

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO.**  
**DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**REDUÇÃO DE COR DO LICOR NEGRO DA INDÚSTRIA  
DE CELULOSE DE ALGODÃO COM A UTILIZAÇÃO DE  
OZÔNIO EM MEIO BÁSICO**

**Ronaldo Leite Almeida Junior**

**Campinas, SP.**

**2006**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO.**  
**DEPARTAMENTO DE SANEAMENTO E AMBIENTE**

**REDUÇÃO DE COR DO LICOR NEGRO DA INDÚSTRIA  
DE CELULOSE DE ALGODÃO COM A UTILIZAÇÃO DE  
OZÔNIO EM MEIO BÁSICO**

**Aluno: Ronaldo Leite Almeida Junior**

**Orientador: José Roberto Guimarães**

**Coorientador: Pedro Sérgio Fadini**

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil, na Área de Concentração de Saneamento e Ambiente.

**Campinas, SP.**

**2006.**

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

AL64r Almeida Junior, Ronaldo Leite  
Redução de cor do licor negro da industria de  
celulose de algodão com a utilização de ozônio em  
meio básico / Ronaldo Leite Almeida Junior.--  
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: José Roberto Guimarães, Pedro  
Sérgio Fadini  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual  
de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil,  
Arquitetura e Urbanismo.

1. Água-Purificação – Remoção de cor. 2.  
Água-Purificação-Ozonização. 3. Água-  
Purificação-Oxidação. 4. Industria de celulose. 5.  
Águas residuais. I. Guimarães, José Roberto. II.  
Fadini, Pedro Sérgio. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Civil,  
Arquitetura e Urbanismo. IV. Título.

Titulo em Inglês: Color's reduction of black liquor from cotton's cellulose  
production, using oxidation by ozone at basic  
environment

Palavras-chave em Inglês: Color reduction, Cellulose, Cotton, Oxidation,  
Reactor, Ozone

Área de concentração: Saneamento e Ambiente.

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Márcia Matiko Kondo e Edson Aparecido Abdul  
Nour

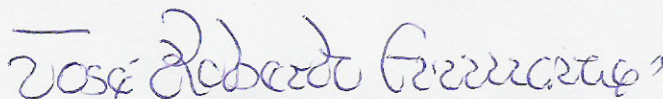
Data da defesa: 24/02/2006

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

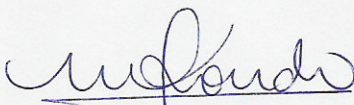
**REDUÇÃO DE COR DO LICOR NEGRO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE DE  
ALGODÃO COM A UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO EM MEIO BÁSICO**

**RONALDO LEITE ALMEIDA JUNIOR**

**Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**



**PROF. DR. JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES**  
Presidente-Orientador – FEC-UNICAMP



**PROFA. DRA. MÁRCIA MATIKO KONDO**  
UNIFEI-Itajubá-MG



**PROF. DR. EDSON APARECIDO ABDUL NOUR**  
FEC-UNICAMP

**Campinas, 24 de fevereiro de 2006**

## DEDICATÓRIA

Ao meu falecido pai e minha mãe, Ronaldo e Eunice.

À minha esposa e filhos, Sueli, Felipe e Tuanny.

Com amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Os meus sinceros agradecimentos à UNICAMP que me proporcionou a estudar e trabalhar na FEC, ao Prof. José Roberto Guimarães e ao Prof. Pedro Sérgio Fadini pelo apoio e orientação prestada, devido ao que pude obter um crescimento pessoal talvez maior do que eles possam imaginar. Aos colegas de laboratório e salas de aula, como o Enelton, o Marco, a Meire, a Carolina a Mara, e a Dora, meu muito obrigado.

Sou grato também à empresa Eaglesat pelo fornecimento do gerador de ozônio e à empresa Air Products Brasil pelo fornecimento do assunto principal, literatura e contato com a empresa geradora do composto alvo. Obrigado aos professores Márcia Matico Kondo e Edson Aparecido Abdul Noir pelas palavras de elogios e incentivo mediante meu trabalho.

E um especial obrigado ao meu filho, o bioquímico Felipe, que me ajudou com trabalho e sua presença quando eu mais precisei deu-me forças para seguir avante. E à minha esposa Sueli pela paciência e apoio e à minha filha Tuanny por existir, são seres que iluminam a minha existência.

Ao meu pai e minha mãe, que me fizeram o que sou.

*“Viver e não ter a vergonha de ser feliz  
Cantar, e cantar, e cantar a beleza de ser um eterno aprendiz  
Ah meu Deus! Eu sei  
Que a vida podia ser bem melhor e será  
Mas isso não impede que eu repita  
É bonita, é bonita e é bonita!”.*

**Gonzaguinha**

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA .....	V
AGRADECIMENTOS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	XII
LISTA DE FIGURAS .....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	XVIII
RESUMO .....	XXI
ABSTRACT .....	XXII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	5
2.1 Objetivo Geral .....	5
2.2 Objetivos Específicos .....	5



<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Processos oxidativos avançados (POA).....</b>	<b>7</b>
3.1.1 Oxidação ozônio-UV.....	12
3.1.2 Peróxido de hidrogênio-UV e reagente de Fenton .....	13
3.1.3 Oxidação fotocatalítica ou fotocatalise heterogênea .....	14
3.1.4 Oxidação úmida .....	15
3.1.5 Radiólise.....	16
3.1.6 Irradiação ultra-sônica .....	17
<b>3.2 Oxidantes .....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Radical hidroxila .....	18
3.2.2 Radical íon ozônio.....	19
3.2.3 Ozônio .....	19
3.2.4 Oxigênio atômico.....	21
3.2.5 Peróxido de hidrogênio.....	22
3.2.6 Radical hidroperoxila .....	22
<b>3.3 Degradação de compostos orgânicos.....</b>	<b>23</b>
3.3.1 Oxidação química.....	23
<b>3.4 Ozonização em meio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>).....</b>	<b>28</b>
<b>3.5 O ozônio .....</b>	<b>29</b>
3.5.1 Propriedades físicas do ozônio .....	30
3.5.2 Propriedades químicas do ozônio .....	31
3.5.3 Reatividade do ozônio molecular .....	33
<b>3.5 Principais reações na descoloração em licor negro.....</b>	<b>36</b>
3.5.1 Considerações gerais.....	36
3.5.2 Classificação dos tipos de reação de descoloração .....	36
3.5.3 Sítios reativos para agentes descolorantes.....	39
3.5.4 Substituição eletrofílica e oxidação de estruturas aromáticas .....	41
<b>3.6 Espécies reativas de ozônio em sistemas de descoloração:.....</b>	<b>43</b>
3.6.1 Introdução: .....	43
3.6.2 Reações de ozônio com lignina em compostos modelos.....	45
3.6.3 Reações do ozônio com lignina.....	49
3.6.4 Concentração de grupos funcionais após oxidação de lignina Kraft com ozônio .....	49
<b>3.7 Geração de ozônio .....</b>	<b>51</b>
3.7.1 Teoria da geração .....	51
3.7.2 Elementos de um gerador de ozônio convencional:.....	52
3.7.3 Rendimento de gerador de ozônio .....	53
<b>3.8 Solubilidade de gases nos líquidos.....</b>	<b>55</b>

<b>3.9 Transporte de massa de gases nos líquidos .....</b>	<b>56</b>
<b>3.10 Efeito das reações químicas .....</b>	<b>60</b>
<b>3.11 Solubilidade de ozônio na água .....</b>	<b>61</b>
<b>3.12 Equipamentos para operação gás-líquido (tanques de espargem coluna de bolhas) .....</b>	<b>62</b>
<b>3.13 Dimensionamento de tanque de espargem .....</b>	<b>63</b>
3.13.1 Diâmetro das bolhas de gás .....	64
3.13.2 Pequena vazão de gás .....	64
3.13.3 Vazões de gás intermediárias .....	65
3.13.4 Altas taxas gasosas, $Re_0 = 10.000$ a $50.000$ .....	65
3.13.5 Velocidade ascensional (velocidade terminal) de bolhas discretas .....	66
3.13.6 Gás holdup .....	67
3.13.7 Área interfacial específica. ....	69
<b>4. MÉTODOS E MATERIAL .....</b>	<b>71</b>
<b>4.1 Adoção da tecnologia de trabalho de redução de cor de licor negro .....</b>	<b>71</b>
<b>4.2 Arranjo experimental.....</b>	<b>74</b>
4.2.1 Montagem do aparato experimental.....	74
<b>4.2.2 Características do reator de contato .....</b>	<b>76</b>
<b>4.3 Gerador de ozônio.....</b>	<b>83</b>
<b>4.4 Procedimento de ensaio .....</b>	<b>85</b>
<b>4.5 Medição de ozônio na corrente gasosa.....</b>	<b>87</b>
<b>4.6 Método integral de análise de dados.....</b>	<b>88</b>
<b>4.7 Demanda química de oxigênio .....</b>	<b>90</b>
<b>4.8 Cor aparente .....</b>	<b>91</b>
<b>4.9 pH .....</b>	<b>91</b>
<b>4.10 Coletas de amostras para remoção de cor .....</b>	<b>92</b>
<b>4.11 Planejamento experimental dos ensaios de remoção de cor.....</b>	<b>92</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>94</b>
<b>5.1 Capacidade de produção do gerador de ozônio .....</b>	<b>94</b>

<b>5.2 Redução da cor em função do período de oxidação com ozônio.....</b>	<b>96</b>
<b>5.3 Transferência de massa de ozônio para a fase líquida e rendimento de dissolução de ozônio.....</b>	<b>97</b>
5.3.1 Grupo de oxidação em meio básico.....	99
5.3.2 Grupo de oxidação em meio ácido com baixa dosagem de ozônio .....	99
5.3.3 Grupo de oxidação em meio ácido com alta dosagem de ozônio .....	99
<b>5.4 Cinética de oxidação de compostos coloridos .....</b>	<b>100</b>
5.4.1 Modelo adotado para equação de taxa de remoção de cor .....	109
5.4.2 Determinação do coeficiente cinético de reação (Ktc) em função da dosagem inicial de ozônio.....	110
<b>5.5 Taxa de consumo de ozônio para a reação de oxidação de compostos coloridos .....</b>	<b>112</b>
5.5.1 Taxas de consumo em oxidação em meio básico.....	121
5.5.2 Taxas de consumo em oxidação em meio ácido com alta dosagem de ozônio.....	122
5.5.3 Taxas de consumo em oxidação em meio ácido com baixa dosagem de ozônio .....	123
5.5.4 Comparação dos grupos de oxidação em relação ao consumo de ozônio para a oxidação de compostos coloridos. ....	124
<b>5.6 Análise econômica de opções de regime de trabalho .....</b>	<b>127</b>
5.6.1 Determinação de custos.....	127
5.6.2 Análise de situações de máximo e mínimo consumo de ozônio para a remoção de cor apresentada neste trabalho.....	129
<b>6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>131</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>134</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>151</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Processos oxidativos avançados.....	9
Tabela 3.2 Valores padrão de potencial de redução para alguns oxidantes .....	11
Tabela 3.3 Propriedades físicas do ozônio.....	31
Tabela 3.4 Constantes de velocidade (k em mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) .....	32
Tabela 3.5 Espécies químicas reativas na descoloração.....	38
Tabela 3.6 Concentração de saturação do ozônio em água limpa.....	62
Tabela 4.1 Composição química da planta de algodão.....	72
Tabela 4.2 Cálculo da transferência de massa de ozônio para o reator de espargem .....	82
Tabela 4.3 Esquema de ensaios para remoção de cor com ozônio.....	93
Tabela 5.1 Coeficientes de velocidade cinética de remoção de cor para efluentes oxidados em meio ácido, em função da dosagem inicial de ozônio. ....	109
Tabela 5.2 Coeficientes de velocidade cinética de remoção de cor para efluentes oxidados em meio básico, em função da dosagem inicial de ozônio. ....	109
Tabela 5.3 Coeficientes de consumo de ozônio para remoção de cor em função de dosagem inicial de ozônio, em meio básico. ....	121
Tabela 5.4 Coeficientes de consumo de ozônio para remoção de cor em função de dosagem inicial de ozônio, em meio ácido com alta dosagem inicial de ozônio. ...	122
Tabela 5.5 Coeficientes de consumo de ozônio para remoção de cor em função de dosagem inicial de ozônio, em meio ácido com baixa dosagem de ozônio. ....	123
Tabela 5.6 Consumo de energia elétrica para a dissolução de ozônio em reatores de contato.....	129
Tabela 5.7 Coeficientes cinéticos calculados em função da dosagem específica de ozônio.....	129
Tabela 5.8 Custos e consumo energético para a oxidação de cor de licor negro para 80% de redução de cor e vazão de 150 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> . ....	130
Tabela 5.9 Dados experimentais e cálculos, ensaio A. ....	135

Tabela 5. 10	Dados experimentais e cálculos, ensaio B.	136
Tabela 5. 11	Dados experimentais e cálculos, ensaio C.	137
Tabela 5. 12	Dados experimentais e cálculos, ensaio D.	138
Tabela 5. 13	Dados experimentais e cálculos, ensaio E.	139
Tabela 5. 14	Dados experimentais e cálculos, ensaio G.	141
Tabela 5. 15	Dados experimentais e cálculos, ensaio H.	142
Tabela 5. 16	Dados experimentais e cálculos, ensaio I.	143
Tabela 5. 17	Dados experimentais e cálculos, ensaio J.	144
Tabela 5. 18	Dados experimentais e cálculos, ensaio K.	145
Tabela 5. 19	Dados experimentais e cálculos, ensaio L.	146
Tabela 5. 20	Dados experimentais e cálculos, ensaio M.	147
Tabela 5. 21	Dados experimentais e cálculos, ensaio N.	148
Tabela 5. 22	Dados experimentais e cálculos, ensaio O.	149
Tabela 5. 23	Dados experimentais e cálculos, ensaio P.	150

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Estrutura ressonante do ozônio; o oxigênio carregado positivamente é eletrofílico. ....	20
Figura 3. 2. A reação de ozônio com cadeias insaturadas de alceno ou um composto aromático.....	24
Figura 3. 3 O ataque do radical hidroxila e oxigênio em um composto aromático .....	25
Figura 3. 4 O ataque de radical hidroxila e oxigênio em um alceno .....	26
Figura 3. 5 Abstração do hidrogênio de uma cadeia de hidrocarboneto saturado pelo radical hidroxila. ....	27
Figura 3. 6 A oxidação do diclorometano pelo radical hidroxila e oxigênio .....	28
Figura 3. 7 Reatividade do ozônio em solução aquosa (LANGLAIS ET AL., 1991). ....	32
Figura 3. 8 Ciclo adição dipolar de ozônio em cadeias insaturadas.....	33
Figura 3. 9 Mecanismo Criegee .....	34
Figura 3. 10 Reação eletrofílica de ozônio com compostos aromáticos.....	35
Figura 3. 11 Sítios reativos na lignina (A) e carboidratos(B) .....	40
Figura 3. 12 Reações de estruturas aromáticas de lignina com espécies catiônicas.....	42
Figura 3. 13 Seqüência de Ozonização em Anéis Aromáticos(A) e Grupos Anel Conjugados Etilênicos (B). ....	44
Figura 3. 14 Seqüência para ozonização de unidades alquil-aril eteres .....	48
Figura 3. 15 Concentrações de grupos funcionais após ozonização de lignina Kraft em pH 7.....	50
Figura 3. 16 Transferência de massa de gás no líquido em condições normais e em ausência de reações químicas. ....	57
Figura 3. 17 Perfil de Concentração de Gás Dissolvido em Difusão no Estado Normal	60
Figura 3. 18 Velocidade ascensional (Terminal) de bolhas gasosas discretas .....	66
Figura 3. 19 Velocidade de deslizamento em reatores de bolhas.....	68
Figura 4. 1 Sistema de oxidação com ozônio utilizado nos ensaios, constituído de um gerador de ozônio (A), reator de contato (B), recipiente de espumas (C), 2 reatores de O <sub>3</sub> -KI (D) e mangueiras de interligação (E). ....	77

Figura 4. 2 Reator de contato de ozônio por difusão de bolhas. ....	78
Figura 4. 3 Gerador de ozônio.....	84
Figura 4. 4 Teste para equação de taxa de primeira ordem.....	90
Figura 5. 1: Ozônio produzido em função da concentração volumétrica de oxigênio no gás de alimentação .....	95
Figura 5. 2 Concentrações de ozônio adotadas na experiência.....	96
Figura 5. 3 Redução da cor em função de períodos de oxidação, com variação da dosagem específica de ozônio. ....	97
Figura 5. 4 Rendimento de aproveitamento de massa de ozônio nas situações de ambientes básicos, ácidos de baixa dosagem e ácidos de alta dosagem . ....	98
Figura 5. 5 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio A .....	100
Figura 5. 6 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio B .....	101
Figura 5. 7 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio C .....	101
Figura 5. 8 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio D .....	102
Figura 5. 9 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio E .....	102
Figura 5. 10 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio F .....	103
Figura 5. 11 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio G .....	103
Figura 5. 12 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio H .....	104
Figura 5. 13 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio I .....	104
Figura 5. 14 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio J .....	105
Figura 5. 15 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o período de ensaio K .....	105

Figura 5. 16 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o período de ensaio L	106
Figura 5. 17 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o período de ensaio M	106
Figura 5. 18 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o período de ensaio N	107
Figura 5. 19 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o período de ensaio O	107
Figura 5. 20 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o período de ensaio P	108
Figura 5. 21 Curvas de ajuste para a relação coeficiente cinético e dosagem inicial de ozônio.	111
Figura 5. 22 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio A.	113
Figura 5. 23 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio B.	113
Figura 5. 24 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio C.	114
Figura 5. 25 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio D.	114
Figura 5. 26 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio E.	115
Figura 5. 27 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio F.	115
Figura 5. 28 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio G...	116
Figura 5. 29 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio H.	116
Figura 5. 30 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio I.	117
Figura 5. 31 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio J.	117



Figura 5. 32 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio K. .....	118
Figura 5. 33 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio L. .....	118
Figura 5. 34 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio M... .....	119
Figura 5. 35 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio N. .....	119
Figura 5. 36 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio O... .....	120
Figura 5. 37 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em $\ln$ da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio P. .....	120
Figura 5. 38 Comparativo de coeficientes de consumo por dose inicial de ozônio, para os grupos de oxidação básicos, ácido com dosagem alta, ácido com dosagem baixa de ozônio.....	124
Figura 5. 39 Custo estimado para geradores de ozônio, excluindo-se reator de contato. .....	127
Figura 5. 40 Custo estimado para reator de contato, assumindo dois reatores em paralelo, cada um tratando metade da vazão .....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

°C	Graus Centígrados
K	Graus Kelvin
Atm	Atmosfera
c	Concentração
cP	Centipoise
C <sub>s</sub>	Concentração de saturação
d <sub>0</sub>	Diâmetro inicial de bolha
DQO	Demanda química de oxigênio
E	Coeficiente de atividade
E <sup>0</sup>	Potencial Redox
F	Constante de Faraday
Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Processos Fenton
g	Gramas
g <sub>c</sub>	Tensão superficial do líquido
G	Entalpia de formação
H	Constante da lei de Henry
HO <sub>2</sub> <sup>·</sup>	Radical hidroperoxila
Hz.	Hertz
hν	Irradiação ultravioleta
J	Taxa de transferência de massa

k	Constante de velocidade
K <sub>d</sub>	Coeficiente de consumo de ozônio.
K <sub>H</sub>	Coeficiente de Henry
KI	Medição de massa de ozônio por iodeto de potássio
KLa	Coeficiente de transferência de massa
K <sub>t</sub>	Coeficiente de velocidade cinética
kV	Quilo-Volt
kWh	Quilowatt hora
mgPt-Co.L <sup>-1</sup>	Miligrama por litro de platina-cobalto (medição de cor)
M <sub>WL</sub>	Peso molecular líquido
n	Número de elétrons
nm	Nanômetros
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Íon radical superóxido
O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ozonização com peróxido de hidrogênio
O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	Ozonização em meio básico
OH <sup>•</sup>	Radical hidroxila
p	Pressão parcial de gás
Pa	Pascal
pH	Potencial hidrogênico
POA	Processos oxidativos avançados
Ppm	Partes por milhão
P <sub>y</sub>	Pressão parcial do gás numa dada fase gasosa
Q <sub>G0</sub>	Vazão inicial de gás
R <sup>2</sup>	Coeficiente de correlação
Re	Número de Reynolds
RX <sub>n</sub>	Compostos alvo halogenados
s	Segundos
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
US\$	Dólares americanos
UV	Ultra-violeta

UV / O <sub>3</sub>	Fotocatálise com ozônio
UVV	Fotólise da água em luz ultravioleta de vácuo
V	Volt
W	Trabalho
x	Fração molar de gás
X <sup>+</sup>	Espécies catiônicas
β	Coeficiente de absorção de Bunsen
δ	Espessura do filme
ΔG	Varição de energia livre do sistema
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup>	Modificação da entalpia na formação padrão
λ	Comprimento de onda
μ	Viscosidade
ρ	Massa específica
ρ <sub>L</sub>	Densidade do líquido
σ	Tensão superficial
φ <sub>G</sub>	Gás holdup

## RESUMO

Através da utilização de ozonização em meio básico, foi desenvolvido um processo de oxidação para a redução de cor em licor negro gerado na obtenção de celulose de algodão, que demonstrou ser mais econômico por reduzir o consumo de ozônio comparativamente ao processo de ozonização simples. Usando o ozônio em meio básico, gerou-se radicais oxidantes como a hidroxila permitindo a sua aplicação para viabilizar a redução de insumos como energia elétrica e reduzir também custos no investimento inicial em geradores de ozônio e reatores de contato. Doses de ozônio em concentração de 800 mg L<sup>-1</sup> a 1700 mg L<sup>-1</sup> foram necessárias para a redução de cor do licor negro de 40.000 para 8000 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>. Verificou-se que a cinética de reação da oxidação de compostos coloridos é de primeira ordem e foi possível redução de 90% da cor. Também houve clara diferença de padrão de reação para meios básicos e ácidos. Foi detectada a influência da dosagem específica de ozônio, tanto em meios básicos como ácidos, no consumo de ozônio para obtenção de determinada remoção de cor. Foi verificado consumo de ozônio por substâncias ou compostos que não resultam em diminuição da cor medida em mg L<sup>-1</sup> PtCo.

