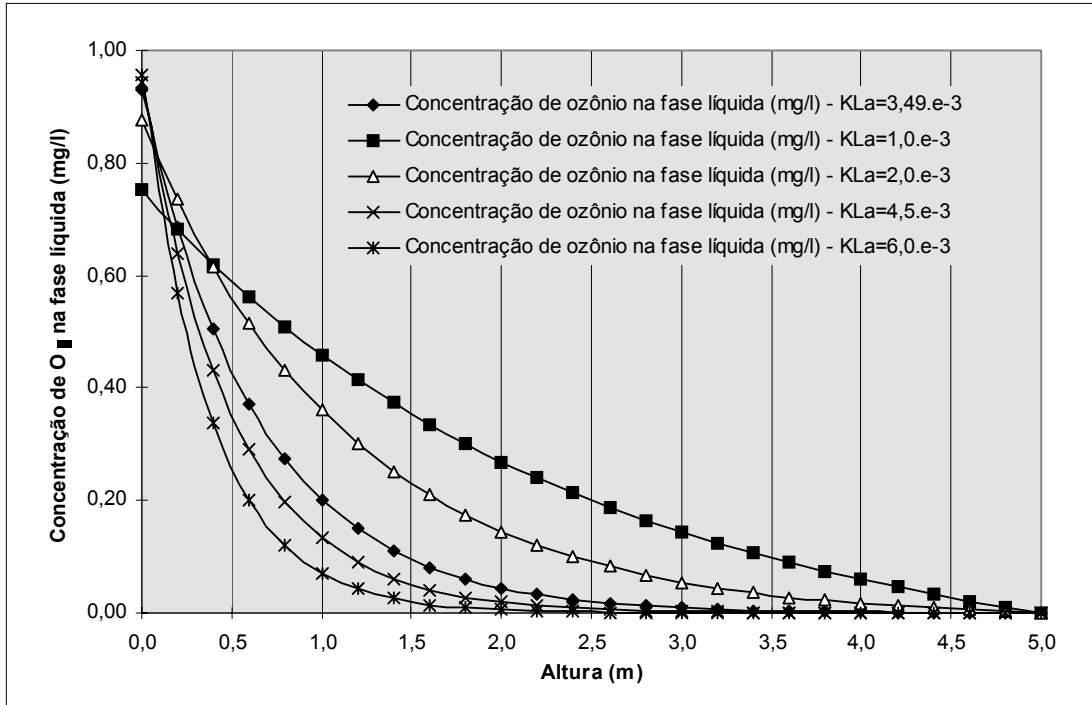


Figura 8 - Perfis de concentração do ozônio na fase líquida em sistemas de ozonização em contra-corrente para diferentes valores de $K_{L,a}$.

