

“DESENHO E MONTAGEM DE UM SISTEMA PARA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO EM ESCALA LABORATORIAL”

O ozônio, a forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente, decompondo-se rapidamente a oxigênio e radicais hidroxila a temperaturas superiores a 35 °C. O ozônio é um agente oxidante muito poderoso ($E^0 = 2,08 \text{ V}$) quando comparado a outros agentes oxidantes como por exemplo H_2O_2 ($E^0 = 1,78 \text{ V}$), permitindo que esta espécie possa reagir com uma numerosa classe de compostos (Kunz e col. *Proc.Fifth Braz. Symp. Chem. Lignins and Other Wood Comp.. Curitiba- Pr 1997*, 92).

Devido a instabilidade do ozônio, o que impede sua armazenagem, torna-se necessário sua geração “in situ”. Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais difundido é o método de descarga por efeito corona, sendo utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis comercialmente. Através deste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a alta voltagem. Isto causa a dissociação do oxigênio com conseqüente recombinação com outras moléculas de oxigênio formando ozônio (Metcalf & Eddy. *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse. McGraw-Hill international Editions. Third Edition, 1991*; p 349; Lin e col. *Chem. Eng. 1993*, may, 112). O rendimento deste processo varia entre 1 e 4 % para ar e entre 6 e 14 % para oxigênio (Rice, *Principles and Practices of Chemical Oxidation In Wastewater Treatment April 13 – 14, 1996*. Nashville, Tennessee).

A partir de sua descoberta e considerando suas características altamente oxidantes, o ozônio despertou grande interesse sendo atualmente empregado para as mais diversas finalidades. Sua primeira aplicação em escala industrial se deu no início deste século na França, utilizado como agente desinfetante de águas de abastecimento, sendo a partir desta data, também empregado com sucesso em sistemas de tratamento de água (Glaze, *Environ. Sci. Technol. 1987*, 21, 224; Mark, *Ingin. Quim. 1994*, abril, 87; Weber e col. *Environ. Sci. Technol. 1986*, 20, 970). No entanto a grande dificuldade encontrada para utilização de ozônio em larga escala foi o alto custo dos sistemas de geração do gás. Contudo nesta década, com a utilização do ozônio para o branqueamento de polpa celulósica, em substituição ao

cloro na obtenção de polpas chamadas TCF (total chlorine free), o ozônio novamente adquiriu importância no cenário internacional (Weber e col. *Environ. Sci. Technol.* 1986, 20, 970). Isto impulsionou o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitaram a construção de ozonizadores de menor custo e de maior
5 eficiência. Com isso o ozônio tem tornado-se atrativo para aplicação em outros campos, como por exemplo no tratamento de efluentes, motivado pelo barateamento dos seus custos.

Nesta invenção descreve-se a montagem e otimização de um sistema de ozonização em escala de laboratório, para sua utilização principalmente em estudos
10 de tratamento de efluentes. Também é descrito o interfaceamento de um espectrofotômetro a um microcomputador, utilizado para o monitoramento do ozônio).

O sistema para ozonização é constituído por um ozonizador marca ozocav ZT-2 (Inter Ozone Ingenieria Ecologica, Santiago-Chile). Este equipamento, permite
15 a produção de ozônio a 3 níveis distintos. Seu princípio de geração do gás baseia-se no método de descarga por efeito corona, sendo o oxigênio puro o gás de alimentação do sistema.

O reator empregado no sistema possui forma tubular com capacidade para 500 mL de amostra, no entanto é aconselhável a sua utilização com 80 % de seu
20 volume (400 mL) para melhor eficiência deste, impedindo assim que este transborde devido a agitação do sistema durante a injeção do gás. A entrada do gás se dá pela parte inferior passando por uma placa porosa de vidro sinterizado para melhor transferência de massa da fase gasosa para a líquida.