Palavras chave: ozônio, redução de cor, celulose de linter, oxidação, reator.

## **ABSTRACT**

Using the ozonization at basic environment was developed an oxidation process to color reduction of black liquor that was generated at cotton's cellulose production. Was demonstrated to be an economic process had to an ozone consumption reduction in comparison a conventional ozonation. The oxidation of colored substances by ozone is an excellent alternative but expensive. The process generates radicals (e.g.: hydroxyl), allowing reduction of the costs (e.g.: electric energy, equipment sizes), by means of ozone generators and contact reactors adequately adjusted. Ozone doses of 800 mg.L<sup>-1</sup> to 1700 mg L<sup>-1</sup> were used to remove black liquor color from 40.000 to 8000 mg Pt-Co L<sup>-1</sup>. It was determine a first order's kinetic oxidation reaction of colored substances. A 90% color removal was possible. There was a strong pattern difference between basic and acid environment. The specific ozone dosage was detected as an important parameter on ozone consume, considering basic and acid environment to obtain a specific color with oxidation. Ozone consumption was detected in substances that do not affect the color reduction.

Word keys: ozone, color reduction, cellulose, cotton, oxidation, reactor.

## **1. INTRODUÇÃO**

O setor de celulose e papel é um importante seguimento exportador da economia brasileira gerando, nas regiões em que as indústrias atuam, desenvolvimento econômico e social. Nas últimas três décadas a produção de celulose e papel aumentou em média 6 % ao ano (BRACELPA, 2004).

A exportação do setor que no início da década de 90 era de pouco mais de US\$ 1 bilhão ampliou-se no ano de 2002 para US\$ 2,2 bilhões e saldo comercial positivo de US\$ 1,5 bilhões, chegando a atingir no ano de 2003 US\$ 3,1 bilhões em exportações e saldo em divisas de US\$ 2,5 bilhões. Os principais mercados consumidores de celulose são a União Européia e Ásia e de papel são a América Latina e União Européia.

Estima-se que os investimentos no desenvolvimento de novas tecnologias, recursos humanos, novas fábricas e outras atividades do setor de celulose e papel tenham sido da ordem de US\$ 13 bilhões na última década. Para o próximo decênio (2003 – 2012) as indústrias do setor de celulose e papel têm previsão de investimentos da ordem de US\$ 14,4 bilhões. Os objetivos destes investimentos são: duplicar as exportações de celulose, manter a participação do Brasil no mercado internacional de papel, suprir plenamente a expansão da demanda doméstica, reduzir importações, e garantir o suprimento das indústrias investindo no reflorestamento respeitando os valores ambientais e sociais.

Segundo a Bracelpa (2004) os pontos relevantes do setor são:

- 220 empresas, em 450 municípios de 16 estados, nas cinco regiões brasileiras.
- 110 mil empregos diretos nas indústrias e florestas.
- US\$ 2,1 bilhões exportados em 2002, gerando saldo comercial de US\$ 1,5 bilhões.
- US\$ 3,1 bilhões em 2003, gerando saldo comercial de US\$ 2,5 bilhões.
- R\$ 1,7 bilhões em impostos pagos em 2002.
- 8 milhões de toneladas de celulose produzidas por ano (7º produtor mundial e 1º produtor e exportador mundial de celulose de fibra curta).
- 7,7 milhões de toneladas de papel produzidas por ano (11º produtor mundial).
- Utiliza exclusivamente madeira de florestas plantadas (eucalipto e pinus).
- 1,4 milhões de hectares de florestas plantadas em 11 estados e 394 municípios.
- 1,5 milhões de hectares de florestas nativas preservadas e cultivadas.
- 3 milhões de toneladas de papel recicladas anualmente.

A qualidade do papel ou produto de celulose depende do conteúdo de celulose e lignina na matéria prima utilizada; a resistência mecânica especialmente a resistência à tensão é diretamente proporcional à quantidade de celulose. (MADAKADZE ET AL. 1999), sendo a lignina um polímero indesejável e sua remoção requer grande quantidade de produtos químicos e energia.

A poluição ambiental devido a indústria de papel e celulose, de média e pequena escala de produção está causando sérios problemas multidimensionais não somente para a fertilidade do solo, mas também para a flora natural, fauna e corpos aquáticos.

Para manufaturar papel de boa qualidade, a indústria de papel e celulose descarrega ao meio ambiente um grande volume de efluentes, principalmente águas residuárias contendo lignina e outros compostos comprovadamente perigosos e com potencial de toxicidade. O licor negro é um dos principais produtos descarregado como efluente contendo de 10 a 50 % de lignina em massa (MOHAMED KSIB, 2003).



Lignina é altamente resistente ao ataque por microrganismos e a maior parte escapa pelos processos convencionais nos fluxos de efluente ou biomassa, resultando em severa poluição ambiental (MOHAMED KSIB, 2003).

Nas fábricas que empregam celulose de madeira em larga escala, para a produção de papel, este licor negro é concentrado em evaporadores e queimado em caldeiras no processo denominado “Recuperação de Químicos” (LAUREN BLUM, KRAFT PULP PRODUCTION, 2000).

Porém, existem empresas que não utilizam o sistema de recuperação de produtos químicos por motivos técnicos ou econômicos, que é o caso da indústria de fabricação de celulose de linter (algodão).

A solução de se destruir a lixívia em fornalhas, recuperando-se energia na “caldeira de recuperação”, não vem sendo utilizada por este tipo de indústria, pois esta celulose tem o baixo poder calorífico, necessitando de combustível auxiliar para sua queima, além de ter a característica de gerar espumas em grande quantidade quando da operação de evaporação.

Devido a estas características, este tipo de indústria se vê obrigada a descartar a lixívia no tratamento de efluentes da fábrica.

Esta prática, além de onerar o tratamento de efluentes, aumentando significativamente a carga de entrada no sistema de tratamento, provoca grandes impactos ambientais como a coloração escura deste efluente, mesmo após o tratamento biológico.

Os tratamentos de efluentes normalmente utilizados são o físico químico (primário) seguido pelo biológico (secundário)

Este sistema tem sido suficiente para uma remoção de poluentes que atende à maioria dos parâmetros exigidos pelas leis ambientais. Porém, este sistema de tratamento utilizado não tem eficiência com relação à remoção de cor.

Os processos para remoção de cor, mais comumente utilizados são principalmente os físicos químicos, utilizando-se de polímeros e outros insumos químicos seguidos de coagulação, floculação, sedimentação ou flotação.

Estes processos têm como deficiência a grande geração de resíduos sólidos ou lodo terciário. Hoje existem sérias restrições aos licenciamentos de mais aterros para a disposição de resíduos sólidos.

Uma solução para a remoção de cor evitando-se a geração de sólidos é a oxidação de compostos coloridos. “A viabilização técnica da remoção de cor por oxidação pode ser realizada por processos oxidativos tradicionais, como aplicação de cloro, ozônio, dióxido de cloro, etc., como também por processos oxidativos avançados (POA), como, por exemplo, reação de Fenton (peróxido e sulfato de ferro), UV/Peróxido, UV/Ozônio, ou outras técnicas e combinações” (MIKEBARHORSKI, 1988).

No presente trabalho, será utilizado uma das variáveis dos POA, ou seja, o oxidante ozônio em meio básico ( $O_3/OH^-$ ), como uma técnica para a oxidação de compostos químicos presente no efluente de uma indústria de papel e celulose, tendo como meta principal a redução de cor.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo um estudo da viabilidade técnica da utilização de um processo oxidativo avançado, ou seja, a “Ozonização em meio básico”, para a redução ou remoção de cor de um efluente da indústria de papel e celulose, contendo lixívia da celulose de algodão.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos são:

(a) Definir um processo de tratamento em escala de laboratório, que possa ser reproduzido em escala real, levando-se em consideração viabilidade técnica, confiabilidade de equipamento, facilidade de operação, custos, segurança de operação, consumo de insumos químicos, geração de subprodutos como resíduos sólidos ou gasosos e durabilidade de equipamentos empregados.

(b) Levantamento da relação existente entre a remoção de cor em função do período empregado em reator de contato e o consumo de ozônio.

(c) Definição da ordem da reação de oxidação, usando-se como parâmetro a cor aparente.

(d) Definição da taxa de reação de oxidação, usando-se como parâmetro a cor aparente.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Processos oxidativos avançados (POA)**

A crescente demanda da sociedade pela descontaminação de águas contaminadas em diversas origens, expressa em regulamentações ambientais cada vez mais restritivas, tem impulsionado na última década o desenvolvimento de novas tecnologias de purificação (DOMÈNECH et al, 2001).

Na prática, a aplicação dos métodos de tratamento devem levar em conta fundamentalmente a natureza das propriedades físico-químicas das águas ou efluentes a tratar. As águas contaminadas por esgoto sanitário podem, em geral, ser tratadas eficientemente por tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais. Sem dúvida, em alguns casos estes procedimentos são inadequados para se alcançar os limites de emissões regulamentados. Nestes casos cada vez em maior número, em países industrializados está se recorrendo às tecnologias chamadas de Processos Oxidativos Avançados (POA), porém pouco aplicados ou difundidos em países de economias emergentes como o caso da América Latina. A maioria dos POA podem ser aplicados na descontaminação de casos especiais, geralmente em pequena ou médias escalas.

Os métodos podem ser utilizados unitariamente ou combinados entre eles ou com processos convencionais, podendo também ser aplicados na descontaminação de resíduos atmosféricos ou de solos e na desinfecção de bactérias e vírus (DOMÈNECH et al, 2001).

Os POA se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos contaminantes. O conceito foi inicialmente estabelecido por Glaze e colaboradores, 1987, que definiram os POA como processos que envolvem a geração e uso de espécies transitórias de grande poder oxidante, principalmente o radical hidroxila ( $\text{OH}^{\bullet}$ ). Este radical pode ser gerado por meios fotoquímico, incluindo a luz solar, ou por outras formas de energia, possuindo alta efetividade para a oxidação de matéria orgânica. Alguns POA, tal como a fotocatalise heterogênea, a radiólise e outras tecnologias, recorrem a redutores químicos que permitem realizar transformações em contaminantes tóxicos poucos susceptíveis à oxidação, como íons metálicos e compostos halogenados.

Na tabela 3.1 estão relacionados os POA, classificados em processos não fotoquímicos e processos fotoquímicos (DOMÈNECH et al, 2001).

Tabela 3.1 Processos oxidativos avançados

<b>Processos não fotoquímicos</b>	<b>Processos fotoquímicos</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonização em meio alcalino (<math>O_3/OH^-</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processos fotoquímicos</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonização com peróxido de hidrogênio (<math>O_3/H_2O_2</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotólise da água em luz ultravioleta de vácuo (UVV)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processos Fenton (<math>Fe_2^+/H_2O_2</math>) relacionados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV / Peróxido de Hidrogênio</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidação eletroquímica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• UV / <math>O_3</math></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Radiólise e tratamentos com bases de elétrons</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Foto – Fenton e relacionados</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Plasma não térmico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotocatálise heterogênea</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Descarga eletro-hidráulica – ultrassom</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxidação em água sub e supercrítica</li> </ul>	

Fonte: DOMÈNECH et al, 2001.

Segue resumo das vantagens destas tecnologias sobre os métodos convencionais (DOMÈNECH et al, 2001)

- Não só trocam a fase do contaminante (como ocorre no arraste com ar ou no tratamento com carvão ativado), mas também o transformam quimicamente.
- Geralmente se consegue a mineralização completa (destruição) do contaminante.
- Usualmente não são gerados lodos que requeiram um processo de disposição.
- São úteis a contaminantes recalcitrantes que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente aos métodos biológicos.

- Tratam contaminantes de concentração baixa (por exemplo, ppb de concentração).
- Caso sejam formados subprodutos, estes são de baixa concentração.
- Geralmente melhoram a qualidade das propriedades organolépticas da água tratada.
- Consomem menos energia que a incineração.
- Permitem a transformação de contaminantes recalcitrantes em compostos que demandam métodos mais econômicos de tratamento como o biológico, por exemplo.
- Eliminam os efeitos sobre a saúde de desinfetantes e oxidantes que deixam residual após o tratamento como o cloro, por exemplo.
- São ideais para a redução da concentração de compostos potencialmente tóxicos formados por tratamentos convencionais, como por exemplo, a formação de trihalometanos pela reação de cloro com ácidos húmicos.

Processos oxidativos avançados (POA) são processos que geram em loco fortes oxidantes. A força de oxidação é refletida pelo potencial de redução padrão  $E^0$ .

São apresentados na Tabela 3.2 alguns oxidantes em ordem decrescente de potencial e valores de  $E^0$ , expressos para a redução de reação de meia célula. O potencial é definido em relação ao potencial padrão do eletrodo de hidrogênio. A energia livre de Gibbs,  $\Delta G$  da reação redox, é calculada da resultante de força eletromotora de ambas as reações de meia célula corrigida para dependência de atividade (E), o número de elétrons envolvidos (n) e da constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ ), conforme equação 3.1

$$\Delta G = -n. F.E \quad (3.1)$$



Tabela 3. 2 Valores padrão de potencial de redução para alguns oxidantes

Redução em reação de meia célula	E <sup>0</sup> (V)
$\text{XeF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,4
$2\text{OF}_2 (\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,56
$\text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,43
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,08
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,67
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,40

Obs: Temperatura de 298,15 °K, para condições ácidas pH = 0 é aplicado.

Fonte:ROOK (1974).

O oxidante mais forte conhecido é o fluoreto de xenônio (XeF) e  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , mas estes oxidantes não são atrativos comercialmente para tratamento de água, ambos possuem uma extrema reatividade e provocam toxicidade em sua forma reduzida. Oxidantes baseados em compostos halogenados não são recomendáveis, por estes reagirem com compostos orgânicos resultando, por exemplo, trihalometanos (ROOK, 1974) que são carcinogênicos, e suas reações levam à formação de sais. Também é obvio, que os oxidantes baseados em metais como permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) podem contaminar a água. São interessantes, portanto, oxidantes isentos de efeitos colaterais indesejáveis para o tratamento de efluentes ou água. Aqueles baseados em oxigênio e livre de halogênios ou metal, como radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ), oxigênio atômico (O), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) são os mais adequados ao tratamento de água e efluentes.

A seguir é apresentada uma concisa descrição para os POA mais aplicados relativos à geração baseada em oxidantes a oxigênio e livres de halogênios e metais potencialmente tóxicos, particularmente baseados em radicais hidroxila.

### 3.1.1 Oxidação ozônio-UV

Na tecnologia ozônio-UV, o radical hidroxila é produzido a partir do ozônio, água e raios UV, lâmpadas de xenônio e de mercúrio produzem os fótons, conforme a equação 3.2.



Ozônio é produzido em loco por um ozonizador, que converte oxigênio atmosférico ou puro em ozônio por descargas corona (ULLMANN, 1991 e KIRK, 1996). Estas descargas elétricas são produzidas por eletrodos separados por material dielétrico como vidro ou cerâmica numa espessura de 0,5 a 3 mm. A voltagem aplicada é de 8-30 kV e a faixa de frequência varia de 60-2000 Hz. O consumo de energia eficiente é por volta de 60 gO<sub>3</sub> kWh<sup>-1</sup> para oxigênio atmosférico ou 120 gO<sub>3</sub> kWh<sup>-1</sup> para oxigênio puro (MASUDA et al., 1988). A eficiência máxima teórica é calculada pela variação da entalpia na formação padrão,  $\Delta H_f^0 = 144,8$  kJ/mol para a reação  $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ , sendo a formação aproximada de 1193 g O<sub>3</sub>/kWh. Ozonizadores comerciais são baseados em diferentes configurações de eletrodos, por exemplo, célula refrigerada a fluido ou placas refrigeradas a ar. A refrigeração é importante para prevenir a decomposição do ozônio.

### 3.1.2 Peróxido de hidrogênio-UV e reagente de Fenton

Peróxido de hidrogênio pode ser decomposto por fótons UV em radicais hidroxila (SCHECK,1995, DOMÈNECH et al, 2001) conforme a Eq. 3.3.1. Também, a reação do peróxido de hidrogênio com íons ferro (II) produzem radicais hidroxilas, esta reação é conhecida como reação de Fenton (Eq. 3.3.2) (SAFARZADEH – AMIRI, 1996, PIGNATELLO, 1992). Adicionalmente, íons Fe(III) contribuem para a formação de radicais hidroxila pela equação 3.3c/d e indiretamente pela regeneração do Fe(II).



A vantagem das reações do tipo foto-Fenton sobre as de peróxido-UV são principalmente explicadas pelo uso eficiente da energia da luz, devido à absorção dos compostos quelatados de Fe(III) estendidos para próximos da região UV-visível sendo seu coeficiente de absorção molar relativamente alto comparado ao coeficiente de absorção molar do peróxido de hidrogênio. Sínteses do peróxido de hidrogênio são principalmente feitas conforme os processos no parágrafo seguir (ULLMANN, 1989 e KIRK,1995)

Processo Antraquinona (AO): Redução de um 2-alquil-9,10-antraquinona para o correspondente hidroquinona pelo hidrogênio, seguida pela oxidação da hidroquinona pelo oxigênio a peróxido de hidrogênio e antraquinona.

Processo eletroquímico: Oxidação anódica por íons sulfato acoplados a íons persulfato, seguido da hidrólise do persulfato via peroximonosulfato a peróxido de hidrogênio e íons bissulfato.

A máxima eficiência teórica, calculada pela variação da entalpia na formação padrão é  $\Delta H_f^0 = 98,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a reação  $\text{H}_2\text{O (l)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (l)}$ , sendo que  $G = 1246 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ kWh}^{-1}$ .

### 3.1.3 Oxidação fotocatalítica ou fotocatalise heterogênea

Oxidação fotocatalítica produz radicais hidroxila e hidroperoxila através da superfície de um semicondutor em contato com a água (OKAMOTO K., 1985 , BOUQUET-SOMRANI C., 1996, DOMÈNECH et al,2001). A excitação de elétrons na camada superficial do semicondutor por fótons UV irá promover elétrons da banda de valência para a banda de condução. Neste sentido, vazios deficientes de elétrons ( $h^+$ ) são criados na banda de valência e elétrons livres ( $e^-$ ) estarão disponíveis na banda de condução.

Equações 3.4.1 a 3.4.6 são as principais reações, que ocorrem na superfície do semicondutor irradiado. Água é absorvida na superfície, resultando na formação de íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , veja a Eq. 3.4.1/3.4.2. Radicais hidroxila são produzidos pela oxidação da água (Eq. 3.4.3) ou oxidação dos íons hidroxila (Eq. 3.4.4), enquanto radicais hidroperoxila são obtidos do anion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), ver Eq. 3.4.5/3.4.6.



Alguns semicondutores aplicados na fotocatalise heterogênea são o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS). O mais conhecido é a estrutura cristalina anatase do TiO<sub>2</sub>. Sua banda energética é 3,2 eV; o comprimento de onda irradiada é  $\lambda < 385$  nm. TiO<sub>2</sub> tem estabilidade fotoquímica favorável à atividade fotocatalítica.

### 3.1.4 Oxidação úmida

Na oxidação úmida, água com oxigênio dissolvido são usados para oxidar o composto alvo (GOPALAN , 1998 e DEVLIN, 1998) O processo pode ser feito como por ex. em condições subcríticas (4 MPa < p < 20 MPa, 513 K < T < 593 K) ou condições supercríticas (p > 22,1 MPa, T > 647 K). Estas condições proporcionam a solubilidade ótima do oxigênio e compostos orgânicos na água. Íons metálicos podem ser adicionados para catalizar a oxidação.