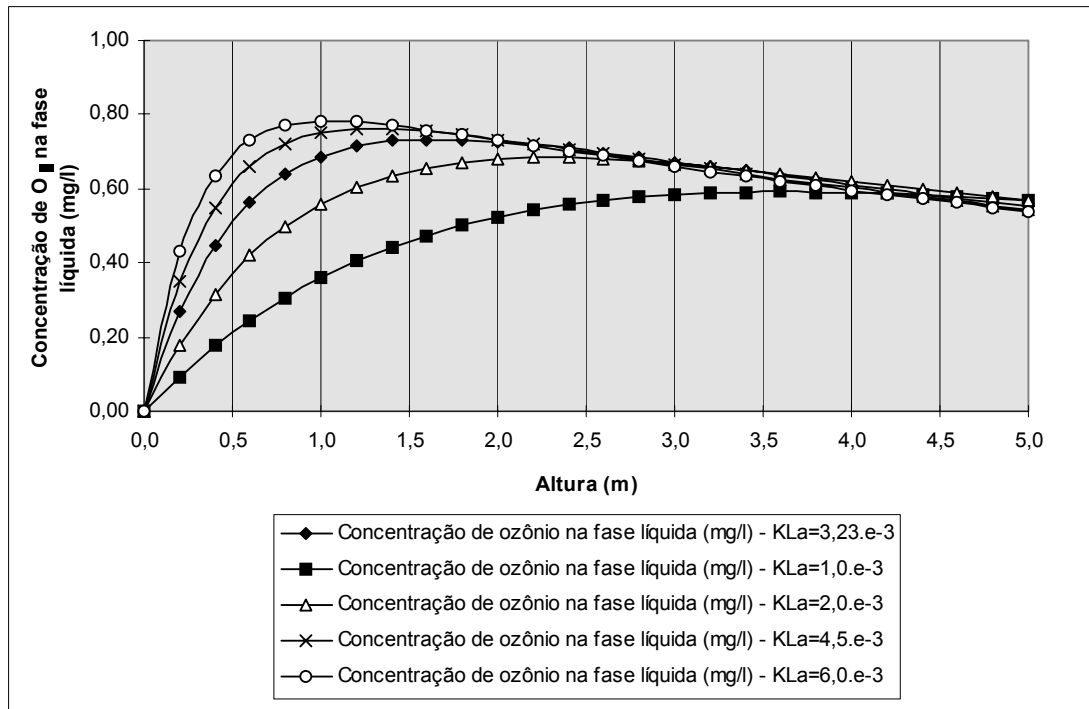


Figura 9 - Perfis de concentração do ozônio na fase líquida em sistemas de ozonização em co-corrente para diferentes valores de K_{La} .

Analisando-se as Figuras 8 e 9, mais uma vez, pode-se observar que, independente do valor de K_{La} , sistemas de ozonização em co-corrente apresentam perfis de concentração de ozônio na fase líquida mais uniforme do que quando comparado com sistemas de ozonização em contra-corrente. O mais importante é que, para ambos os sistemas, pode ser bem evidenciada a importância do parâmetro K_{La} nos perfis de concentração de ozônio na fase líquida.

Embora a simulação dos perfis de concentração de ozônio na fase líquida para sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente sejam afetados de forma significativa pelo valor do parâmetro K_{La} ou K_L ainda sim, existem na literatura inúmeras expressões empíricas que permitem obter uma estimativa do seu valor.

É interessante observar que, para sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente operados sob idênticas condições, os valores de K_{La} calculados são ligeiramente diferentes. Isto deve-se ao fato de que em sistemas de ozonização em contra-corrente o valor da área interfacial específica ser superior quando comparado com sistemas de ozonização em co-corrente. Fisicamente, esta diferença pode ser explicada pelo fato do tempo de detenção hidráulico das bolhas em ambos os reatores serem diferentes.

Simulação 3 - Variação do parâmetro k_d no comportamento de sistemas de ozonização em contra-corrente.

As principais características do sistema de ozonização em questão estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Simulação 3 - Variação do parâmetro K_d no comportamento de sistemas de ozonização em contra-corrente.

Vazão (l/s)	100
Tempo de detenção (min)	6,0
Concentração de ozônio aplicada (mg/l)	1
Porcentagem de ozônio em massa no gás de alimentação	2,0
Gás de alimentação	Oxigênio
Diâmetro das bolhas (mm)	1,5
Temperatura (C°)	20
pH	6,8
Carbono orgânico total (mg/l)	4,0
Alcalinidade (mg/l CaCO ₃)	18,0
Constante de Henry (m ³ /m ³)	3,876
K_{La} - sistema em contra-corrente (s ⁻¹)	$3,49 \cdot 10^{-3}$

O valor mestre de k_d para o sistema de ozonização em contra-corrente foi calculado de acordo com a Equação 37. Em torno deste valor mestre variou-se o seu valor inferiormente e superiormente de modo a ser possível estabelecer o impacto da sua variação no perfil de concentração de ozônio da fase líquida.

A Figuras 10 apresenta o perfil de concentração do ozônio na fase líquida para sistema de ozonização em contra-corrente para diferentes valores de k_d .