O ozônio é determinado espectrofotometricamente a 258 nm ($\epsilon = 3000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Chiou e col. *Ozone Sci. & Eng.* 1995, 17, 329) utilizando-se um
25 espectrofotômetro marca Micronal modelo B 382. A corrente gasosa que contém a mistura de oxigênio e ozônio é passada através de uma célula de fluxo de 1 cm localizada no interior do espectrofotômetro.

Todas as mangueiras utilizadas no sistema são compostas de polietileno ou
30 silicone, pois estes materiais são inertes ao ataque químico do ozônio. O ozônio residual do sistema é destruído pela passagem do gás por um frasco lavador

contendo iodeto de potássio, evitando-se assim que este seja descartado na atmosfera local. A figura 1 apresenta um diagrama esquemático do sistema de ozonização.

O espectrofotômetro está interfaceado com um microcomputador Pentium 200 MHz, compatível com a linha PC-IBM, através de uma interface paralela de 8 bits. A interface construída no próprio laboratório, utiliza uma porta do usuário de comunicação bidirecional programável, modelo 8255 operando de modo assíncrona. Esta porta foi empregada para gerar os sinais de controle necessários para aquisição e transferência de dados do espectrofotômetro para o computador através de um conversor analógico/digital (A/D) 8 bits (ADC 0808). A figura 2 demonstra o esquema eletrônico da interface desenvolvida.

O processo de conversão dos dados analógico para o digital é comandado por um sinal enviado pelo microcomputador ao A/D, sendo que o número de dados adquiridos é pré-selecionado pelo usuário, assim como o tempo total de monitoramento do sistema de ozonização.

O programa de gerenciamento da interface e aquisição dos dados foi desenvolvido em linguagem Visual Basic 3.0, tendo como ambiente de trabalho o Windows 95. O programa foi construído nesta linguagem para oferecer uma interface gráfica de fácil manuseio pelo usuário, buscando obter o máximo de proveito do circuito eletrônico, controlando a função de leitura de absorvância em função do tempo.

Além de fazer a aquisição e armazenamento dos dados o programa permite uma etapa de tratamento das curvas que indicam a variação da concentração de ozônio proveniente do reator por unidade de tempo (figura 3). Após atingir o estado estacionário de produção de ozônio, o programa permite calcular a concentração inicial do gás através da Lei de Beer. A intervalos de tempo previamente selecionados pelo usuário, os dados da curva são integrados e a quantidade de ozônio consumido é então determinada para cada faixa, como exemplificada na figura 3 que mostra uma curva típica de ozônio residual durante a ozonização. Nesta curva o ponto (a) é utilizado para cálculo da concentração inicial do gás, os

pontos (b), (c) e (d) são os intervalos selecionados para o cálculo do consumo de ozônio.

Outro aspecto desta invenção teve como finalidade avaliar a produção mássica de ozônio nos três níveis de produção de ozônio do ozonizador, bem como o tempo necessário para que este atingisse o estado estacionário. Para tanto a vazão de entrada de gás foi ajustada a 15 L . h⁻¹ de oxigênio, esta vazão foi escolhida para trabalho com o equipamento pois vazões mais baixas apresentam problemas de perda de carga. Este fato está relacionado com a dificuldade à passagem de gás pela placa porosa do reator diminuindo sensivelmente a vazão deste na saída do reator.

A figura 4 mostra a variação da produção de ozônio em função do tempo de ozonização, para os 3 níveis com vazão de entrada de oxigênio igual a 14,96 (±0,01) L.h⁻¹. Nesta figura pode-se observar que o estado estacionário é alcançado após aproximadamente 5 minutos de operação do equipamento, para os níveis 1 e 2, para o nível 3 no entanto o estado estacionário é atingido após 8 minutos. As produções de ozônio pelo equipamento, após um período de 10 minutos, são de 0,08; 0,14 e 0,35 g . h⁻¹ para os níveis 1, 2 e 3 respectivamente.

A transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida é um processo limitante na utilização deste gás como agente oxidante. Vários modelos têm sido propostos para descrever a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida (Treybal, R.E., Mc Graw Hill, 2^o edição, 1991). Geralmente estes modelos postulam que a concentração em ambas as fases é homogênea, com exceção de uma delgada zona em torno da interface gás líquido.