Equações 3.5a-h são as principais reações. Radicais hidroxila são produzidos da dissociação e oxidação da água (Eq. 3.5.1 / 3.5.2). Radicais hidroperoxila são formados da oxidação da água (Eq. 3.5.2) e o composto alvo RH (Eq.3.5.6). Radicais hidroxila também são produzidos do peróxido de hidrogênio (Eq. 3.5.4) e da reação do oxigênio atômico com o composto alvo (Eq.3.5.7). Oxigênio atômico é produzido da dissociação do oxigênio (Eq.3.5g). Apesar de o radical hidroperoxila ser menos reativo que o radical hidroxila, participa da reação ativamente devido sua relativa abundância.





### 3.1.5 Radiólise

Irradiação da água por fótons de alta energia provoca dissociação de elétrons da molécula de água em radical hidroxila e átomos de hidrogênio ou ionização de moléculas de água, ver Eq. 3.6.1 / 3.6.2 (PAN, 1993 e LIN, 1995). Moléculas de água ionizada reagem com a água para produzir radicais hidroxila, ver Eq. 3.6.3. Por saturação da água com óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), elétrons dissolvidos (Eq. 3.6.4) são convertidos em radicais hidroxila (Eq. 3.6.5). O composto alvo também é dissociado ou ionizado. Compostos alvo halogenados  $\text{RX}_n$  reagem rapidamente com elétrons dissolvidos, ver Eq.3.6.6.



Fótons de alta energia são obtidos de fonte de radiação e elétrons são produzidos por um acelerador de partículas.

### 3.1.6 Irradiação ultra-sônica

A introdução de energia ultrassônica em um líquido causa cavitação eletro-hidráulica (HOFFMANN, 1996 e MAKINO,1987) O campo de frequência varia de 15 kHz até 1 MHz. A geração de energia ultrassônica pode ser induzida por transdutores eletromecânicos (piezelétricos ou magnéticos).

O processo de cavitação envolve a oscilação de cavidades gasosas pré-existentes por mudança periódica do campo de pressão de ondas ultra-sônicas. A rápida implosão de bolhas de gás eventualmente instáveis causa aquecimento adiabático da fase de vapor da bolha. Assim, altas pressões e temperaturas localizadas e transientes são atingidas, p. ex:  $p > 300$  bar e  $T > 3300$  K em solução aquosa. Estas condições rigorosas provocam a dissociação e pirólise da fase líquida das moléculas e dos compostos alvos presentes. A água irá ser dissociada em radicais hidroxila e átomos de hidrogênio, conforme a Eq. 3.7.1.

Compostos orgânicos são dissociados em radicais (Eq.3.7.2 / 3.7.3) e grupos funcionais como carbonila e grupos nitrosos são removidos, conforme Eq.3.7.4 / 3.7.5.



## 3.2 Oxidantes

Algumas propriedades características são descritas abaixo para os oxidantes produzidos por processo de oxidação avançada: o radical hidroxila, o radical íon ozônio, ozônio, oxigênio atômico, peróxido de hidrogênio e o radical hidroperoxila.

### 3.2.1 Radical hidroxila

O radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) é um dos oxidantes mais fortes entre os oxidantes baseados em oxigênio (BUXTON, 1988) e seu potencial padrão de redução ( $E^\circ$ ) é 2,56 V em ambiente ácido. O radical hidroxila é extremamente reativo, sua vida na água é de aproximadamente 2 ns e seu raio de difusão é de aproximadamente 2 Å (HAUGLAND, 1996). Em reações com íons inorgânicos, elétrons são transferidos do íon para o radical hidroxila, via uma adução intermediária consistida do íon, do radical hidroxila e dependendo da propriedade coordenadora do íon, de uma molécula solvente. Com relação a moléculas orgânicas, o radical hidroxila reage eletrofilicamente e faz adição em cadeias insaturadas, como por exemplo alcanos e anéis aromáticos. O radical hidroxila também abstrai átomos de hidrogênio de moléculas orgânicas. Em condições altamente básicas, o radical hidroxila existe em sua forma conjugada: o radical íon oxigênio  $\text{O}^\bullet$ , conforme a Eq. 3.8. A constante de dissociação ácida do radical hidroxila é de aproximadamente  $10^{-11,9}$ ,  $\text{pK}_a=11,9$ .





O íon radical oxigênio é uma partícula nucleofílica que preferencialmente abstrai átomos de hidrogênio de moléculas orgânicas. Ele tem velocidade de reação muito mais lenta que o radical hidroxila.

### 3.2.2 Radical íon ozônio

Apesar do radical hidroxila ser assumido como o mais forte entre os oxidantes baseados em oxigênio e livre de compostos halogenados, o radical íon ozônio ( $O_3^-$ ) é reportado como o oxidante mais poderoso em solução ácida (BRATSCH, 1989). Ele tem o potencial de redução padrão  $E^\circ$  3,3 V. A reação de redução de meia célula é dada pela Eq. 3.9.1.

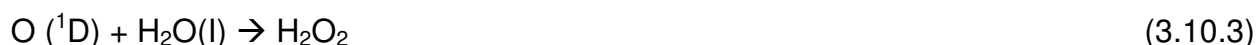
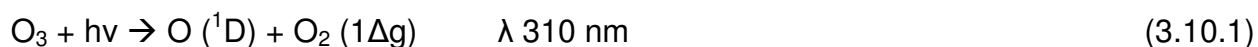
O  $O_3^-$  íon é produzido da reação do íon radical oxigênio com o oxigênio, conforme (BUXTON, 1988), ver a Eq. 3.9.2. Em solução aquosa, o íon  $O_3^-$  irá oxidar a água, tal qual o radical hidroxila, um íon hidróxido e oxigênio são produzidos, conforme a Eq. 3.9.3.



### 3.2.3 Ozônio

Conforme Ullmann, 1991 e Kirk R. E. 1996, o ozônio ( $O_3$ ) é um forte oxidante, ( $E^\circ$  2,08V). Ele oxida água para peróxido de hidrogênio. Porém, a solubilidade do ozônio na água é relativamente baixa, aproximadamente  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  a 293 K (LIDE, 1999). Através da irradiação com fótons de comprimento de onda  $\lambda$  310 nm, ozônio é

decomposto em um átomo de oxigênio simples e uma molécula de oxigênio simples (Eq.3.10.1), (ATKINSONS,1984). No ar úmido, o átomo simples de oxigênio reage com água formando radicais hidroxila (Eq. 3.10.2); na fase aquosa, inicialmente, peróxido de hidrogênio pode ser produzido devido à recombinação de radicais hidroxila que não escapam do solvente, conforme a Eq. 3.10.3. A molécula simples de ozônio é também muito reativa, sua vida na água é de aproximadamente 4,4  $\mu$ s (HAUGLAND, 1996).



Em ambiente ácido e temperatura normal, ozônio reage seletivamente com compostos orgânicos e moléculas eletrofílicas (GUROL, 1987). O comportamento eletrofílico do ozônio é explicado pelo carregamento positivo do átomo de oxigênio em uma possível estrutura ressonante, as quais são principalmente representadas por figura 3.1 A e por uma pequena extensão por figura 3.1 B, abaixo.

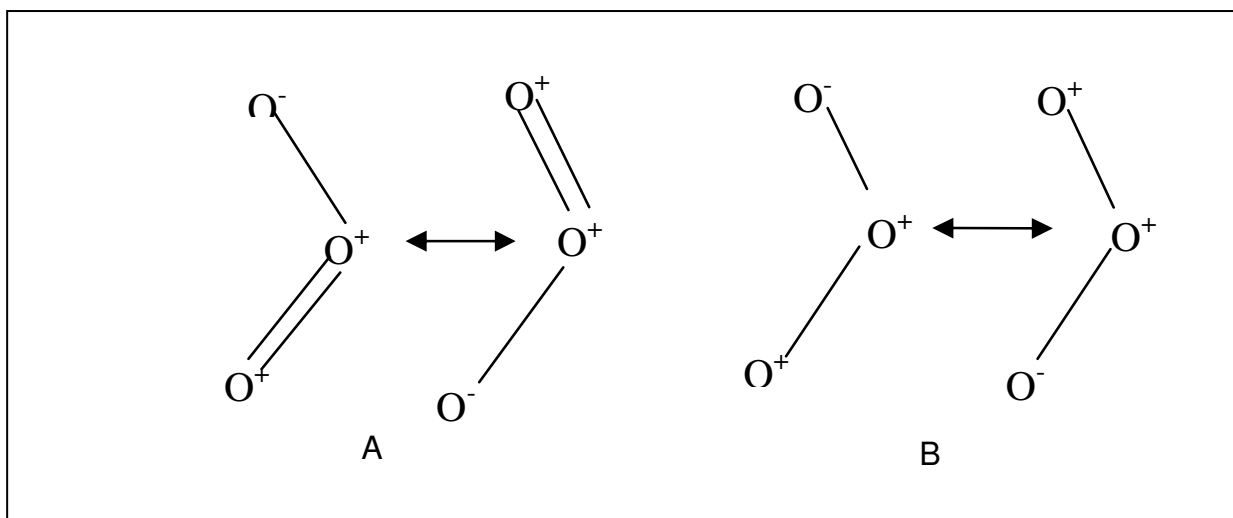


Figura 3. 1: Estrutura ressonante do ozônio; o oxigênio carregado positivamente é eletrofílico.

Fonte: Adaptado de GUROL (1987).

Ozônio é decomposto pelo radical hidroxila, conforme a Eq. 3.11.2. A reação líquida é a conversão de ozônio em oxigênio.



A transferência de massa da fase gasosa para a água pode ser feita por difusão controlada; o coeficiente  $K_H$  de Henry, que expressa o equilíbrio da partição da composição entre a fase líquida e gasosa é aproximadamente  $3.76 \cdot 10^3$  a  $20^\circ\text{C}$  (PERRY, 1997) que implica numa resistência não interferente na transferência de gás para a camada de líquido.

A taxa de transferência de massa é influenciada, por exemplo, pela concentração de ozônio na fase gasosa, temperatura, pressão, dispersão gasosa, força iônica da solução, acidez da solução e presença de compostos reativos na fase líquida.

### 3.2.4 Oxigênio atômico

Oxigênio atômico (O) é produzido pela dissociação do oxigênio molecular, que requer uma energia de aproximadamente  $498,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (LIDE, 1999) correspondendo a  $5,2 \text{ eV}$ . Em ambiente ácido o oxigênio atômico é um oxidante mais forte que o ozônio,  $E^\circ 2,43 \text{ V}$ . Sua estabilidade é porem muito limitada. Na fase gasosa, oxigênio atômico reage diretamente com o oxigênio molecular para ozônio, onde a energia de ativação desta reação é apenas  $E_a 16,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MOELLER, 1957)

Oxigênio atômico oxida a água para peróxido de hidrogênio.

### 3.2.5 Peróxido de hidrogênio

Conforme Ullmann, 1989 e Kirk, 1995, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), produto da dimerização de radicais hidroxila, é menos reativo que o radical hidroxila.

Seu potencial padrão de redução é  $E^\circ$  1,76 V em ambiente ácido. Por fotólise, peróxido de hidrogênio decompõe-se em radical hidroxila; a força de ligação de HO-OH é apenas  $213 \pm 4$  kJ/mol (LIDE, 1999), que corresponde a 2,2 eV. Peróxido de hidrogênio concentrado (> 90 %) é extremamente instável; a decomposição em água e oxigênio, é extremamente exotérmica com  $98,3$  kJ mol<sup>-1</sup>. Isto se deve à capacidade do peróxido de hidrogênio simultaneamente oxidar e reduzir a si mesmo. Peróxido de hidrogênio é um ácido fraco: sua constante de dissociação ácida é de aproximadamente  $\text{pK}_a = 11,75$  a  $T = 293$  K; porém com 50 % em solução aquosa  $\text{pK}_a \sim 9$ , conforme equação 3.11.



### 3.2.6 Radical hidroperoxila

O radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) é um oxidante mais fraco que o radical hidroxila, ozônio e peróxido de hidrogênio; seu potencial padrão de redução é  $E^\circ = 1,44$  V em ambiente ácido, excedendo apenas ao cloro como oxidante. O radical  $\text{HO}_2^\bullet$  é produzido na água enriquecida pelo oxigênio e átomos de hidrogênio que são formados pela dissociação da molécula de água, conforme a Eq. 3.12.1 e 3.12.2. Em ambiente básico, o radical hidroperoxila existe na forma de íon radical superóxido  $\text{O}_2^-$ , conforme Eq. 3.12.3. A constante de dissociação ácida do radical hidroperoxila é de

aproximadamente  $pK_a$  4,4. Radicais hidropoxila normalmente reagem a peróxido de hidrogênio e oxigênio, conforme Eq. 3.12.4 (PATAI, 1981).



### 3.3 Degradação de compostos orgânicos

Oxidação química é um método importante para degradar compostos orgânicos. O objetivo da degradação é a mineralização (p. ex. conversão do composto alvo em dióxido de carbono, água e dependendo da natureza do composto, em íons inorgânicos como cloreto, nitrato, fosfato e sulfato). A toxicidade inerente, pela possibilidade de formação de íons fluoreto e bromato, não pode ser negligenciada num processo de oxidação. Na prática, mineralização completa não é normalmente requisitada, exceto para casos de materiais extremamente perigosos. Em muitos casos é amplamente justificada uma eficiente degradação parcial do composto alvo, no sentido de em seguida, possibilitar a degradação por processos biológicos. Para estes casos, o estágio de oxidação química é necessário para destruir estruturas moleculares persistentes e para remover altas toxicidades e aumentar a solubilidade em água (BAILY, 1978).

#### 3.3.1 Oxidação química

Ozônio pode reagir diretamente e indiretamente. Na forma indireta as seqüências acontecem sob condições neutra ou básica via radical hidroxila. De forma direta a

oxidação ocorre em ambiente ácido e por adição eletrofílica do ozônio em cadeias insaturadas de alcenos e compostos aromáticos. Esta reação de adição produz inicialmente um molozonídeo, que se arranja imediatamente para um ozonídeo, conforme a Fig. 3.2. O ozonídeo se decompõe por clivagem do anel em um zwitterion e um aldeído ou cetona é produzido. Na água, o zwitterion hidrolisa-se a hidroxialquila hidroperóxido. Dependendo dos grupos substituintes, o hidroxialquila hidroperóxido se decompõe em um aldeído ou cetona por eliminação do peróxido de hidrogênio ou ocorre um rearranjo para ácidos carboxílicos (BAILY, 1978).

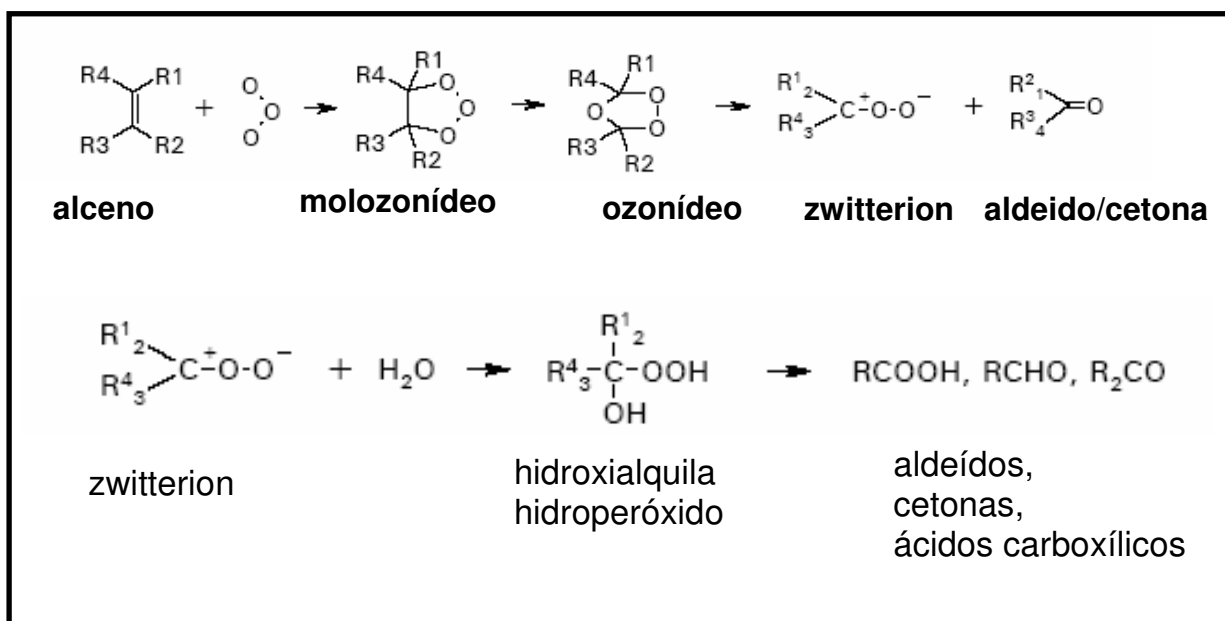


Figura 3. 2. A reação de ozônio com cadeias insaturadas de alceno ou um composto aromático

**Obs:**

Promovido por clivagem de ligações.

Produtos são ácidos carboxílicos, aldeídos ou cetonas.

R é um grupo substituinte.

Fonte: BAILY, 1978.

Os radicais hidroxila atacam regiões de alta densidade eletrônica e também adicionam-se a ligações insaturadas de compostos aromáticos e alcenos. Ataque de radicais hidroxila em compostos aromáticos produz radicais hidrociclohexadienila. Por ataque de oxigênio a estes radicais são formados endoperoxialquila e radicais endoperoxila; os radicais endoperoxila se desenvolvem a endoperoxido (PAN, 1993), conforme Figura 3.3. Os endoperoxidos muito instáveis se decompõem por clivagem do anel para hidrocarboneto alifático insaturado com grupos polifuncionais como carbonila, aldeído, carboxila ou grupos alcoois. Dióxido de carbono também pode ser eliminado.

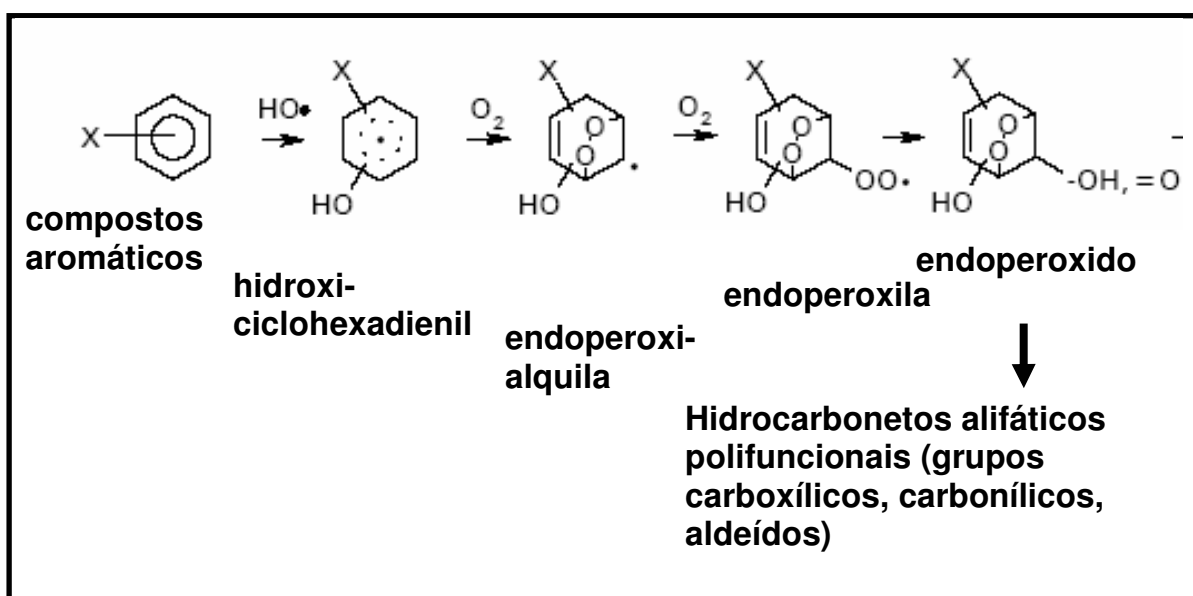


Figura 3. 3 O ataque do radical hidroxila e oxigênio em um composto aromático

Fonte: Adaptado de PAN. (1993).

Obs: produz endoperoxido, decomposto em hidrocarbonetos alifáticos insaturados com grupos polifuncionais.