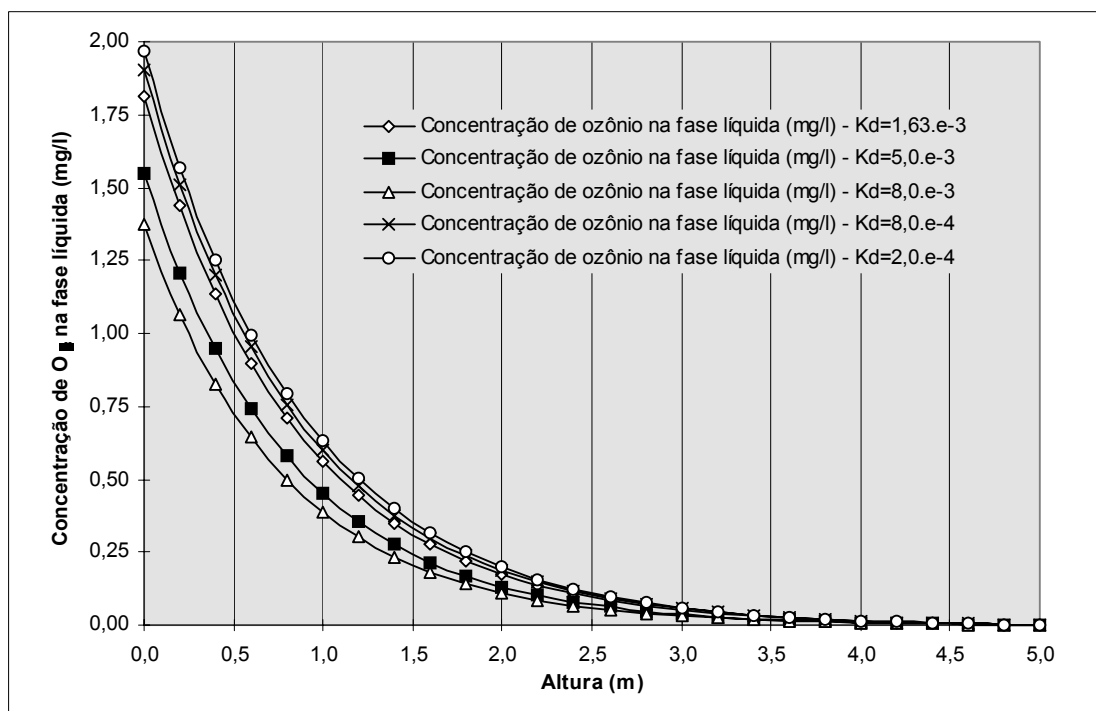


Figura 10 - Perfis de concentração do ozônio na fase líquida em sistemas de ozonização em contra-corrente.

Como era de se esperar, de acordo com a Figura 10, é possível verificar que o impacto do parâmetro k_d no perfil de concentração de ozônio na fase líquida é, sem dúvida, significativo. Evidentemente, quanto menor é o seu valor maiores são as concentrações de ozônio ao longo do reator e vice-versa.

O grande problema na aplicação da modelação matemática proposta para a simulação da concentração de ozônio na fase líquida para sistemas de ozonização em contra-corrente e co-corrente é a definição do valor de k_d . É importante perceber a diferença entre o cálculo de K_L e k_d . Enquanto no cálculo de K_L é possível utilizar com uma razoável segurança algumas das inúmeras expressões empíricas propostas na literatura, especialmente no campo da Engenharia Química, o valor de k_d apenas pode ser obtido através de ensaios específicos pois inúmeras são as variáveis que a influenciam.

Embora alguns pesquisadores tenham proposto algumas expressões de natureza empírica para a determinação do parâmetro k_d a sua validade é muito limitada sendo que a sua aplicação requer muita sensibilidade e senso crítico.

Um outro problema inerente à utilização destas expressões de natureza empírica para a estimativa de k_d é o fato de muitas vezes este não ser um parâmetro constante ao longo do sistema de ozonização. Como muitas vezes um sistema de ozonização é composto por diferentes reatores alocados em série, com aplicação de ozônio efetuada de forma escalonada, tem-se reportado, na prática, que as constantes de decaimento do ozônio na fase líquida não permanecem constantes ao longo do sistema. De modo geral, os valores de k_d tendem a decrescer com o aumento do tempo de detenção hidráulico.