Para determinar-se o coeficiente de transferência de massa (K_La) é necessário calcular-se o balanço de massa na fase limitante (líquida). O balanço de massa nesta fase pode ser calculada através da seguinte equação (Treybal, R.E., Mc Graw Hill, 2^o edição, 1991) :

$$dC_L/dt = K_{L,a} \cdot (C_L^{sat} - C_L) - K_d \cdot C_L \quad (1)$$

Onde:

K_La = coeficiente de transferência de massa para a fase líquida em min⁻¹.

C_L^{sat} = Concentração de saturação de ozônio no líquido em $mg \cdot L^{-1}$, nas condições de operação (temperatura (T), pressão parcial de ozônio (p_{O_3})).

C_L = Concentração de ozônio no seio da solução em $mg \cdot L^{-1}$.

K_d = Constante de decomposição de ozônio (min^{-1}).

5 t = tempo de ozonização (min).

Sob condições hidrodinâmicas, de pH e de temperatura constantes, K_d e $K_L a$ são constantes e a equação (1) pode ser integrada, resultando em:

$$C_L = (K_L a / K_L a + K_d) * C_L^{sat} + [C_{L0} - (K_L a / K_L a + K_d) * C_L^{sat}] * \exp^{-(K_L a + K_d)t} \quad (2)$$

10 Esta equação demonstra a relação da concentração de ozônio dissolvido em função do tempo, tendo como parâmetros a constante de autodecomposição K_d e o coeficiente de transferência de massa $K_L a$ e a concentração de saturação no líquido C_L^{sat} .

Para determinar-se a constante de decomposição de ozônio (K_d) utilizou-se a relação obtida por Sullivan e colaboradores (Sullivan e col. *Aiche Symp. Series* 15 **1979**, 76, 142):

$$-dC_L/dt = 9,811 \cdot 10^7 \exp(-5606/T) \cdot [OH]^{0,123} (C_L) \quad (3)$$

Esta relação considera que a velocidade de autodecomposição é de primeira ordem em relação a concentração de ozônio no líquido e depende da concentração de íons hidroxila e da temperatura.

20 Durante o desenvolvimento de todos experimentos realizados, a solução contida no reator foi mantida a uma temperatura de 26 °C e pH 2. O pH ácido foi utilizado devido ao fato do ozônio apresentar uma menor velocidade de autodecomposição. A concentração de ozônio dissolvido foi determinada pelo método colorimétrico de indigo (APHA. *Metodos normalizados para el analisis de* 25 *aguas potables y residuales (II parte)*. New York, Amer. Publ. Health Ass. **1988**, 4-183). Da equação (3) obtem-se um valor de $K_d = 0,024 \text{ min}^{-1}$.

A concentração de saturação do ozônio no líquido, que era constituído de água deionizada a pH2, o que elimina as interferências de autodecomposição e reações de ozônio com algum substrato, foi determinada após 30 minutos de 30 ozonização (para assegurar-se de que a fase líquida estivesse saturada do gás). A concentração de saturação foi de $5,75 (\pm 0,21) \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

A concentração de ozônio dissolvido no líquido em função dos diversos tempos de ozonização apresenta um comportamento exponencial, como mostra a figura 5, na qual a curva descreve a concentração de ozônio dissolvido na solução contida no reator (água deionizada, pH 2) em função do tempo de ozonização, com vazão igual a 14,96 ($\pm 0,01$) L.h⁻¹ e temperatura de 26°C). Esta curva pode ser descrita pela equação (4).

$$C_{O_3} = 6,19 + (-5,45) \cdot e^{(-t/5,23)} \quad (4)$$

Onde: C_{O_3} = concentração de ozônio em mg . L⁻¹

t = tempo em minutos.