Ataque do radical hidroxila e oxigênio em um alceno produz radicais hidroxialquilperoxila. Estes radicais dimerizam para tetraóxidos intermediários. O tetraóxido pode se decompor e de diversas maneiras. Porém, uma importante seqüência é a reação de fragmentação que evolui para radical  $\alpha$ -hidroxialquilperoxila,

aldeídos, cetonas e oxigênio. O radical  $\alpha$ -hidroxialquilperoxila que evolui para um aldeído ou uma cetona por eliminação dos radicais hidropoxila, conforme Figura 3.4

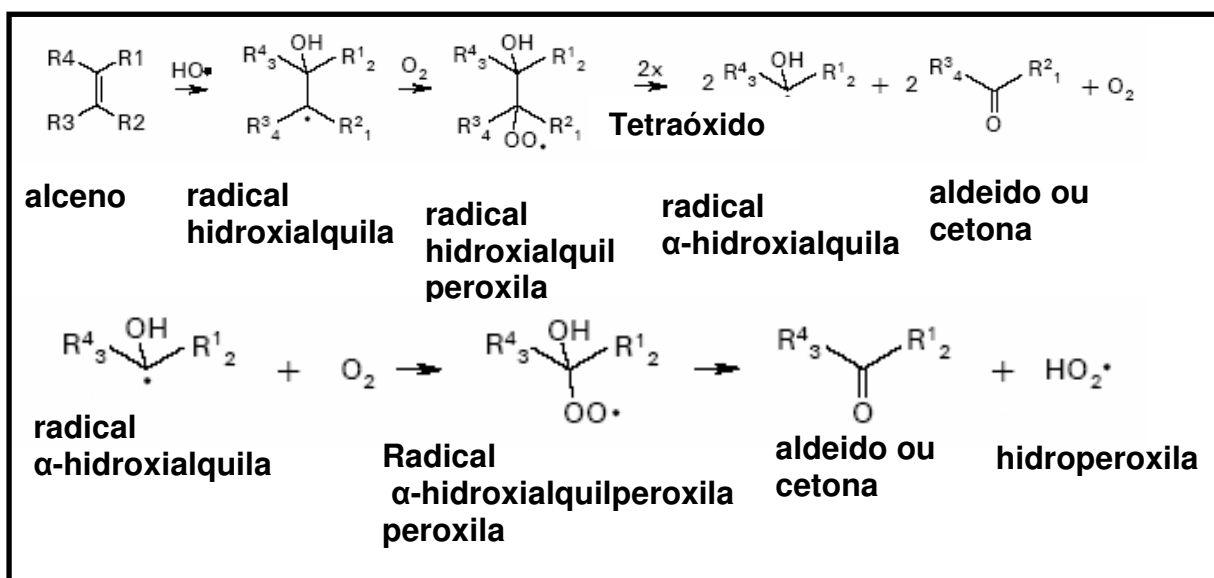


Figura 3. 4 O ataque de radical hidroxila e oxigênio em um alceno

Fonte: Adaptado de GETOFF,1991.

Obs: produz radical hidroxialquilperoxila; dimerização de radicais hidroxialquilperoxila evoluídos a tetraóxidos intermediários. O tetraóxido é decomposto a radicais  $\alpha$ -hidroxialquila, aldeídos , cetonas e oxigênio. O ataque de oxigênio em um radical  $\alpha$ -hidroxialquila evolui a aldeído ou cetona por eliminação do radical hidropoxila.

Radicais hidroxila também abstraem átomos de hidrogênio da forma saturada da cadeia do hidrocarboneto, pelo qual sítios radicais são criados na cadeia de hidrocarboneto onde o oxigênio pode atacar. Isto resulta na formação de cadeias insaturadas e radicais hidropoxilas, conforme Figura 3.5.

A hidrocarboneto insaturado produzido será clivado pelo ataque de ozônio, conforme Figura 3.5.



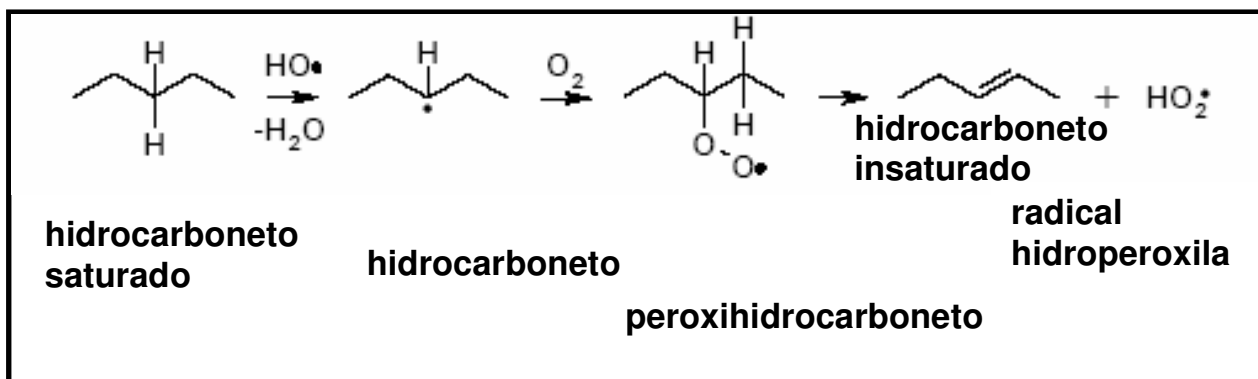


Figura 3. 5 Abstração do hidrogênio de uma cadeia de hidrocarboneto saturado pelo radical hidroxila.

Fonte: Adaptado de GETOFF, 1991.

Obs: seguido por ataque de oxigênio produzindo um hidrocarboneto insaturado e radical hidroperoxila.

Durante a oxidação, ligações covalentes com halogênios, nitrogênio, fósforo e enxofre, se houver, são removidas da molécula alvo e os compostos convertidos em íons inorgânicos como haletos, nitratos, fosfatos e sulfatos. Na Figura 3.6 é mostrada a oxidação do diclorometano pelo radical hidroxila e oxigênio, eventualmente evoluindo para monóxido de carbono, dióxido de carbono e cloreto de hidrogênio; o intermediário fosgênio é altamente tóxico, mas rapidamente é hidrolisado para dióxido de carbono e cloreto de hidrogênio (GETOFF,1991).

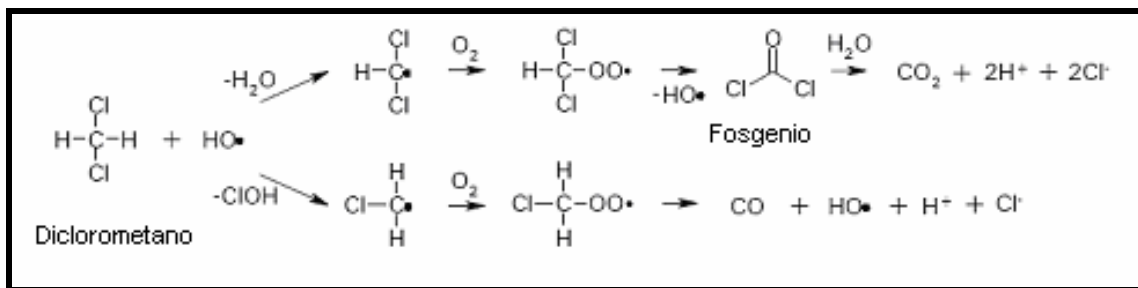


Figura 3. 6 A oxidação do diclorometano pelo radical hidroxila e oxigênio

Fonte: Adaptado de GETOFF N. (1991)

Obs: eventualmente evolui para monóxido de carbono, dióxido de carbono e cloreto de hidrogênio.

### 3.4 Ozonização em meio alcalino ( $O_3/OH^-$ )

O ozônio pode reagir de forma direta com um substrato orgânico através de uma reação lenta e seletiva, equação (3.13.1), ou de uma reação radicalmente favorecida em meio básico (rápido e não seletiva), equação (3.13.2): (GLAZE; HOIGNÉ, 1987).



As constantes de velocidade com compostos orgânicos diferem muito para ambos os tipos de processos. A primeira reação é de importância em meios ácidos e para solutos que reagem muito rápido com ozônio; exemplo disso são os compostos orgânicos não saturados, com grupos cromofóricos ou com grupos aminos. A segunda reação pode iniciar-se de modos distintos, com espécies tais como  $HO^-$ ,  $HO_2^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $Fe^{2+}$  ou substâncias húmicas. Portanto, no início, a ozonização é sensivelmente mais eficiente em meios básicos. O ozônio é um poderoso oxidante e um eficiente

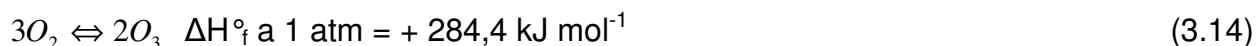
bactericida, aplicado com êxito desde muito tempo como desinfetante para potabilização de água de abastecimento. Seu uso tem permitido um notável melhoramento do gosto, cor, características de filtração e biodegradabilidade. Tem sido empregado com êxito na descoloração de caulim e de polpa celulósica e em geral, como tratamento de efluentes líquidos extremamente contaminados. Os subprodutos de oxidação com ozônio são em geral  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , evidentemente se a reação for completa e a matéria orgânica um hidrocarboneto. O método é menos tóxico que alguns oxidantes utilizados em tratamentos convencionais, por exemplo,  $\text{Cl}_2$  ou ácido crômico. Como os compostos orgânicos tratados com este reagente produzem aldeídos, cetonas ou ácidos carboxílicos, a ozonização é um bom pré-tratamento para processos biológicos, é versátil para técnicas combinadas. Não produz trihalometanos (THM) ou outros compostos clorados, os principais problemas de outros tratamentos como a cloração ou a aplicação de dióxido de cloro (GLAZE; HOIGNÉ, 1987).

### **3.5 O ozônio**

O ozônio foi primeiramente identificado em 1840 pelo químico alemão C.F. Schonbein (1799-1868), que percebeu o odor produzido durante a geração de uma faísca elétrica, recebendo o nome ozônio, que é derivado do Grego *ozein*, cheirar. O gás que na temperatura ambiente é incolor e recebeu este nome devido seu odor caracteristicamente pungente (WHITE, 1996).

Passados não mais que 20 anos de sua descoberta, o ozônio foi revelado como uma molécula tri-atômica alótropa do oxigênio. Em 1856, Thomas Andrew demonstrou que o ozônio era formado somente pelo oxigênio, e em 1863 Soret estabeleceu a relação entre oxigênio e ozônio encontrando três volumes de oxigênio produzindo dois volumes de ozônio.

A formação do ozônio é endotérmica (3.14):



Ozônio é termodinamicamente instável e espontaneamente reverte a oxigênio.

Ozônio é um forte agente oxidante, capaz de participar de muitas reações químicas com substâncias orgânicas e inorgânicas.

Comercialmente, ozônio tem sido aplicado como um reagente químico na síntese, usado para purificação de água potável (GEO. CLIFFORD WHITE, 1996), como desinfetante em tratamento de efluentes, e como descolorante de fibras naturais (ULLMANN'S, 1991).

### 3.5.1 Propriedades físicas do ozônio

Ozônio é um gás palidamente azul, irritante, de maior densidade que o ar, muito reativo e instável, que não pode ser estocado e transportado, tendo portanto que ser gerado "in situ". É explosivo e tóxico, mesmo em baixas concentrações. Na estratosfera terrestre, ocorre naturalmente (concentrações entre 5 e 10 ppmv), protegendo o planeta e seus habitantes, absorvendo a radiação ultravioleta de comprimento de onda 290-320 nm (ULLMANN'S, 1991).

Segue na Tabela 3.3 algumas propriedades físicas do ozônio:

Tabela 3. 3 Propriedades físicas do ozônio

<b><i>Propriedade física</i></b>	<b><i>Valor</i></b>
Massa molar	48,0 (g mol <sup>-1</sup> )
Ponto de ebulição (101 kPa)	-111,9 °C
Ponto de liquefação	-192,7 °C
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,53 MPa
Densidade gasosa (0°C, 101 kPa).	2,144 kg.m <sup>-3</sup>
Densidade líquida (-112°C)	1358 kg.m <sup>-3</sup>
Tensão superficial (-183)	3,84 x 10 <sup>-2</sup> N.mm <sup>-1</sup>
Viscosidade, líquido (-183°C).	1,57 x 10 <sup>-3</sup> Pa.s
Calor específico, líquido (-183 a -145°C).	1884 J.kg <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
Calor específico, gás (25°C).	818 J.kg <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
Calor de vaporização	15,2 kJ.mol <sup>-1</sup>

Fonte: Adaptado de Ullmann (1991).

### 3.5.2 Propriedades químicas do ozônio

As propriedades químicas do ozônio são em sua maior parte governadas por sua natureza eletrofílica.

As duas reações básicas do ozônio em água estão ilustradas na Figura 3.7

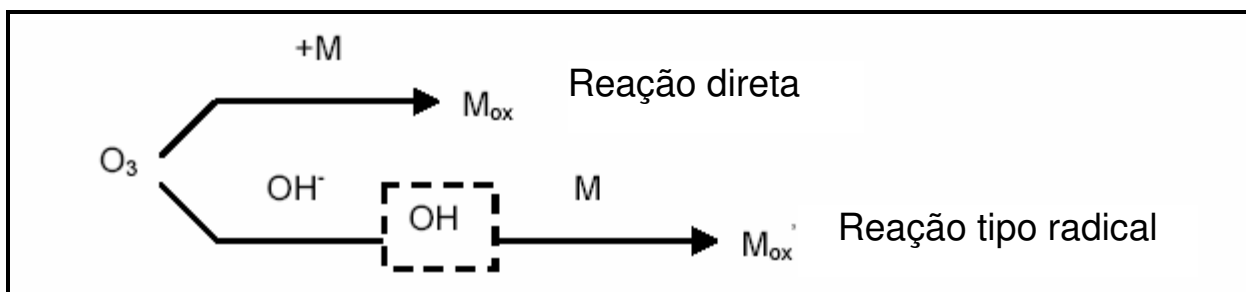


Figura 3. 7 Reatividade do ozônio em solução aquosa (LANGLAIS ET AL., 1991).

Segue exemplos de diferentes constantes de velocidade de reação na Tabela 3.4 demonstrando a maior velocidade de reação das reações radiculares.

Exemplo de constante de cinética de reação para ozônio e do radical hidroxila em alguns compostos orgânicos.

Tabela 3. 4 Constantes de velocidade (k em  $\text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

Composto	$HO^\bullet$	$O_3$
Alcenos clorados	$10^9-10^{11}$	$10^1-10^3$
Fenóis	$10^9-10^{10}$	$10^3$
Aromáticos	$10^8-10^{10}$	$1-10^2$
Cetonas	$10^9-10^{10}$	1
Álcoois	$10^8-10^9$	$10^{-2}-1$
Alcanos	$10^6-10^9$	$10^{-2}$

Fonte: HOIGNÉ e BADER (1978)

Em solução aquosa, ozônio reage com vários compostos (M) de duas maneiras, conforme mostrados a seguir (HOIGNÉ e BADER, 1978): Por reação direta com o ozônio molecular, e por reação indireta com as espécies de radicais que são formados quando o ozônio é decomposto em água, sob condições específicas.

### 3.5.3 Reatividade do ozônio molecular

O extremo da formação de estruturas / formas de ressonância no ozônio foi mostrado na Figura 3.1. Esta estrutura ilustra que a molécula de ozônio irá agir como um dipolo, como um agente eletrofílico, e como um agente nucleofílico.

**Ciclo adição (mecanismo Criegee).** Como resultado de sua estrutura dipolar, a molécula de ozônio vai conduzir a 1-3 ciclo adição dipolar em cadeias insaturadas, com a formação de ozonídeos primários(I) correspondendo à seguinte reação (figura 3.8).

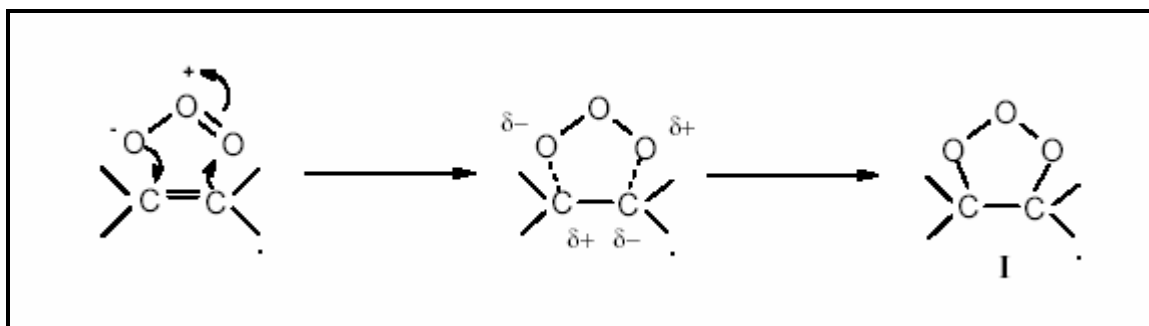


Figura 3. 8 Ciclo adição dipolar de ozônio em cadeias insaturadas.

Fonte: Langlais et al (1991)

Num solvente protônico como a água, este ozonídeo primário decompõe-se em um composto carbonílico (aldeído ou cetona) e ao composto (II) que rapidamente leva ao estágio hidroxi-hidroperóxido (III) que, por sua vez, decompõe em um composto carbonílico e peróxido de hidrogênio (ver as seguintes reações).

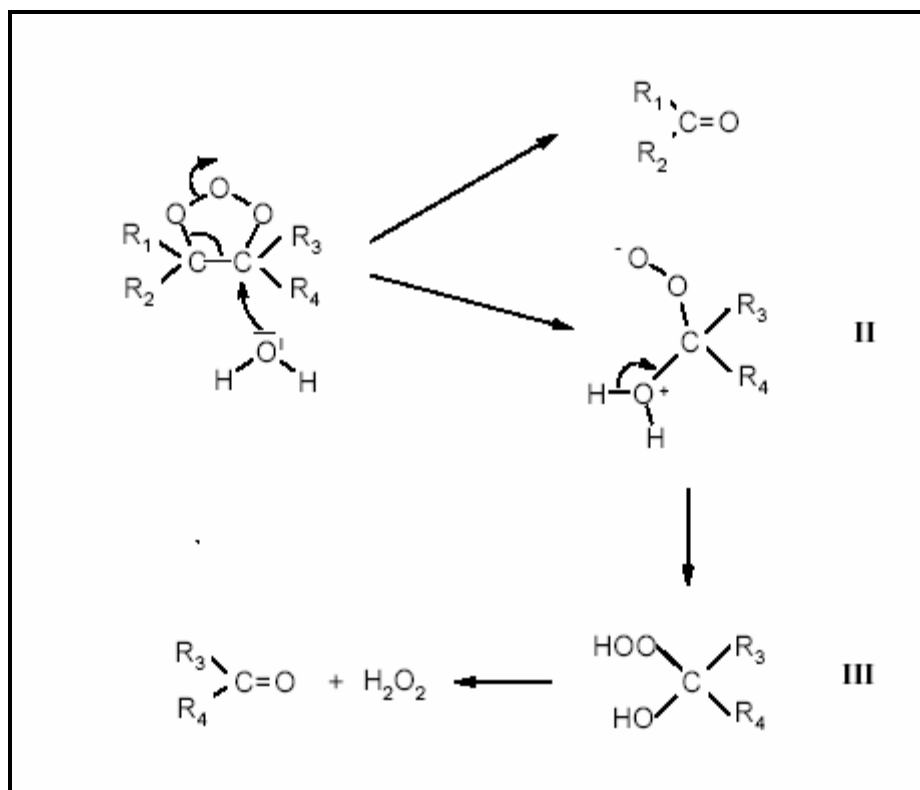


Figura 3. 9 Mecanismo Criegee

Fonte: LANGLAIS et al (1991).

**Reação Eletrofílica.** A reação eletrofílica é restrita a sítios moleculares com uma forte densidade eletrônica e em particular, certos compostos aromáticos. Aromáticos substituídos com grupos elétrons dativos (OH, NH<sub>2</sub>, e compostos similares) mostram alta densidade eletrônica nos carbonos localizados nas posições *orto* e *para*, e então são altamente reativos com o ozônio nestas posições. Ao contrário, os compostos aromáticos substituídos por grupos receptores de elétrons (COOH, NO<sub>2</sub>) tem baixa reatividade com ozônio. Neste caso, o ataque inicial da molécula de ozônio acontece principalmente na última posição meta desativada. O resultado desta reatividade é que os compostos aromáticos exibindo o eletro dativo do grupo D (por exemplo, fenol e anilina) reagem rapidamente com o ozônio. Esta reação é esquematicamente representada como segue:



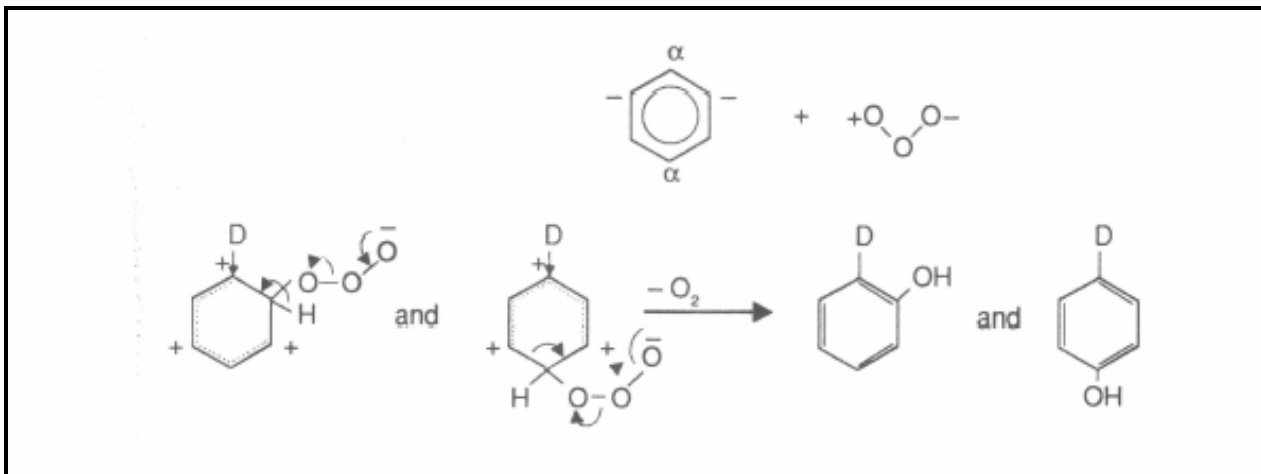


Figura 3. 10 Reação eletrofílica de ozônio com compostos aromáticos

Fonte: Langlais et al, (1991).