Uma das prováveis explicações é que, muito embora os compostos orgânicos presentes em águas naturais sejam agrupados coletivamente como carbono orgânico total (COT), estes apresentam diferentes graus de susceptibilidade de ataque do ozônio. Isto faz com que os compostos mais facilmente destruídos pelo ozônio sejam consumidos primariamente no primeiro reator de ozonização exercendo, deste modo, um maior consumo de ozônio, o que irá refletir no valor de k_d . Nas colunas de ozonização subsequentes o valor de k_d tenderá a cair uma vez que a principal demanda de ozônio já foi satisfeita na primeira coluna.

Esta variabilidade no valor de k_d será enfocada com maiores detalhes na Parte II deste artigo através da análise de resultados experimentais e confrontação com os resultados calculados.

6-CONCLUSÕES

Com base no exposto, pode-se dizer que:

- A caracterização hidrodinâmica e modelação matemática de reatores de ozonização em contra-corrente e co-corrente não é algo simples. A hipótese de que ambas as fases gasosa e líquida comportam-se como fluxo tubular ideal permite que o conjunto de equações diferenciais que regem a concentração de ozônio na fase líquida e gasosa possam ser solucionadas analiticamente, o que permite a obtenção dos perfis de concentração de ozônio em ambos os reatores de ozonização.
- Quando operados sob mesmas condições, sistemas de ozonização em co-corrente apresentam perfis de concentração de ozônio na fase líquida mais bem distribuídos do que quando comparado com sistemas em contra-corrente. Por outro lado, a transferência do ozônio da fase gasosa em sistemas de ozonização em contra-corrente é mais eficiente do que em sistemas de ozonização em co-corrente.

- Dentre as variáveis mais importantes que influenciam a distribuição de concentração de ozônio na fase líquida e gasosa destacam-se o coeficiente global de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida (K_L), a área interfacial específica (a) e a constante de decaimento do ozônio na fase líquida (k_d).
- Enquanto o cálculo da área interfacial específica pode ser efetuada de modo determinístico e o valor de K_L pode ser estimado através da utilização de equações empíricas desenvolvidas no campo da Engenharia Química, o valor de k_d apenas pode ser estimado em função de estudos e ensaios em escala de laboratório e piloto pois este é função primariamente das características da água bruta. Deste modo, recomenda-se que a utilização do modelo “OZZ” seja efetuada com moderação e senso crítico evitando, assim, a obtenção de resultados não condizentes com a realidade física.

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOYCE, W.E., DiPRIMA, R.C. **Elementary differential equations and boundary value problems**. John Wiley & Sons, New York, 1977.
- FERGUSON, D.W., GRAMITH, J.T., McGUIRE, M.J. Applying ozone for organics control and disinfection: a utility perspective. **Journal American Water Works Association**, p. 32-39, May, 1991.
- KAWAMURA, S. **Integrated design of water treatment facilities**. John Wiley & Sons, New York, 658p. 1991.
- LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A., BRINK, D.R. **Ozone in water treatment: Application and Engineering**. Lewis Publishers, Chelsea MI, 569 p., 1991.
- LEV, O., REGLI, S. Evaluation of ozone disinfection systems: characteristic concentration C. **Journal of Environmental Engineering**, p.477-494, July/August. 1992.
- LE SAUZE, N., LAPLANCHE, A., MARTIN, N., MARTIN, G. Modelling of ozone transfer in a bubble column. **Water Research**, p. 1071-1083, v.27, n.6, 1993.
- 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**, p. 90-99, March, 1993.
- SOTELO, J.L., BELTRAN, F.J., BENITEZ, F.J., BELTRAN-HEREDIA, J. Henry's law constant for the ozone-water system. **Water Research**, p. 1239-1246, v.23, n.10, 1989.
- TATE, C. Survey of ozone installations in North America. **Journal American Water Works Association**, p. 40-47, May, 1991.
- WEBER, W.J.; DiGIANO, F.A **Process dynamics in environmental systems**. John Wiley & Sons, New York, 943p. 1996.