No entanto, podemos observar uma dispersão aleatória dos dados em torno da curva que descreve o modelo experimental. Para minimizar esta dispersão utilizou-se um ajuste dos dados utilizando-se o método de Savitzky-Golay, obtendo-se a curva ajustada mostrada na figura 6 e a equação (5):

$$C_{O_3} = 5,90 + (-5,23) \cdot e^{-t/4,52} \quad (5)$$

A figura 7 representa o erro entre os valores previstos pela equação (4) (sem ajuste), e a equação (5) (ajustada), em relação aos dados obtidos experimentalmente. O tratamento dos dados pelo método de Savitzky-Golay resultou numa menor diferença entre os valores previstos pela equação e os valores verdadeiros. Portanto utilizou-se a equação (5) para a determinação de $K_L a$.

Substituindo-se os dados da equação (5) na equação (3), obtém-se um $K_L a$ de 0,242 min⁻¹, evidenciando uma eficaz transferência de massa no reator quando comparada a reatores com diferentes arquiteturas (Mendez e col. *Proyecto Fontec. Informe Final. Universidad de Concepcion, Chile. Febrero, 1996*).

O sistema para ozonização aqui descrito é de fácil construção e utilização pelo usuário. A interface desenvolvida agiliza sensivelmente o sistema permitindo uma rápida aquisição e tratamento dos dados.

Este equipamento é de grande valia para utilização do ozônio em escala de laboratório tanto para estudos de sistemas modelos, quanto para efluentes industriais.