O ataque inicial da molécula de ozônio leva primeiro a formação de *orto* e *para* produtos dehidroxilados. Os compostos levam a formação de quinóides e, devido à abertura do ciclo aromático, à formação de produtos alifáticos com funções de carbonila e carboxila.

**Reação nucleofílica.** A reação nucleofílica é encontrada localizada nos sítios que mostram um déficit eletrônico e mais freqüentemente, nos carbonos que carregam grupos receptores de elétrons.

Em resumo, as reações com ozônio molecular são extremamente seletivas e limitadas aos compostos aromáticos e alifáticos bem como a grupos funcionais específicos.

## **3.5 Principais reações na descoloração em licor negro**

### **3.5.1 Considerações gerais**

Conforme Dense e Reeve, (1996) a complexidade do sistema de descoloração é expressa não somente pelo número de reações envolvidas e a seqüência em que elas são aplicadas, mas também devido a cada descoloração, desencadeia-se adicionalmente, espécies que atuam ao longo do tratamento de descoloração. Existem várias substâncias que conferem cor, particularmente a lignina.

Gierer, (1996), desenvolveu um conceito onde as complexas reações químicas observadas na descoloração são classificadas de acordo com os tipos comuns de mecanismos. Usando esta aproximação, são destacadas as similaridades fundamentais e diferenças inerentes na ação de vários agentes descolorantes.

### **3.5.2 Classificação dos tipos de reação de descoloração**

Em geral, o conceito desenvolvido por Gierer, (1996), as reações de descoloração podem ser classificadas quimicamente como eletrofílicas ou nucleofílicas. Tipicamente, reações eletrofílicas iniciam o processo de descoloração por degradação da lignina e envolvem cátions gerados pelos produtos químicos comuns utilizados na descoloração. Estas espécies funcionais de oxidantes principais, atacam estruturas preferencialmente na ligninas fenólicas e etilênicas ricas em elétrons. Reações nucleofílicas iniciais ocorrem tipicamente na lignina retida na descoloração. Estas

reações acontecem primariamente em meio básico e envolvem anions e com menor intensidade, radicais. Em um passo inicial, estas reações são essencialmente redutoras e envolvem carbonila e carbonila conjugado. Reações nucleofílicas também ocorrem nos processos da degradação da lignina onde seguem e complementam o ataque inicial de um eletrófilo. Os eletrófilos, radicais, e nucleófilos presentes numa descoloração industrial estão listados na Tabela 3.5.

Tabela 3. 5 Espécies químicas reativas na descoloração

<b>Espécies reativas</b>	<b>Nome</b>	<b>Tipo</b>	<b>E ou N</b>	<b>Função na reação inicial</b>	<b>Faixa pH</b>
1. Presentes durante a descoloração com cloro, hipoclorito e dióxido de cloro					
Cl <sup>-</sup>	Íon clorônio	Cátion	E	Oxidante	Ácido
Cl <sup>•</sup>	Radical clorínio	Radical	E	Oxidante	Ácido
OCl <sup>-</sup>	Íon hipoclorito	Ânion	N	Redutor	Básico
ClO <sub>2</sub>	Dióxido de cloro	Radical	E	oxidante	Ácido
2- Presentes durante a descoloração com oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio					
OO <sup>•</sup>	Oxigênio	Diradical	E	Oxidante	Todos
OO <sup>•-</sup>	Radical ânion	Radical			
	Superóxido	Ânion	N	Oxidante	Bás./Neutro
HOO <sup>•</sup>	Radical	Radical	E	Oxidante	Ácido
	hidroperóxido				
HOO <sup>-</sup>	Anion	Ânion	N	Redutor	Básico
	hidroperóxido				
HO <sup>•</sup>	Radical hidroxila	Radical	E	Oxidante	Todos
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxônio	Ânion	E	Oxidante	Ácido
<sup>+</sup> OOO <sup>-</sup>	Ozônio	Cátion	E	Oxidante	Ácido
3- Presentes durante a descoloração com hidrosulfito					
SO <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	Dióxido sulfúrico	Radical			
	Anion radical	Anion	N	Redutor	Todos
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Anion bissulfito	Anion	N	Redutor	Ácido
4- Presentes durante todos os tratamentos alcalinos					
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxido	Anion	N	-----	Básico

Fonte: Adaptado de DENCE e REEVE, (1996).

### 3.5.3 Sítios reativos para agentes descolorantes

A química da descoloração considera principalmente a resposta da lignina a ação dos vários agentes descolorantes, porque uma descoloração bem sucedida requer que a lignina seja removida da polpa ou alterada *in loco*. Os principais sítios de ataque de espécies eletrofílicas na lignina são mostrados para as duas ligninas na Fig. 3.11A. Em teoria, sítios *orto* e *para* para os substituintes hidroxila e alcooxila nos anéis aromáticos devem ser preferencialmente atacados por eletrófilos. Na prática, porém os sítios preferidos de ataque em unidades de ligninas não conjugadas e não condensadas são posições *para* para os substituintes hidroxila e alcooxila (a posição 1 e 6) e *orto* para o substituinte hidroxila (as posições 3 e 5). Os sítios preferidos para o ataque nucleofílico na lignina são mostrados pelas estruturas na Fig. 3.11 A. Neste caso, nucleófilos tipicamente atacam átomos de carbono, carbonila e átomos de carbono conjugados aos grupos carbonila como mostrados na figura para metil-quinona (esquerda) e unidades metil quinona estendida (direita). Este mesmo princípio pode ser usado para identificar sítios reativos em *o*- e *p*-quinonas, estilbenoquinonas e vinilogo estilbeno quinonas. Também o ataque de compostos químicos descolorantes nos componentes carboidratos da polpa é quase sempre unidirecional. Estes sítios nas unidades de celulose monoméricas passíveis de ataque eletrofílico são mostrados na Fig 3.11 B (DENCE e REEVE (1996)).

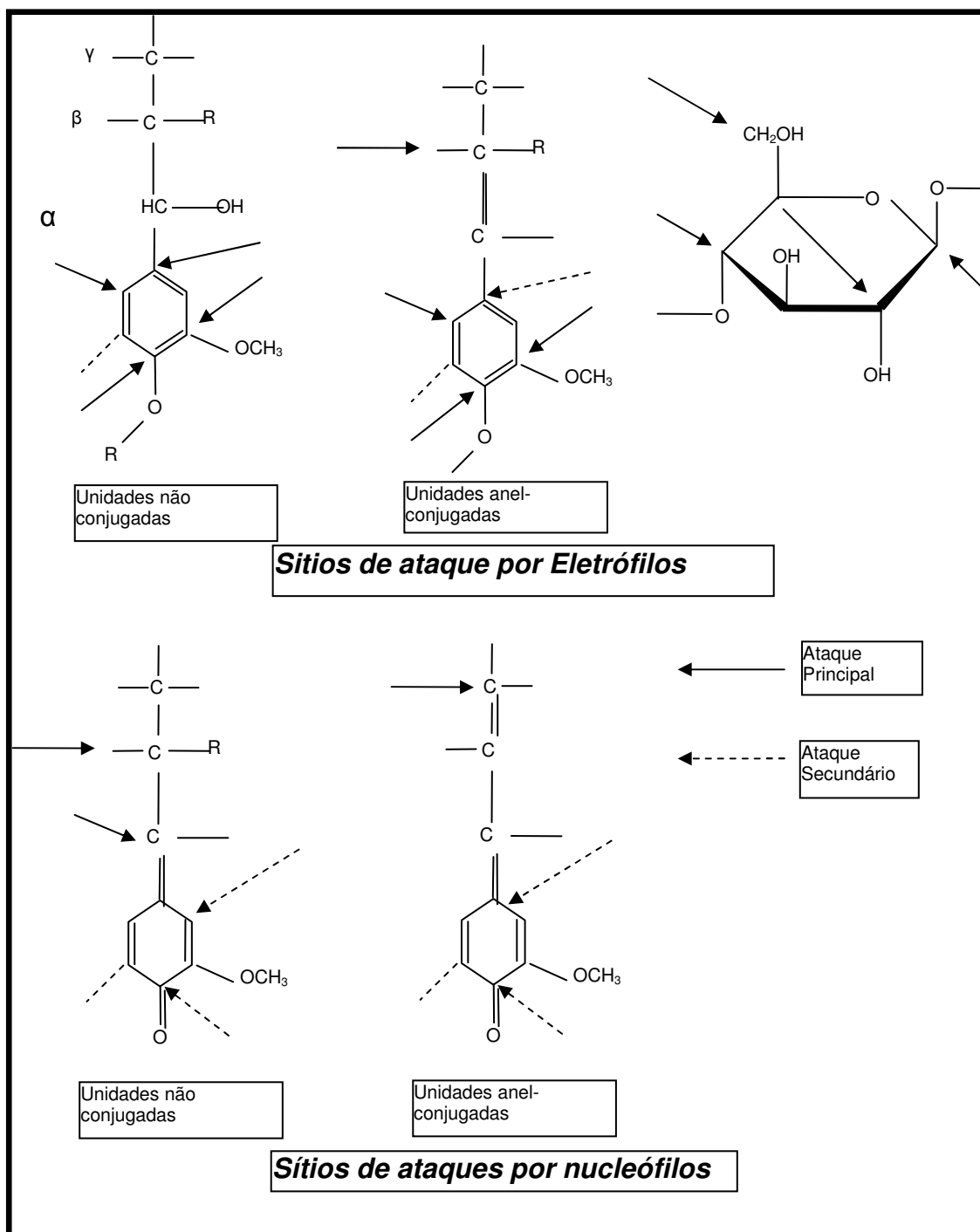


Figura 3. 11 Sítios reativos na lignina (A) e carboidratos(B)

Fonte: Adaptado de DENCE e REEVE (1996)

### 3.5.4 Substituição eletrofílica e oxidação de estruturas aromáticas

Para Dence e Reeve (1996), a seqüência geral conforme a Fig.3.12, é compreendida por 3 diferentes seqüências:

- Substituição eletrofílica em um anel de carbono não substituído,
- Substituição eletrofílica de 1-carbono com a localização de uma cadeia lateral de benzil álcool,
- Dealquilataçãõ.

Substituição eletrofílica é ilustrada na Fig 3.12 por um ataque a espécies catiônicas ( $X^+$ ) na posição 6-carbono do anel aromático (Seqüência A).

Ainda conforme Dence e Reeve (1996), a ocorrência de substituição eletrofílica na posição 1-carbono (Seqüência B Fig.3.12) é contingente na susceptibilidade da cadeia lateral da disposição. Estabilização da ressonância da cadeia lateral do catianoide aparece para facilitar sua liberação.

As reações de dealquilação desenhadas na Fig.3.12 (Seqüência C) levam a conversão de aromáticos a o-quinonóides. Quando o substituinte R na figura é a lignina residual, todo o processo envolve a divisão da ligação da lignina itinerária isto é, a lignina degradada.

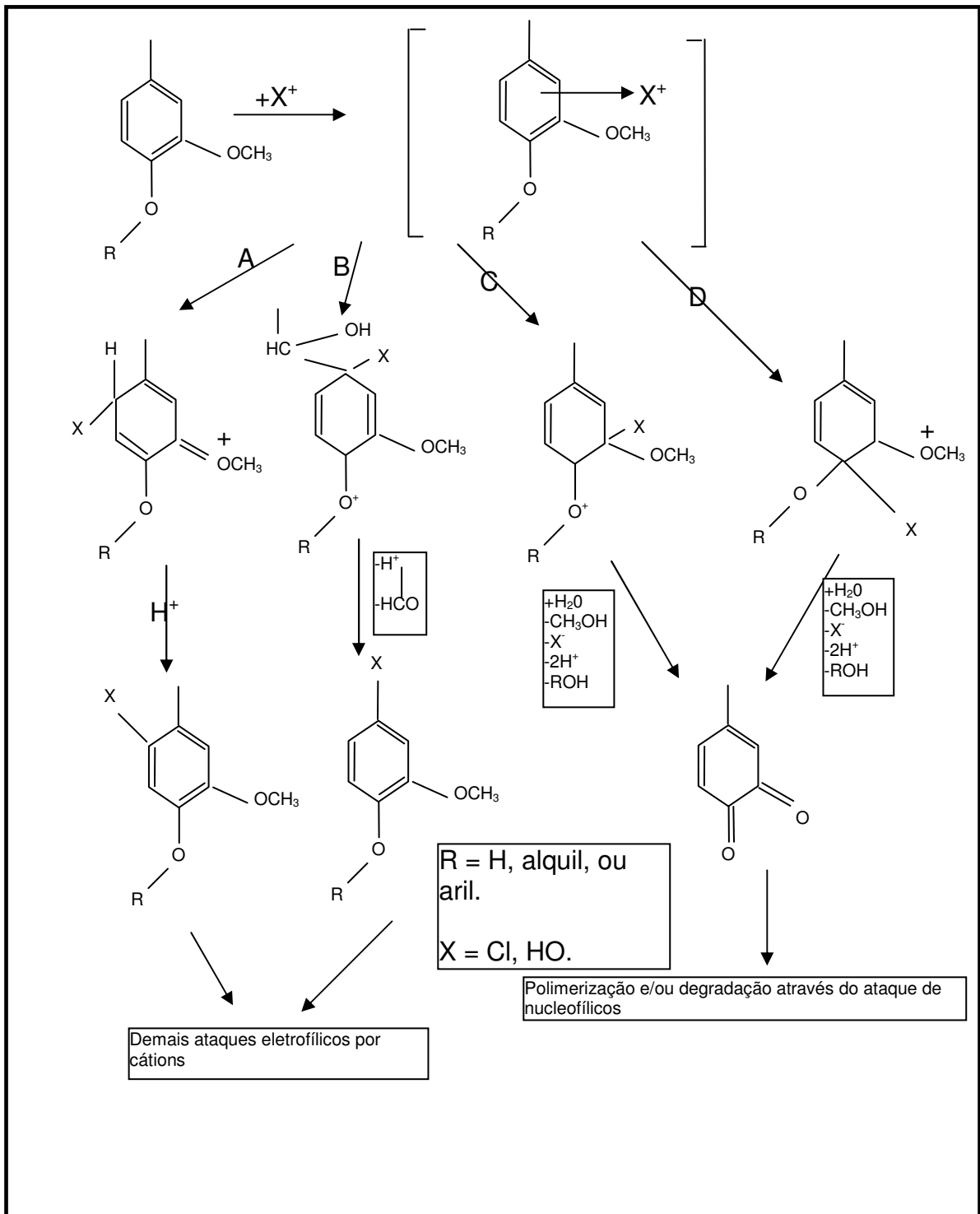


Figura 3. 12 Reações de estruturas aromáticas de lignina com espécies catiónicas

Fonte: Adaptado de DENCE e REEVE (1996)



## 3.6 Espécies reativas de ozônio em sistemas de descoloração:

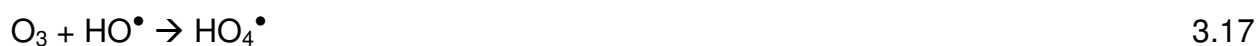
### 3.6.1 Introdução:

Ozônio é um alótropo tri-atômico não linear da molécula do oxigênio que pode ser visto como uma ressonância híbrida de 4 formas mesoméricas (GIERER, 1986).

A característica dipolar destes mesômeros sugere que o ozônio deve reagir como um eletrófilo ou nucleófilo. Porém, em reações com estruturas abundantes em elétrons na lignina, é geralmente aceito que o ozônio reage como um eletrófilo, o terminal positivamente carregado do átomo de oxigênio inicia o ataque aos sítios (GIERER, 1986).

O ozônio é um poderoso oxidante e dentre as espécies oxidantes encontradas em uma descoloração de efluentes, somente tem sua capacidade oxidante superada pelo radical hidroxila (ECKERT, 1980).

Sendo o ozônio inerentemente instável em solução aquosa onde sua taxa de decomposição é expandida por um aumento no pH. A decomposição total pode ser representada como um processo de formação de um radical livre de oxigênio, hidroxila ou peridroxila (ou anion superóxido), e peróxido de hidrogênio (GRATZL, 1992).



Nas seqüências de decomposição acima, o passo inicial (equação 3.15) é lento e determinante da taxa; os estágios de propagação e finalização (incluindo vários não mostrados) são em contraste, rápidos.

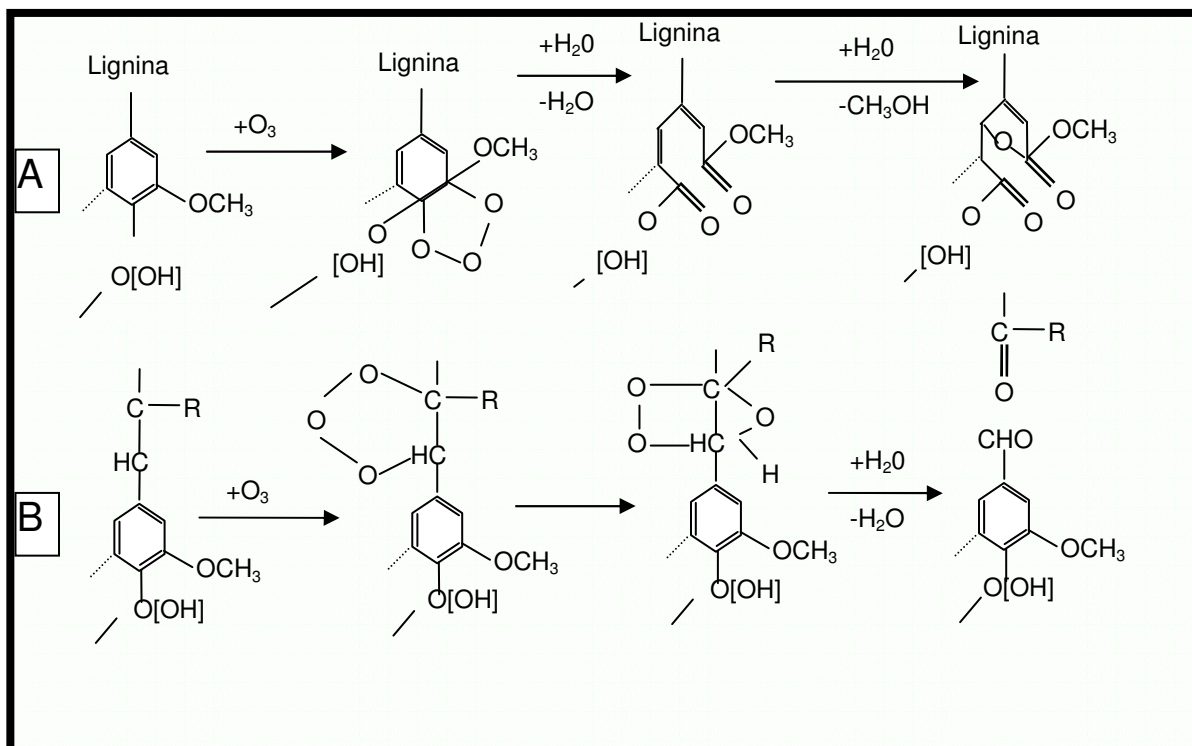


Figura 3. 13 Seqüência de Ozonização em Anéis Aromáticos(A) e Grupos Anel Conjugados Etilênicos (B).

Fonte: Adaptado de DENCE e REEVE(1996)

Radicais hidroxila e hidropoxila, além de serem iniciantes da decomposição em cadeia, são também potenciais participantes nas reações de degradação da lignina. Porém, radicais hidroxila tem sido detectados na ozonização de modelos compostos de lignina (ERIKSSON, 1989) e parecem não contribuir significativamente em sua degradação.

A decomposição de compostos orgânicos por ozônio é também iniciada por pequenas quantidades de metais de transição (GRATZL, 1987), especialmente cobalto e ferro. A seqüência de transição da decomposição de ozônio catalisada por metais foi proposta por Brolin et al, (1996).

A sensibilidade da decomposição por ozônio catalisada por metais de transição é substancialmente maior que a observada para oxigênio e peróxido de hidrogênio e indica a necessidade para a remoção prioritária de tais metais na deslignificação por ozônio para minorar o risco da degradação de carboidratos induzido por radicais.

Fontes alternativas de radicais hidroxila e perhidroxila, oxigênio molecular e peróxido são os ozonídios, hidrotrioxídios, e hidroperoxídios formados nas reações de ozônio com substratos orgânicos em processos homolíticos e heterolíticos (STAEHELIN, 1985). Seqüências ilustrando suas formações são apresentadas na seguinte seção.

A decomposição do ozônio para oxigênio molecular representa uma perda da potência de oxidação porque, sob condições típicas, oxigênio não é um agente oxidante efetivo.

### **3.6.2 Reações de ozônio com lignina em compostos modelos**

Baseado em estudos de compostos modelos, vários tipos distintos de reações têm sido identificados. Dentre as transformações com maior potencial para a degradação da lignina, estão aquelas que promovem a ruptura dos anéis aromáticos e a clivagem das cadeias etílicas e éteres (GIERER, 1986).

De acordo com as características predominantemente eletrofílicas, ozônio preferencialmente ataca os sítios com abundância de elétrons na lignina, tipificada pelo anel aromático e anel conjugado do grupo etilênico (GIERER, 1986).

O ataque eletrofílico inicial do ozônio em um anel aromático leva à formação de um ozonídeo por meio de 1,3-reação de cicloadição (Fig.3.13 seqüência A). Seguindo a hidrólise de um ozonídeo, o anel aromático é clivado e um ácido mucônico derivativo é formado (PATT et al, 1991).

Após a hidrólise do grupo de ésteres, deve ocorrer a formação de lactona (ERIKSSON, 1989). O peróxido de hidrogênio que é liberado quando o ozonídeo se decompõe, poderá decompor para radicais hidroxila e hidroperóxido ambos em espécies fortemente oxidantes.

A ruptura do anel geralmente ocorre entre o átomo de carbono relacionado à funcionalidade do oxigênio, mas a ruptura do anel em outros sítios tem sido observada. (ERIKSSON, 1989).

O ácido ester mucônico e suas formas lactonizadas podem ser degradados por ozônio. Referente à seqüência A na Fig. 3.13, é importante notar que acontece a ruptura do anel não fenólico bem como os nucleídeos fenólicos em contraste ao sistema de deslignificação com oxigênio onde somente os anéis fenólicos são degradados (ERIKSSON, 1989).

Grupos etilênicos, tipificados por aqueles presentes na lignina de Kraft na forma de éteres estírilcos e estilbenos, são prontamente degradados pelo ozônio (ERIKSSON, 1989).

Na seqüência determinada na fig. 3.13 B o ozonídeo inicialmente formado, um 1,2,3-trioxoleno se decompõe em 1,2,4-trioxoleno (ozonídeo secundário). Na hidrólise do

último, a dupla ligação etilênica é rompida e os carbonos etilênicos são convertidos a grupos carboxílicos (ERIKSSON, 1989).

Alquil-aril-éteres, representados por  $\beta$ -aril éteres na lignina passa por uma clivagem induzida pelo ozônio. Clivagem de outras ligações pode resultar do ataque por ozônio na terminação alquil ou aril da ligação. O ozônio inicialmente ataca a  $\beta$ -hidrogênio - carbono ligação e a 1,3-reação dipolar de inserção leva a formação do hidrotrióxido (Fig.3.14, seqüência direita). Seguindo a perda de radical hidroperóxido, clivagem  $C\alpha$ - $C\beta$  ocorre e a fragmentação do éster e por último é convertida em creosol (BALOUSEK et al, 1981).

O ataque eletrofílico do ozônio no componente aril da ligação  $\beta$ -aril leva a uma clivagem da ligação aril-oxigênio e a formação do diol acompanhado da liberação do anel B como o-quinona (Fig.3.14, seqüência da esquerda) Cada uma das seqüências desenhadas nas figuras 3.13 e 3.14 representam o modelo de reação com potencial para degradar e solubilizar lignina durante a descoloração com ozônio. Na prática, a degradação da lignina é obtida por meio de efeitos combinados da reação de ozonização acima listados e outros ainda não descritos (GIERER, 1986).

Conforme Erikson, (1985), a contribuição relativa dos vários tipos de reações de degradação de lignina por ozônio depende do tipo e da abundância das estruturas reativas na lignina. Por exemplo, a comparação da taxa de reação relativa de diferentes tipos de estruturas de lignina por ozônio indica a seguinte ordem decrescente de reatividade: estilbeno > estireno > estruturas fenólicas > ácidos mucônicos intermediários (da abertura dos anéis aromáticos) > estruturas não fenólicas > aldeídos aromáticos (da clivagem do anel conjugado do grupo etilênicos). Grupos substitutos ligados ao esqueleto lignínico também têm uma maior influencia na reatividade da lignina durante a descoloração (ERIKSSON, 1985).

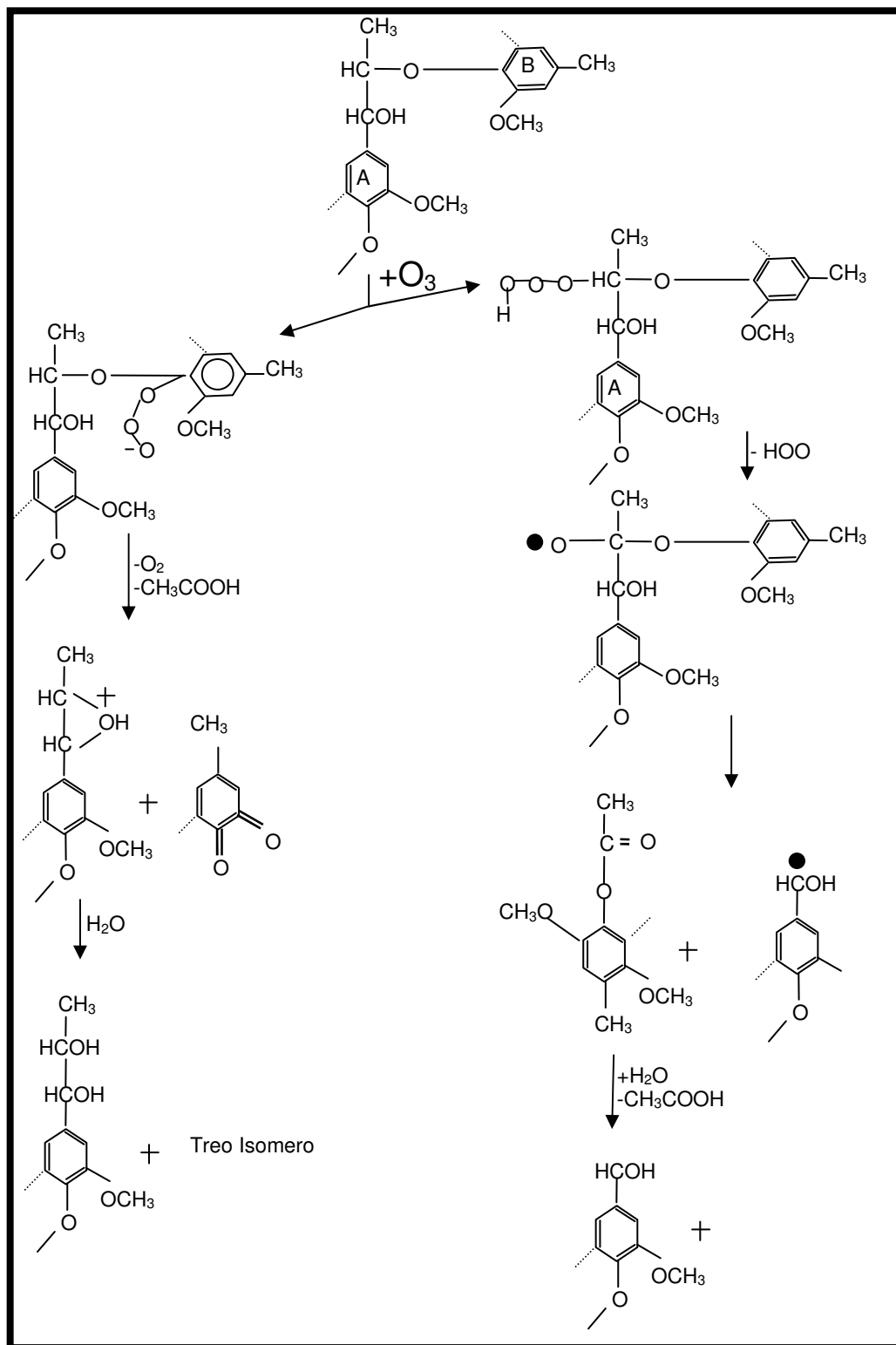


Figura 3. 14 Seqüência para ozonização de unidades alquil-aril eteres

Fonte: Adaptado de DENCE e REEVE (1996)

### **3.6.3 Reações do ozônio com lignina**

As mudanças estruturais que ocorrem quando a lignina é ozonizada são consistentes com aquelas esperadas baseadas nos modelos já descritos de reação de lignina em condições similares. Para lignina ozonizada, estas mudanças estruturais são manifestadas principalmente pelo decréscimo dos componentes do anel aromático e um acréscimo no número dos ácidos carboxílicos e ester carboxílicos esterificados e insaturados livres (CHIRAT, 1993).

O Metoxil contido na lignina é reduzido e o metanol é encontrado na mistura da reação. O metanol pode advir da oxidação direta dealquilizadora dos grupos metoxil como mostrados na fig.3.14 (seqüência da esquerda) ou pela quebra oxidativa do ácido metil ester mucônico intermediário. O acréscimo nos grupos carbonila observados na ozonização da lignina Kraft possivelmente podem ser atribuídos à clivagem dos grupos anéis etilênicos conjugados como mostrados na Fig. 3.13(B) ou da clivagem dos anéis aromáticos em sítios diferentes daqueles grupos funcionais contendo oxigênio (STAHELIN, 1985).

Determinações de massas moleculares revelam as macromoléculas de ligninas não significativamente degradadas durante a ozonização. Porém, o tratamento da lignina ozonizada com álcali reportado leva ao decréscimo da massa molecular. Este decréscimo pode ser devido a saponificação dos grupos ester derivados daqueles que originalmente foram grupos eter  $\beta$ -aril (CHIRAT, 1993).

### **3.6.4 Concentração de grupos funcionais após oxidação de lignina Kraft com ozônio**

Em estudos com compostos padrões de lignina foi demonstrado que o ozônio reage com os anéis aromáticos na lignina para a formação de derivados de ácidos

mucônicos e outros compostos contendo grupos ácidos carboxílicos, conforme a Figura 3.15 (MÅNSSON e OSTER, 1998)

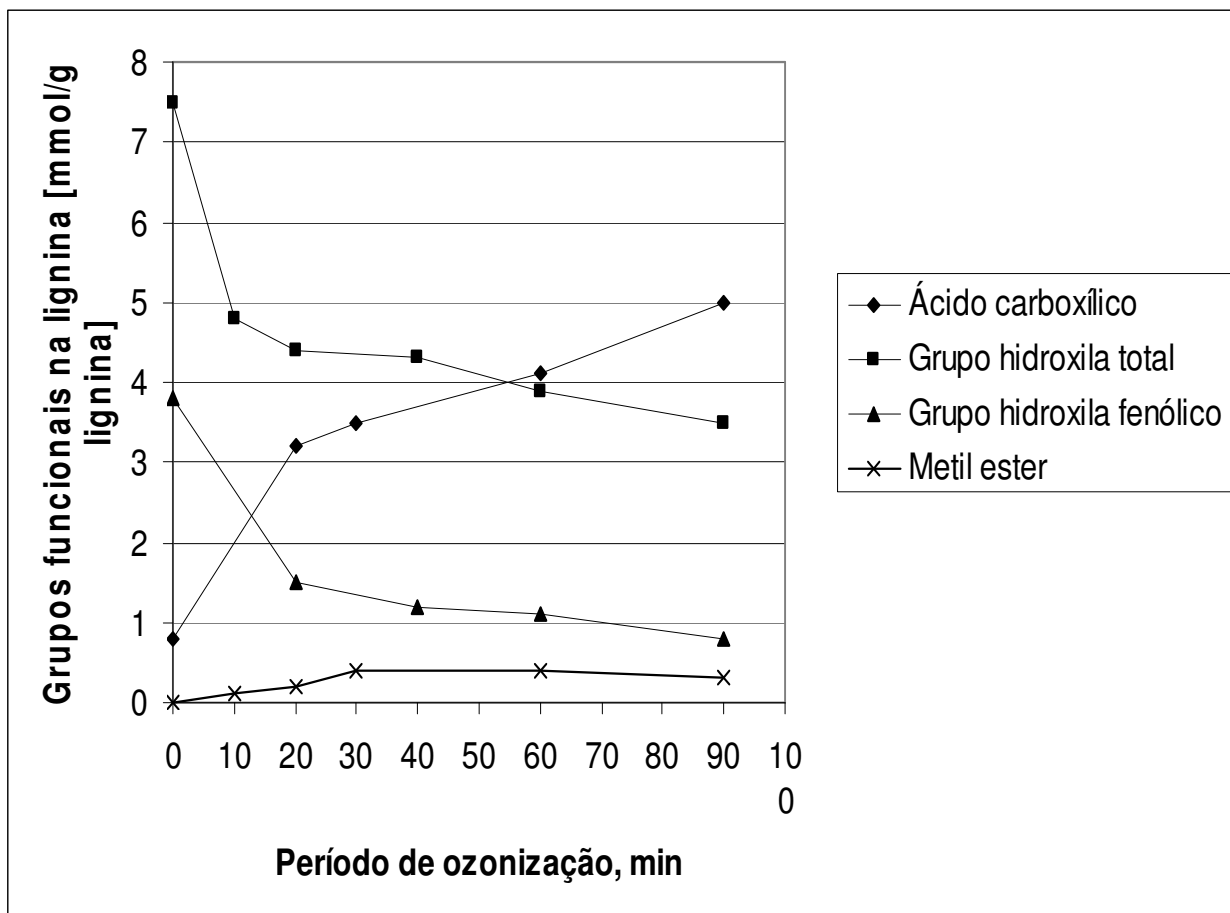


Figura 3. 15 Concentrações de grupos funcionais após ozonização de lignina Kraft em pH 7

Fonte: Adaptado de Månsson e Oster, 1998.



## 3.7 Geração de ozônio

### 3.7.1 Teoria da geração

Conforme White, (1999), ozônio é produzido a partir do ar ou do oxigênio puro, quando esses gases recebem uma alta voltagem de corrente alternada através de um espaço de descarga. Ozônio será gerado por descarga elétrica. Neste processo acumulam-se elétrons no campo elétrico estático, entre os eletrodos que são excitados e acelerados pelo campo altamente energizado. A corrente alternada causa a mudança de polaridade, que por sua vez, causa o carregamento do elétron para ser atraído de um eletrodo ao outro. Com a crescente velocidade dos elétrons, estes adquirem energia suficiente para dividir algumas moléculas de  $O_2$  em dois átomos de oxigênio, que por sua vez, combina com outras moléculas de  $O_2$  para formar o  $O_3$ . O efeito visível da quebra incompleta da molécula de oxigênio em um espaço entre eletrodos altamente carregados é conhecido como fulgor corona. A produção de ozônio a partir de ar (mistura gasosa) ou oxigênio (puro) é proporcional à energia aplicada ao gerador de ozônio, como demonstrado pelas seguintes equações:



A reação de geração de ozônio é iniciada quando elétrons livres energizados na corona dissociam moléculas de oxigênio:



Isto é seguido pela formação de ozônio da reação de colisão de três corpos:



Sendo que M pode ser alguma outra molécula presente na fase gasosa. No mesmo momento, oxigênio atômico e os elétrons disponíveis reagem com ozônio para formar oxigênio:



e



Os fatores que devem ser considerados no projeto de geradores de descarga elétrica são: tensão, frequência, propriedades do material dielétrico e espessura, espaço de descarga, e pressão absoluta no espaço de descarga.

### **3.7.2 Elementos de um gerador de ozônio convencional:**

Conforme White, 1999, existem cinco componentes básicos para a geração de ozônio:

- Preparação para a produção de gás seco
- Suprimento de energia elétrica para o gerador de ozônio,
- Geração de ozônio;
- O reator de contato para a dissolução de ozônio;

- O sistema de destruição de ozônio residual do gás de exaustão.

### 3.7.3 Rendimento de gerador de ozônio

Conforme White, (1999), sob condições ótimas, a produção de ozônio depende das seguintes relações:

$$V \sim p \cdot g \quad (3.21.1)$$

e

$$(Y/A) \sim (f \cdot \epsilon \cdot V^2) / d \quad (3.21.2)$$

Sendo:

- Y/A = rendimento do ozônio por unidade de área da superfície do eletrodo sob condições ótimas
- V = tensão através do espaço de descarga (pico volt)
- p = pressão do gás no espaço de descarga (psia)
- g = comprimento de espaço de descarga (pol.).
- f = freqüência da tensão aplicada (Hz)
- $\epsilon$  = constante dielétrica
- d = espessura dielétrica

Pode-se verificar que os fabricantes de geradores de ozônio enfrentam várias restrições. A mais importante delas, o método básico é inerentemente ineficiente. Geradores de descarga Corona comercialmente disponíveis, produzem ozônio no gás de descarga em concentrações variando de 0,5 a 12 por cento em massa do gás portante. Conseqüentemente, produzindo ozônio do oxigênio, grande volume de oxigênio que passa pelo gerador não é modificado. Portanto, por razões econômicas o oxigênio disponível no gás de descarga precisa de alguma forma ser reaproveitado ou ser seco e reciclado para o gerador. O rendimento de um gerador é proporcional ao

quadrado da tensão, ainda, altas tensões aumentam a possibilidade de falhas no eletrodo causado pelo dielétrico ou pela danificação do eletrodo. Altas tensões também resultam em altas pressões (ajuste do espaço de descarga), e isto significa altas temperaturas de operação. Altas temperaturas de operação aumentam a taxa de decomposição do ozônio. Espessura do dielétrico aparece no denominador da relação de eficiência, que indica que dielétricos menos espessos são preferidos. Dielétricos finos, porém, são mais susceptíveis a falhas por danos. É evidente que o problema é manter a máxima eficiência enquanto se economiza simultaneamente na manutenção e custos de reposição. A solução para estes problemas parece longe de ser equacionada. Algumas das considerações que aumentam a eficiência da geração de ozônio são: Alta frequência é menos danosa às superfícies dielétricas que alta tensão. Frequências maiores que 2000 Hz estão em uso; ênfase esta sobre este parâmetro. Vidro é considerado o dielétrico mais prático; barato e disponível. Projetos engenhosos de gerador otimizam a remoção de calor. Adicionalmente, circuitos em estado sólido e materiais resistentes a ácidos reduzem o custo energético e aumentam a confiabilidade. Portanto em geradores de ozônio modernos de última geração, somente 10 por cento da energia aplicada resulta na produção efetiva de ozônio. A maior parte desta energia é perdida na geração de calor (WHITE, 1999).

Outras perdas são atribuídas à luz e som. A decomposição do ozônio de volta a oxigênio é em grande parte acelerada pelo aumento temperatura, portanto todo gerador de ozônio de alta concentração precisa adotar métodos para a remoção de calor. Assumindo que um gás rico em oxigênio, limpo e seco alimenta um gerador de ozônio e um método eficiente de remoção de calor é empregado, a produção de ozônio por unidade de área de superfície de eletrodo sob condições ótimas é função de:

- Pico de tensão através do espaço de descarga
- Pressão absoluta no espaço de descarga
- Comprimento do espaço de descarga
- Frequência da tensão aplicada
- Constante dielétrica
- Espessura do dielétrico

Ainda, para otimizar o rendimento de produção, as seguintes condições precisam existir: A pressão do gás e comprimento do espaço de descarga necessita ser arranjado, então a tensão necessita ser mantida relativamente baixa por pressões de operação razoáveis. Um material de parede fina e alta constante dielétrica precisa ser usado. Correntes de alta frequência (300 – 2000 Hz) precisam ser usadas porque altas frequências aumentam a eficiência de produção e é menos danoso para o dielétrico que altas tensões e prolonga a vida útil do equipamento. Uma eficiente remoção de calor é essencial. O fator de eficiência mais importante é a remoção de calor. Embora a tensão e/ou a frequência possam ser continuamente aumentadas para produzir mais ozônio, o calor adicional precisa ser eficientemente removido. Caso contrário, se a temperatura aumentar, a produção adicional de ozônio será revertida por decomposição a oxigênio (WHITE, 1999).

### **3.8 Solubilidade de gases nos líquidos**

Conforme Ruutel, 2001, a uma temperatura constante, na ausência de reações químicas, a concentração de equilíbrio de um gás dissolvido em um líquido é proporcional à pressão do mesmo,

$$P = H \cdot x \tag{3.22}$$

A relação é conhecida como a Lei de Henry. Na equação acima,  $p$  é a pressão de gás,  $x$  é a fração molar do gás dissolvido no líquido e  $H$  a constante da lei de Henry. Se o gás dissolvido é componente de uma mistura gasosa, então  $p$  na equação (3.22) deve ser interpretado como a pressão parcial deste gás componente. Quanto maior a solubilidade do gás, menor a constante de Henry. A lei de Henry é aplicável ao par gás-líquido exibindo baixa solubilidade gasosa, usualmente quando  $x \ll 0,01$  à  $p=1$  atm. Para

altas concentrações de gás dissolvido, a relação entre  $x$  e  $p$  é normalmente descrita como equilíbrio vapor-líquido (VLE); a lei de Henry não mais se aplica. Porém, a lei de Henry é aplicável sob baixas pressões e altas temperaturas. Ela começa a perder validade quando as condições aproximam-se do ponto crítico do gás. Para gases de baixa solubilidade, a fração molar do gás dissolvido pode ser facilmente convertida para concentração molar,  $c$  (moles de gás dissolvido por unidade de volume de líquido):

$$C = (x \cdot \rho_L) / (M_{WL}) \quad (3.23)$$

Onde  $\rho_L$  é a densidade do líquido e  $M_{WL}$  é o peso molecular líquido.