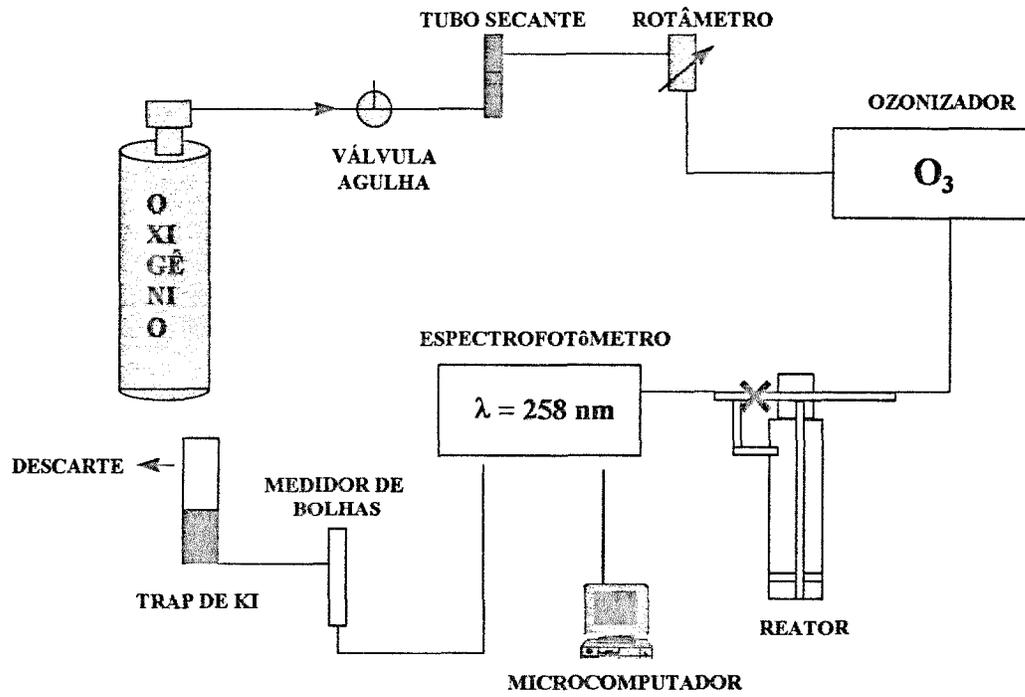


Figura 1

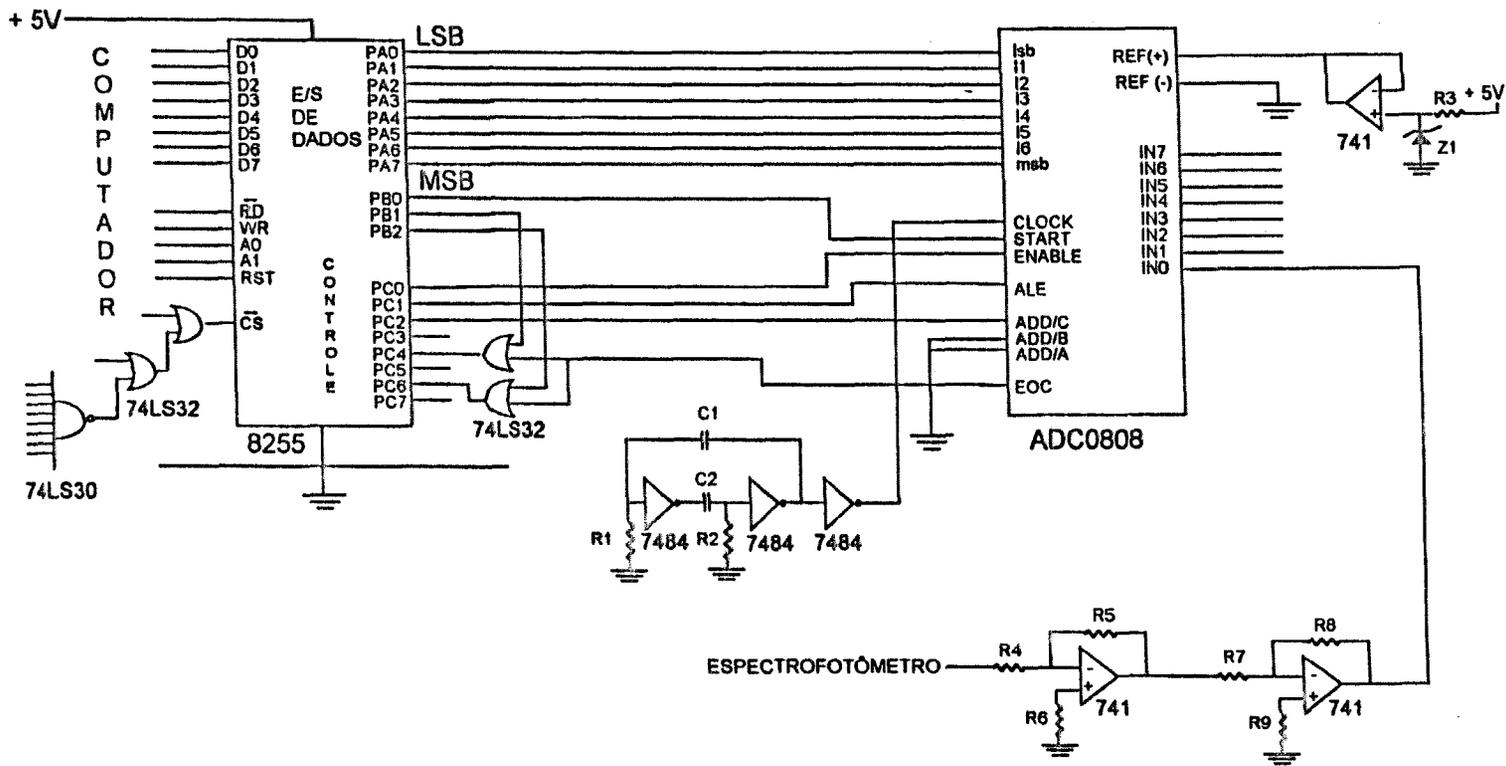


Figura 2:

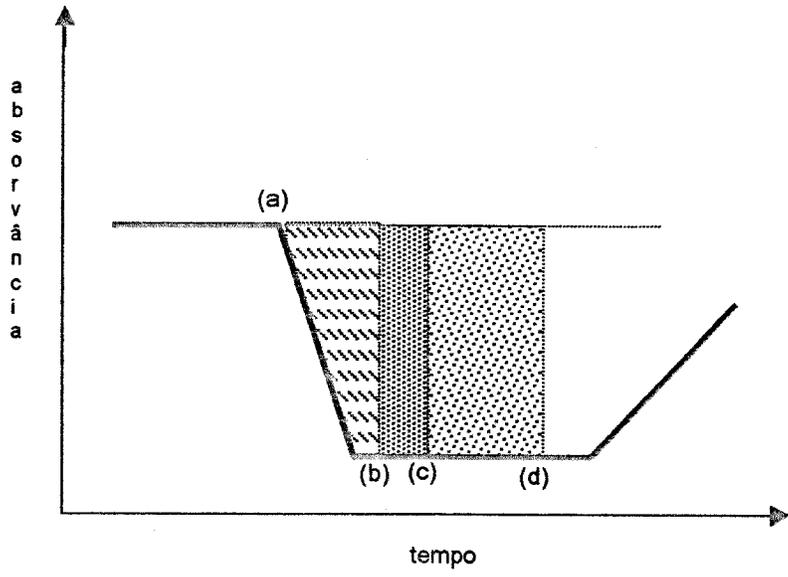


Figura 3

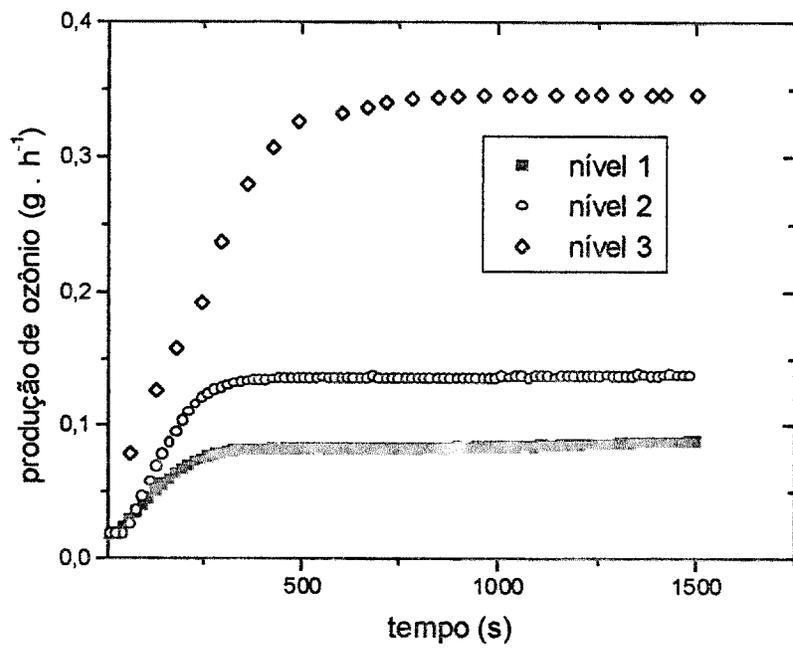


Figura 4

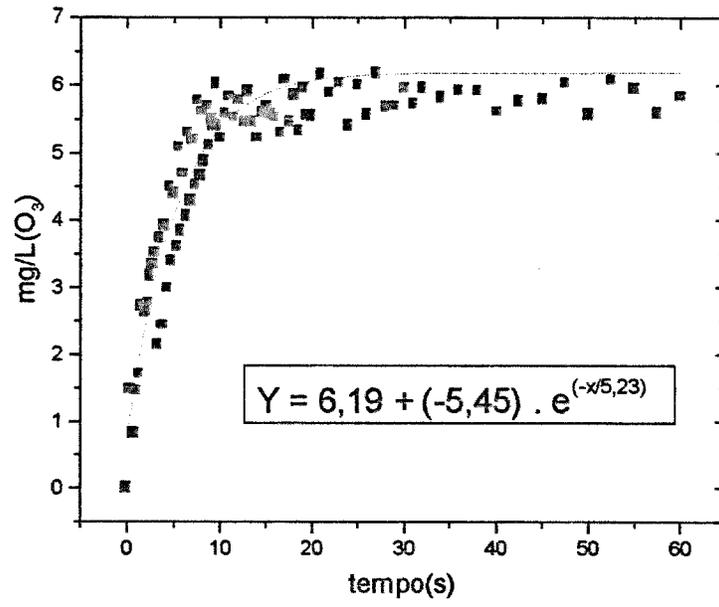


Figura 5

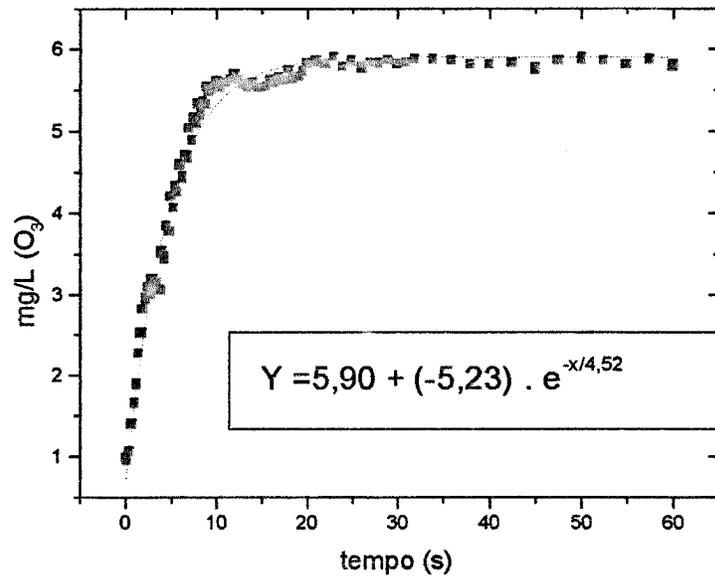


Figura 6

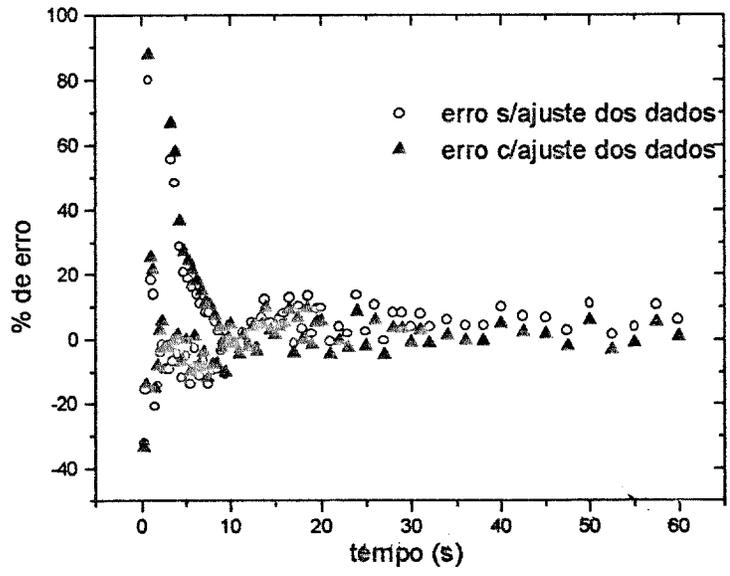


Figura 7

REIVINDICAÇÕES

1. "DESENHO E MONTAGEM DE UM SISTEMA PARA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO EM ESCALA LABORATORIAL", caracterizado pela descrição, montagem e otimização de um sistema de ozonização para escala de laboratório, para utilização principalmente em estudos de tratamento de efluentes.

RESUMO

“DESENHO E MONTAGEM DE UM SISTEMA PARA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO EM ESCALA LABORATORIAL”.

A presente invenção refere-se a montagem e otimização de um sistema de
5 ozonização para escala de laboratório, para utilização principalmente em estudos
de tratamento de efluentes. Descreve-se também o interfaceamento do
espectrofotômetro (utilizado na aquisição dos dados) com um microcomputador
pentium 200 MHz..