A constante de Henry pode ser modificada para a concentração molar de equilíbrio do gás dissolvido,  $c^\circ$  pode ser diretamente calculada por:

$$p = H^\circ \cdot c^\circ \quad (3.24.1)$$

Sendo:

$$H^\circ = H \cdot (M_{WL}) / \rho_L \quad (3.24.2)$$

### 3.9 Transporte de massa de gases nos líquidos

A lei de Henry governa o equilíbrio de relação (ou a termodinâmica). Ela não especifica a velocidade de absorção ou dissorção do gás no líquido. A taxa do processo não depende tão somente da solubilidade do gás, mas também de fatores que serão descritos a seguir. Para um componente gasoso ser dissolvido continuamente em um líquido, o mesmo tem que se mover para a interface G-L saindo da mistura gasosa; a dissolução ocorre na interface, então o gás dissolvido tem que se mover à frente da interface para a mistura líquida. Usando o conceito de difusão por filme, para a

resistência à transferência de massa em ambos os lados da interface G-L, todo o processo de transferência de massa é demonstrado na figura 3.15 (RUUTEL, 2001).

Na Figura 3.16 e nas seguintes equações,  $p$  é a pressão parcial do gás,  $c$  a concentração molar do gás dissolvido,  $k$  o coeficiente de transferência de massa. O subscrito  $b$  significa a mistura tanto de gás, bem como de líquido,  $i$  a interface G-L,  $g$  a fase gasosa e  $l$  a fase líquida.

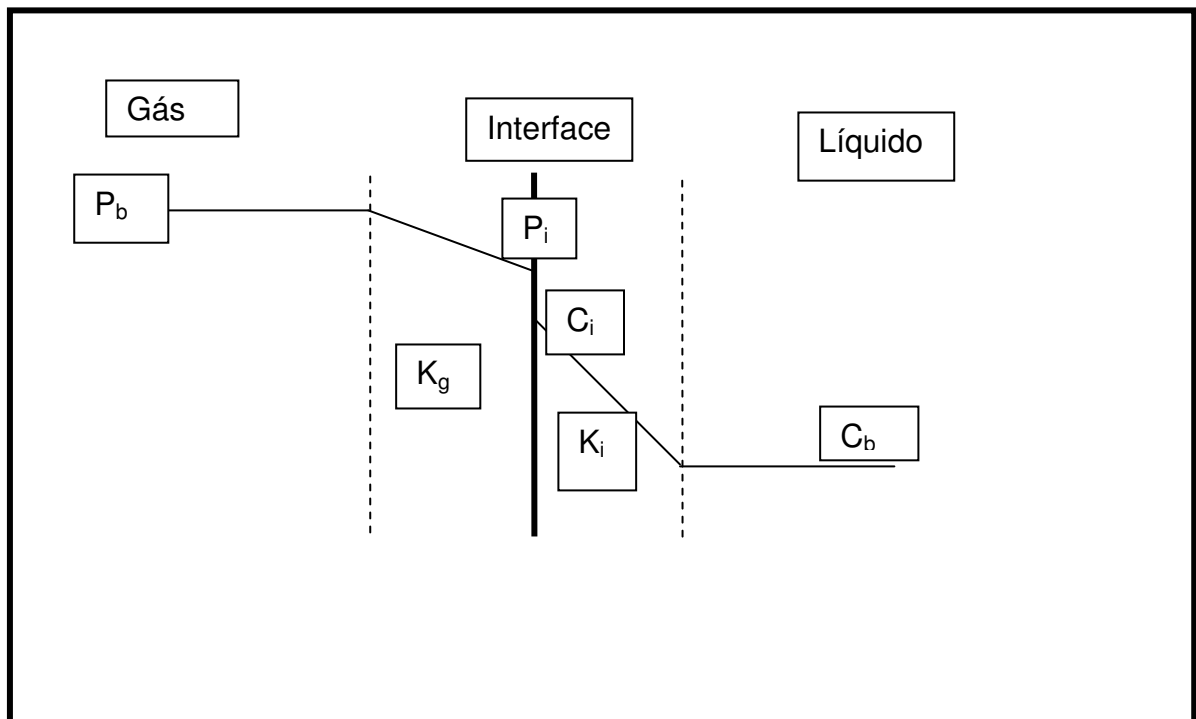


Figura 3. 16 Transferência de massa de gás no líquido em condições normais e em ausência de reações químicas.

Fonte: Adaptado de RUUTEL (2001)

Em condições normais, sem reações químicas, os perfis de concentração do componente gasoso em filmes de difusão são lineares. A taxa de transferência de massa,  $J$  (kg-moles/s), é:

$$J = kx^*a^*(P_b - P_i) \quad (3.25.1)$$

$$J = Kt^*a^*(c_i - c_h) \quad (3.25.2)$$

Sendo a área interfacial G-L por unidade de volume de mistura dispersa. Na interface G-L,  $P_i$  e  $c_i$  obedecem a lei de Henry,

$$P_i = H^\circ \cdot c_i \quad (3.26)$$

O coeficiente de transferência de massa esta relacionado à difusividade molecular,  $D$  de duas diferentes maneiras:

$$k = D/\delta \quad \text{de acordo com a teoria do filme;} \quad (3.27.1)$$

ou,

$$k = 2 \times \sqrt{\frac{D}{\pi \times \theta}} \quad \text{de acordo com a teoria da penetração.} \quad (3.27.2)$$

Em ambas equações acima,  $\delta$  é a espessura do filme de difusividade, e  $\theta$  é a meia vida dos elementos da interface G-L, que são constantemente renovados. Ambos  $\delta$  e  $\theta$  não podem ser determinados a priori; eles tem de ser computados de  $k$  e  $D$ . A diferença entre a teoria do filme e da penetração é significativa somente quando um coeficiente de transferência de massa conhecido é utilizado para estimar um  $k$  para componentes diferentes. Quando utilizado como modelo matemático o mesmo sistema reativo G-L, as duas teorias chegam a resultados similares (RUUTEL, 2001).

São de difíceis medições o  $kg$  e  $kl$  separadamente. Então a expressão de taxa de transferência de massa é usualmente baseada em um coeficiente que totaliza  $kg$  e  $kl$  juntos. O coeficiente de transferência de massa total pode ser baseado na fase líquida ou gasosa. Por meio de manipulações algébricas das equações acima, as seguintes podem ser derivadas:

$$J = KLa \cdot (c^\circ - c_b) \quad (3.28.1)$$



$$\text{Onde } c^\circ = pb/H^\circ \quad (3.28.2)$$

e

$$1/ KLa = 1/kla + 1/kga.H^\circ \quad (3.28.3)$$

Equivalentemente,

$$J= Kga.(pb-p^\circ) \quad (3.28.4)$$

$$\text{Sendo } p^\circ = H^\circ.cb \quad (3.28.5)$$

e

$$1/Kga = H^\circ/kla + 1/kga \quad (3.28.6)$$

Notar que  $c^\circ$  e  $p^\circ$  não são a atual concentração e pressão na interface G-L. Eles são concentrações conceituais:  $c^\circ$  em equilíbrio com  $pb$ , e  $p^\circ$  em equilíbrio com  $cb$ . Também notar que a área interfacial  $a$  faz parte do coeficiente de transferência de massa, sendo o produto facilmente mensurável, mas não em termos individuais (RUUTEL, 2001).

### 3.10 Efeito das reações químicas

Quando o gás dissolvido reage com os componentes líquidos, o perfil do gás dissolvido na parte líquida do filme não é linear, como mostrado na figura 3.17. O grau de desvio da linearidade depende da taxa de velocidade de reação.

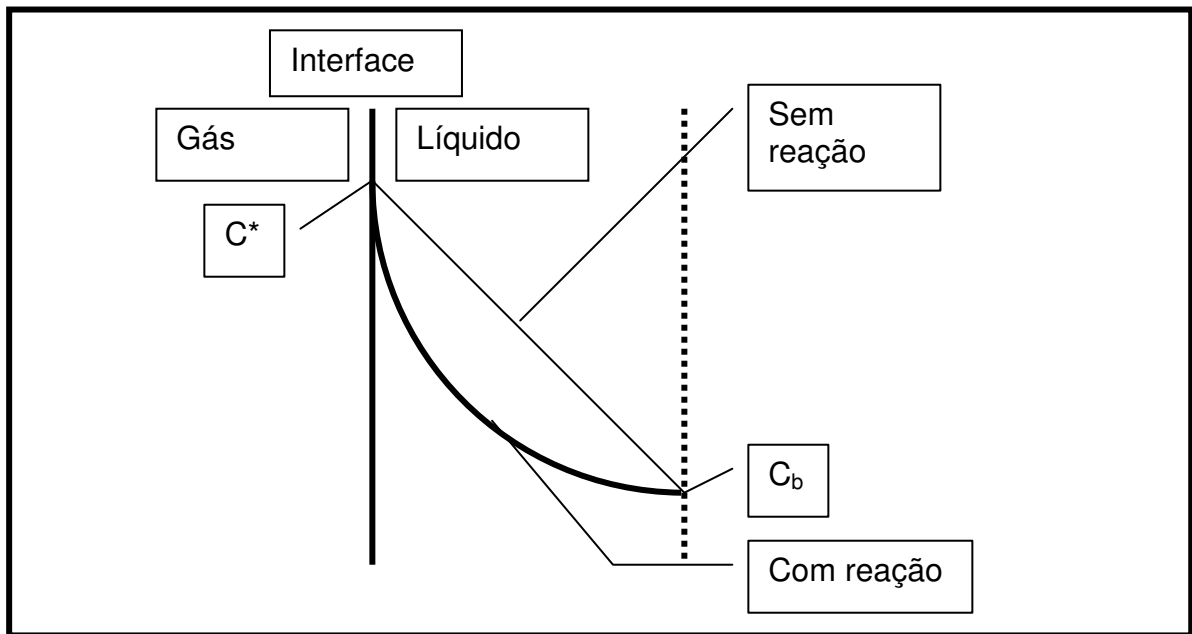


Figura 3. 17 Perfil de Concentração de Gás Dissolvido em Difusão no Estado Normal

Fonte: Adaptado de RUUTEL (2001)

O fluxo de transferência de massa do gás dissolvido no filme de difusão é igual ao grau de perfil de concentração multiplicado pela difusividade. O fluxo será constante através do filme se não houver reação. Com reação o fluxo decresce conforme o gás dissolvido vai sendo consumido e conforme difusão da interface G-L em direção a porção líquida. A taxa de absorção líquida por unidade de área interfacial é o fluxo de transferência de massa na interface G-L. Na Figura 3.17 está indicado que com reação, o perfil de concentração tem um grau de inclinação da interface G-L, assim uma alta taxa de absorção de gás. O aumento de transferência de massa é quantificado por um fator definido como:

$$j = E \cdot k_i (c^* - c_b) \quad (3.29)$$

Sendo  $j$  o fluxo líquido de absorção de gás.  $E$  é chamado de coeficiente de incremento de transferência de massa,  $E = 1$  se não houver reação (RUUTEL, 2001).

### 3.11 Solubilidade de ozônio na água

Conforme as leis de Henry-Dalton, a concentração de saturação de ozônio dissolvido na água,  $C_s$ , pode ser expressa em termos de solubilidade ( $S$ ) ou um coeficiente de absorção ( $\beta$ ) denominado coeficiente de absorção de Bunsen.  $S$  é definido pelo volume de gás dissolvido por unidade de volume de líquido na temperatura e pressão consideradas. É geralmente aceito que ozônio dissolvido em água segue as leis de Henry. Isto significa que os valores de concentração de saturação são proporcionais à pressão parcial do ozônio na mistura gasosa em uma dada temperatura. A Equação 3.26 determina a concentração de saturação de um gás em água limpa (LANGLAIS, 1991):

$$C_s = \beta \cdot M \cdot P_v \quad (3.30)$$

Sendo:

$\beta$  = Coeficiente de absorção de Bunsen ou solubilidade (v/v)

$M$  = massa específica do gás ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$P_v$  = pressão parcial do gás numa dada fase gasosa

Tabela 3. 6 Concentração de saturação do ozônio em água limpa

<i>T(°C)</i>	<i>Concentração de saturação (mg.L<sup>-1</sup>)</i>
0	1.400
5	1.094
10	853
15	678
20	525
25	416
30	328
35	263

Fonte: Adaptado de LANGLAIS B. (1991).

### **3.12 Equipamentos para operação gás-líquido (tanques de espargem coluna de bolhas)**

Conforme Traybol (1981), o propósito de equipamentos para operação gás - líquido é de promover um íntimo contato de dois fluidos em ordem a permitir a difusão interfásica de seus constituintes. A taxa de transferência de massa depende diretamente da superfície de contato exposta de ambas as fases, e a natureza e grau de dispersão de um fluido no outro são fatores de primeira importância. Os equipamentos podem ser classificados conforme sua ação principal que é dispersar o gás ou o líquido, porém em muitos equipamentos ambas as fases precisam ser dispersas. Nestes grupos estão inclusos os equipamentos, como os vasos agitados e de espargem e vários tipos de torres de mistura, nas quais a fase gasosa é dispersa em bolhas ou espumas. Torres de mistura são os equipamentos mais utilizados deste grupo, pois opera em sistema contracorrente, contato em multi-estágio, mas tanques de

contato simples também possuem várias aplicações. Gás e líquido podem ser convenientemente contactados, com dispersão de gases por bolhas em tanques agitados sem utilizar-se de multi-estágios podendo não se necessitar de efeitos contracorrente. No caso particular, quando uma reação química entre o gás dissolvido e um constituinte da fase líquida é requerida. A carbonatação de cal, o branqueamento de celulose por cloro ou outro oxidante gasoso, a hidrogenação de óleos vegetais, a aeração de compostos fermentados, como a produção de penicilina, a produção de ácido cítrico do açúcar de beterraba pela ação de microrganismos, e a aeração de lodo ativado são exemplos. É significativo que na maioria dos processos existe a presença de sólidos em suspensão nos líquidos. Devido ao sistema contracorrente ser mais sofisticado, a torre contra-corrente tem a tendência ao entupimento com tais sólidos e devidos a estes sólidos serem facilmente suspensos em tanques agitados, esta última opção é usualmente melhor sucedida neste tipo de operação. A mistura gás-líquido pode ser agitada mecanicamente, por um propulsor ou, em um desenho mais simplificado, a agitação pode ser conseguida pelo próprio gás em tanques de espargem. A operação poderá ser em batelada, semibatelada com fluxo contínuo de gás e uma quantidade fixa de líquido, ou fluxo contínuo de ambas as fases. Um difusor é um equipamento utilizado para introduzir uma corrente de gás em forma de pequenas bolhas num líquido. Se o diâmetro do tanque é pequeno, o difusor, localizado no fundo do tanque pode ser simplesmente um tubo aberto através do qual o gás fluirá para o líquido. Para tanques com os diâmetros maiores que aproximadamente 0,3 m, é mais adequada a utilização de orifícios para a introdução do gás assegurando a melhor distribuição de gás.

### **3.13 Dimensionamento de tanque de espargem**

Conforme Traybol (1981), o dimensionamento de um tanque de espargem (coluna de bolhas), pode ser verificado abaixo:

### 3.13.1 Diâmetro das bolhas de gás

O tamanho das bolhas de gás depende da taxa de fluxo através dos orifícios, do diâmetro do orifício, das propriedades do fluido e da extensão da turbulência que somente é gerada pela emergência das bolhas de gás e quando os orifícios são horizontais e suficientemente separados para prevenirem a coalescência de bolhas, que é a intervenção de uma bolha gasosa em outra (pelo menos uma distância de três vezes o diâmetro da bolha).

### 3.13.2 Pequena vazão de gás

Para líquidos similares a água, o diâmetro pode ser computado equacionando-se a força superficial na bolha imersa,  $Q_{G0} < [20 \cdot \sigma \cdot d_0 \cdot g_c]^5 / (g \cdot \Delta\rho)^2 \cdot \rho_L^3 ]^{1/6}$ , que tende em liberar a bolha do orifício, para a força  $\pi \cdot d_0 \cdot \sigma$  devido a tensão superficial, que tende a retê-la no orifício. Este efeito resulta na Eq. 3.31:

$$d_p = \left( \frac{6 \cdot d_0 \cdot \sigma \cdot g_c}{g \cdot \Delta\rho} \right)^{1/3} \quad (3.31)$$

que vem sendo testado para orifícios de diâmetros de até 10 mm. Para grandes viscosidades de líquido, até 1 kg/m.s (1000 cP), usa-se a Eq. 3.32:

$$d_p = 2312 \cdot \left( \frac{\mu_L \cdot Q \cdot G_0}{\rho_L \cdot g} \right)^{1/4} \quad (3.32)$$

### 3.13.3 Vazões de gás intermediárias

Para vazões de gás intermediárias, são válidas as Eq. 3.33, 3.34, 3.35 e 3.36

$$Q_{G0} > [20 \cdot \sigma \cdot d_0 \cdot g_c]^5 / (g \cdot \Delta \rho)^2 \cdot \rho_L^3]^{1/6} \text{ e } Re_0 < 2100 \quad (3.33)$$

Estas bolhas são maiores que as acima descritas, porém ainda uniformes, e elas são formadas em cadeias ao invés de separadamente. Para ar-água

$$d_p = 0,0287 \cdot d_0^{1/2} \cdot Re^{1/3} \quad (3.34)$$

sendo  $d_p$  e  $d_0$  são em metros e  $Re_0 = d_0 \cdot V_0 \cdot \rho_G / \mu_G = 4w_0 / \pi \cdot d_0 \cdot \mu_G$  (3.35)

Para outros gases e líquidos

$$d_p = \left( \frac{72 \cdot \rho_L}{\pi^2 \cdot g \cdot \Delta \rho} \right)^{1/5} \cdot Q_{G0}^{0,4} \quad (3.36)$$

### 3.13.4 Altas taxas gasosas, $Re_0 = 10.000$ a $50.000$

Jatos de gás sobem através do orifício dividindo-se em bolhas a uma certa distância do orifício. As bolhas são menores que aquelas descritas acima, porém em formatos não uniforme. Para ar-água e orifícios de diâmetros de 0,4 até 1,6 mm usa-se a Eq. 3.37:

$$d_p = 0,071 \cdot Re_0^{-0,05} \quad (3.37)$$

com  $d_p$  em metros. Para o intervalo de transição ( $Re_0 = 2100$  a  $10.000$ ), não existem dados correlacionados. Sugere-se que  $d_p$  para ar-água pode se ajustar por uma linha reta em coordenadas log-log entre os pontos dados por  $d_p$  a  $Re_0 = 2100$  e a  $Re_0 = 10000$ .

### 3.13.5 Velocidade ascensional (velocidade terminal) de bolhas discretas.

Tipicamente, no estado normal, a velocidade ascensional de uma bolha de gás, que ocorre quando a força de empuxo se equalisa com a força de dragagem nas bolhas, varia com o diâmetro das bolhas como mostrado na figura abaixo

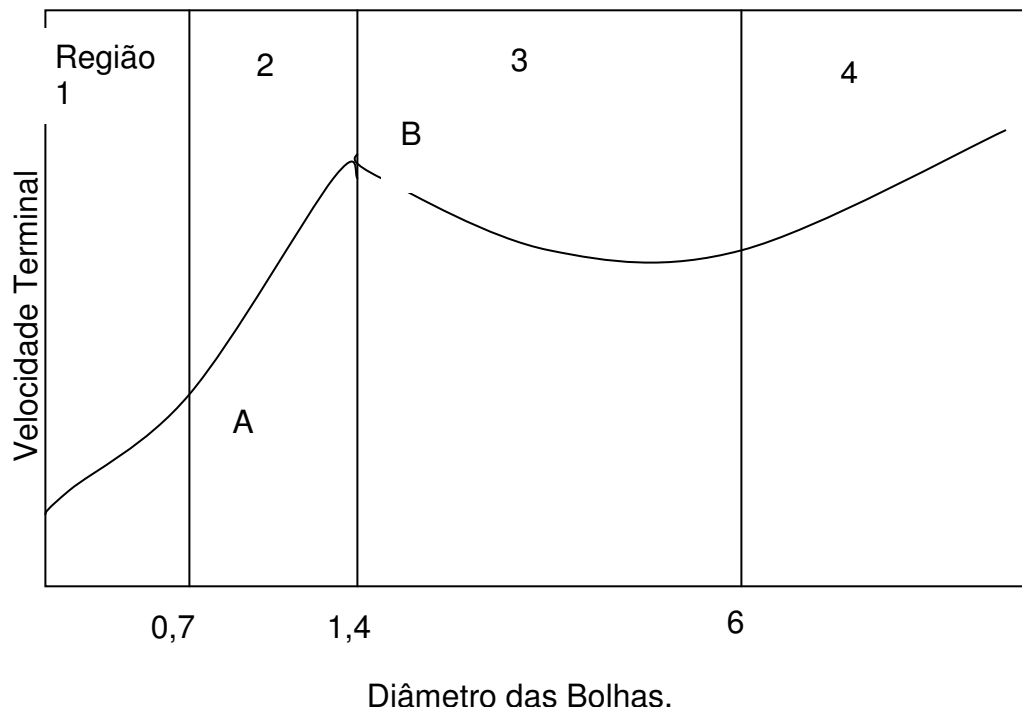


Figura 3. 18 Velocidade ascensional (Terminal) de bolhas gasosas discretas

Fonte: TRAYBOL (1981)

Região 1;  $d_p < 0,7$  mm. As bolhas são esféricas, e se comportam como esferas rígidas, para o qual a Velocidade Terminal é dada pela lei de Stokes, conforme a Eq. 3.38:

$$V_t = (g \cdot d_p^2 \cdot \Delta\rho) / 18 \cdot \mu_L \quad (3.38)$$

Região 2;  $0,7$  mm  $< d_p < 1,4$  mm. O gás no interior da bolha circula, então a velocidade superficial é diferente de zero. Conseqüentemente as bolhas ascendem



mais rapidamente que esferas rígidas de mesmo diâmetro. Não existem dados que se correlacionem. Sugere-se que  $V_t$  poderá ser estimada como mostrado na linha reta da figura 1, desenhada entre os pontos A e B. Coordenadas destes pontos são dadas pelas equações 1 e 2

Regiões 3, ( $1,4 \text{ mm} < d_p < 6 \text{ mm}$ ) e 4 ( $d_p > 6 \text{ mm}$ ). As bolhas não mais são esféricas e ascendem de maneira aleatória (zig-zag ou caminho helicoidal). Para a região 4 as bolhas tem um formato semi esférico. Em ambos os casos, para líquidos de baixa viscosidade,  $V_t$  é dado pela Eq. 3.39:

$$V_t = \sqrt{\left( \frac{2 \cdot \sigma \cdot g_c}{d_p \cdot \rho_L} + \frac{g \cdot d_p}{2} \right)} \quad (3.39)$$

Enxame de bolhas de gás. O comportamento de um grande número de bolhas de gás juntas é diferente do comportamento de uma bolha isolada. A velocidade terminal é menor devido à lotação, e o diâmetro da bolha pode ser alterado pela turbulência do líquido, que causa a quebra das bolhas, e por coalescência por colisão de bolhas.

### 3.13.6 Gás holdup

O “Gás Holdup”  $\varphi_G$  é a fração volumétrica que é ocupada pelo gás na mistura de gás e líquido no volume de tanque considerado. Se a velocidade superficial do gás, definida como a taxa volumétrica da vazão de gás dividida pela seção transversal do tanque, é  $V_G$ , então  $V_G/\varphi_G$  pode ser tomado como a verdadeira velocidade relativa do gás para as paredes do tanque. Se o líquido flui ascendentemente, concorrendo com a vazão de gás, a velocidade relativa para as paredes do tanque  $V_L/(1 - \varphi_G)$ , a velocidade relativa do gás e líquido, ou velocidade de deslizamento é conforme a Eq. 3.40:

$$V_S = \frac{V_G}{\varphi_G} - \frac{V_L}{1 - \varphi_G} \quad (3.40)$$

Essa mesma equação também irá prever a velocidade de deslizamento em fluxo contra-corrente do líquido se VL para o fluxo descendente for assinalado com um sinal negativo.

O holdup para reatores de bolhas, correlacionados através da velocidade de deslizamento, é mostrado na fig. 3.19.

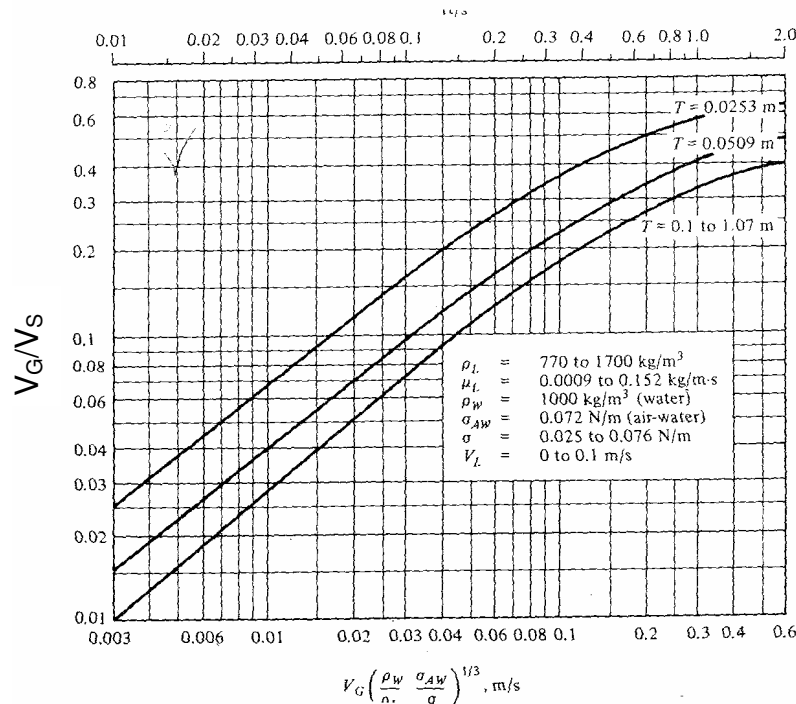


Figura 3. 19 Velocidade de deslizamento em reatores de bolhas

Fonte: TRAYBOL (1981)

O holdup para reatores de bolha correlacionado através da velocidade de deslizamento é mostrado na figura 3.19. Esta relação é satisfatória para sistemas sem fluxo de líquido ( $V_L = 0$ ), para vazões de líquido até  $V_L = 0,1 \text{ m/s}$  e muito provavelmente para pequenos fluxos de líquido contra-corrente. Para altas velocidades contra-correntes, holdup é tratado de maneira diferente. O holdup aumenta com o aumento da

viscosidade do líquido, passando por um máximo à uma viscosidade de  $\mu_L = 0,003$  kg/m.s (3 cP), após este ponto passa a ter um módulo decrescente.

### 3.13.7 Área interfacial específica.

Se a unidade de volume de uma mistura gás-líquido contém um volume de gás  $\varphi_G$  causado por  $n$  bolhas de diâmetro  $d_P$ , então  $n = \varphi_G$ . Neste caso a resistência à transferência de massa é fortemente controlada e não é necessário se considerar os coeficientes da fase gasosa.

Os coeficientes da fase líquida são correlacionados pela Eq. 3.41:

$$Sh = \frac{F_L d_P}{c D_L} = 2 + b' \cdot Re_G^{0,779} \cdot Sc_L^{0,546} \cdot \left( \frac{d_P \cdot g^{1/3}}{D_L^{2/3}} \right)^{0,116} \quad (3.41)$$

onde:

$b' = 0,061$  bolhas discretas

$b' = 0,0187$  enxame de bolhas

O número de Reynolds para gás deve ser calculado com a velocidade de deslizamento:

$Re_G = d_P \cdot V_s \cdot \rho_L / \mu_L$ . Para bolhas isoladas,  $\varphi_G = 0$  e  $V_s = V_t$ . Na maioria dos casos o líquido será agitado suficientemente para permitir a que a concentração de soluto no líquido seja considerada uniforme por todo o reator.

O suprimento de potencia para o conteúdo do reator, responsável pela agitação e criação de grande área interfacial, é derivada do fluxo de gás. A equação de Bernoulli, um balanço de energia mecânica para o gás entre as locações 0 (imediatamente acima dos furos do difusor) e  $s$  (na superfície do líquido), é descrito conforme a Eq. 3.42:

$$\frac{V_s^2 - V_0^2}{2g_c} + (Z_s - Z_0) \cdot \frac{g}{g_c} + \int_0^s \frac{d_p}{\rho_G} + W + H_f = 0 \quad (3.42)$$

As perdas de carga por atrito podem ser desconsideradas, e a densidade do gás pode ser descrita pela equação do gás ideal, conforme a Eq. 3.43:

$$W = \frac{V_0^2}{2g_c} + \frac{P_0}{\rho_{G0}} \cdot \ln \frac{P_0}{P_s} + (Z_0 - Z_s) \cdot \frac{g}{g_c} \quad (3.43)$$

W é o trabalho feito pelo gás no conteúdo do reator, por unidade de massa de gás. O Trabalho feito pelo compressor de gás deverá ser maior, para descontar as perdas em tubulações e orifícios, qualquer filtro que possa ser utilizado e a ineficiência do compressor.

## **4. MÉTODOS E MATERIAL**

### **4.1 Adoção da tecnologia de trabalho de redução de cor de licor negro**

Neste trabalho foi avaliado a utilização do ozônio para a redução de cor do Licor Negro gerado nos processos industriais de lavagem alcalina da celulose de linter, para que este possa ser enviado ao tratamento de efluentes a jusante, que poderá ser um tratamento físico químico, ou simplesmente físico, empregando uma sedimentação ou flotação como tratamento primário, seguido por um tratamento biológico como tratamento secundário para a remoção de sólidos em suspensão e matéria orgânica dissolvida.

Os POA são especialmente úteis quando conjugados com processos biológicos para tratar contaminantes resistentes a biodegradação (DOMÈNECH et al, 2001).

A explicação à efetividade destas técnicas é devido aos processos possuírem uma maior factibilidade termodinâmica e uma velocidade de oxidação incrementada pela participação de espécies altamente reativas, principalmente o radical hidroxila,  $\text{OH}^\bullet$ . Esta espécie possui propriedades adequadas para atacar virtualmente, a todos os

compostos orgânicos e reagir  $10^6$  a  $10^{12}$  vezes mais rápido que oxidantes alternativos como o  $O_3$ . (DOMÈNECH et al, 2001).

O composto alvo, conforme já comentado, é o líquido mais comumente denominado de “licor negro”. Como o licor negro é gerado numa lavagem alcalina do linter, o efluente tem um pH entre 10 e 12 e uma forte alcalinidade.

Conforme Ververis, (2003), a constituição da planta de algodão, de onde se obtém o linter, tem a seguinte constituição de compostos de interesse para a indústria de celulose:

Tabela 4. 1 Composição química da planta de algodão

Composição química	Partes da planta	Porcentagem na composição química (%)
α-celulose	Total	43,8
	Tronco	42,2
	Terminações	40,1
lignina	Total	17,6
	Tronco	15,4
	Terminações	13,4
cinzas	Total	3,5
	Tronco	3,7
	Terminações	3,4

Fonte: Adaptado de VERVERIS (2003).

Pela coloração negra do licor, atribui-se esta característica à lignina, cuja lavagem alcalina tem a função de removê-la da celulose, sendo que esta permanece agregada ao banho desta lavagem, que é o composto alvo deste trabalho.

Nestas condições, aplicar-se-a o processo “Ozonização em meio básico ( $O_3/OH^-$ )”, para a redução de cor do efluente.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Protótipos (LABPRO) e no Laboratório de Saneamento (LABSAN), ambos pertencentes ao Departamento de Saneamento e Ambiente (DSA), da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (FEC, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)), utilizando o efluente denominado “lixívia”, obtido na empresa Vicunha Têxtil, na cidade de Americana, São Paulo, Brasil.

A Vicunha Têxtil Americana capta água e descarta seu efluente no rio Piracicaba, em sua margem esquerda. Sua produção é do tecido denominado “viscose”, que é obtido a partir da celulose de linter, que é o material retirado do último corte do algodão. Para a produção de celulose de linter, este recebe um banho alcalino, com adição de vapor sob pressão em reatores, onde é retirada por lavagem a lignina e outros compostos, como óleo de algodão, por exemplo. O licor negro deste banho tem alta concentração de carga orgânica (DQO de aproximadamente 10.000 mg/L) e forte coloração negra. É gerado numa vazão de  $150 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ .

Como tratamento, o licor negro vem sendo descarregado numa ETE, cujo processo é de lodos ativados com utilização de oxigênio puro. A vazão total de efluente de todo o processo produtivo é de  $750 \text{ m}^3/\text{h}$ . O sistema de tratamento lodo ativado da empresa é composto por 2 tanques de oxigenação que somam  $15000 \text{ m}^3$ , e dois decantadores secundários de 26 e 36 metros de diâmetro respectivamente. São consumidos neste tratamento de 30 a 45 toneladas de oxigênio puro por dia.

O rendimento de remoção de  $DBO_5$  é superior a 93 %, porém a CETESB vem atuando junto à empresa, sendo que foi assinado pelas partes um Termo de Ajustamento de Conduta (TAC), objetivando a redução da cor do efluente, pois esta característica tem prejudicado as propriedades iniciais do rio Piracicaba.

Foram considerados inúmeros processos de remoção de cor para o cumprimento deste acordo, sendo que testes foram executados pela Vicunha, nos Estados Unidos, inclusive POA como  $H_2O_2/UV$ . O processo de ozonização utilizado no licor negro segregado foi considerado de excelente rendimento, porém um dos mais onerosos. O processo a ser adotado e construído é o de coagulação química e flotação. O flotador esta recentemente sendo adquirido pela Vicunha.

Foi obtida a amostra para os trabalhos, de um tanque de recepção de licor de banho alcalino. A amostra não necessita de conservação, pois tem se mostrada pouco biodegradável devido a seu alto caráter básico. Serão avaliados parâmetros físico-químicos, antes e após o tratamento, como: pH, cor aparente e DQO.

No trabalho, para cada batelada de oxidação, foram retiradas amostras para análise em tempos variados, com monitoramento da concentração de ozônio de gás de saída, que permitiu o cálculo do consumo do mesmo para cada período de reação.

## **4.2 Arranjo experimental**

### **4.2.1 Montagem do aparato experimental**

Antes de se decidir sobre o aparato experimental adequado para a experiência, foram montados e testados quatro sistemas diferentes, conforme relato a seguir:

#### **a. Reator de fotocatalise heterogênea**

O reator foi montado e testado com o efluente alvo, usando-se como catalisador o dióxido de titânio. O sistema foi abandonado devido sua baixa eficiência na remoção de cor.



### **b. Reator contínuo O<sub>3</sub>-UV**

O reator foi montado e operado. Devido ao uso de um reator UV, o sistema de dosagem de ozônio foi feito pelo sistema venturi, contendo tanque de homogeneização. O sistema foi abandonado devido aos entupimentos, principalmente no venturi, que provocava a variação da dosagem de ozônio durante o ensaio.

### **c. Reator de alta coluna (2,5 m) montado em PVC**

Foi montado o reator e operado, porém abandonado, devido à impossibilidade de manutenção da estanqueidade do gás ozônio em testes executados com papel indicador de oxidantes, a base de tiosulfato de sódio. O sistema de colagem de juntas de PVC se mostrou incompatível com a utilização de um oxidante como o ozônio, sendo que após alguns ensaios, detectava-se com o papel indicador, vazamentos de ozônio, porém ainda imperceptíveis ao olfato.

Em função destes insucessos, determinou-se a utilização de materiais compatíveis ou tolerantes ao uso de ozônio, como vidro, silicone e Teflon<sup>®</sup> (sempre se executando a manutenção por substituição dos materiais de vedação, quando necessário)

### **d. Aparato experimental de sucesso**

O aparato experimental de sucesso foi constituído das seguintes partes:

- Reator de contato, constituído por uma proveta de 2 L, montada com elemento difusor fixado em tampa. A tampa é constituída por rolha revestida de teflon, sendo a ela fixados dois tubos de vidro, servindo como suporte para o elemento difusor e outro como exaustão.
- Sistema de coleta de espumas constituído de proveta de 2 L, estanque por fechamento à rolha revestida de Teflon<sup>®</sup> montada com tubulação de entrada de

gás e espuma e tubulação de saída de gás. A função deste compartimento é de reter eventuais espumas formadas no processo de oxidação em reator à montante, liquefazendo-as e permitindo o fluxo gasoso à jusante, para o sistema de reação com iodeto de potássio.

- Sistema de medição de massa de ozônio com iodeto de potássio, constituído de duas provetas de 2 L, a ser descrito no item 4.5.

Todo o sistema é interligado por mangueiras de silicone, que se mostraram suportáveis ao ozônio durante o período de testes adotado.

#### **4.2.2 Características do reator de contato**

O reator de contato (Figura 4.1), responsável pela dissolução de ozônio no líquido e manutenção de energia de mistura no licor misto, é um reator de coluna de bolhas, conforme as seguintes características.

- Dimensões do vaso: tubo de 82,8 mm de diâmetro interno, com altura útil de 0,23 m.
- Difusor: elemento poroso, com número específico de poros  $2,6 \times 10^5$  poros  $m^{-2}$  e superfície útil de  $0,0125 m^2$ .

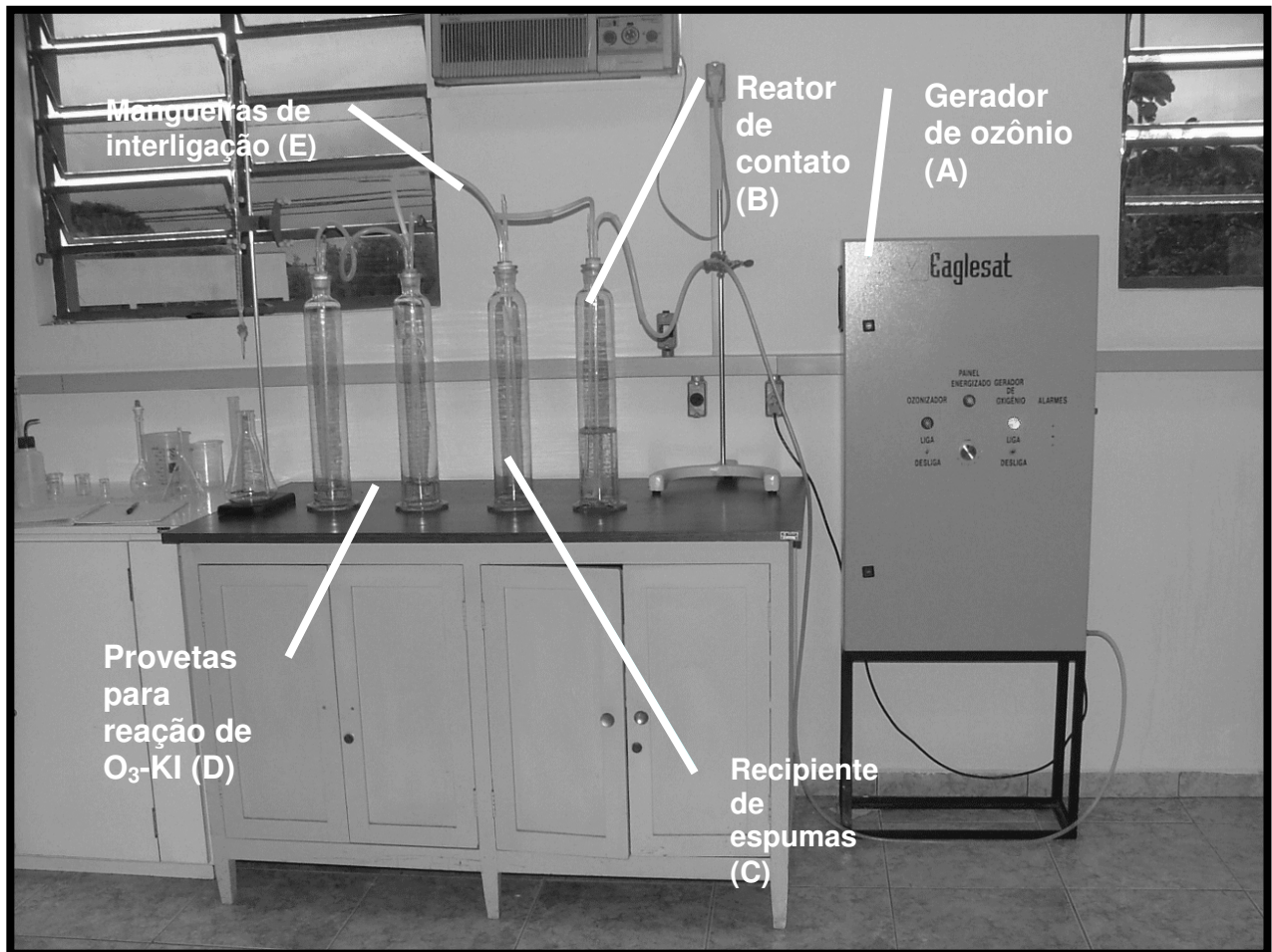


Figura 4. 1 Sistema de oxidação com ozônio utilizado nos ensaios, constituído de um gerador de ozônio (A), reator de contato (B), recipiente de espumas (C), 2 reatores de  $O_3$ -KI (D) e mangueiras de interligação (E).

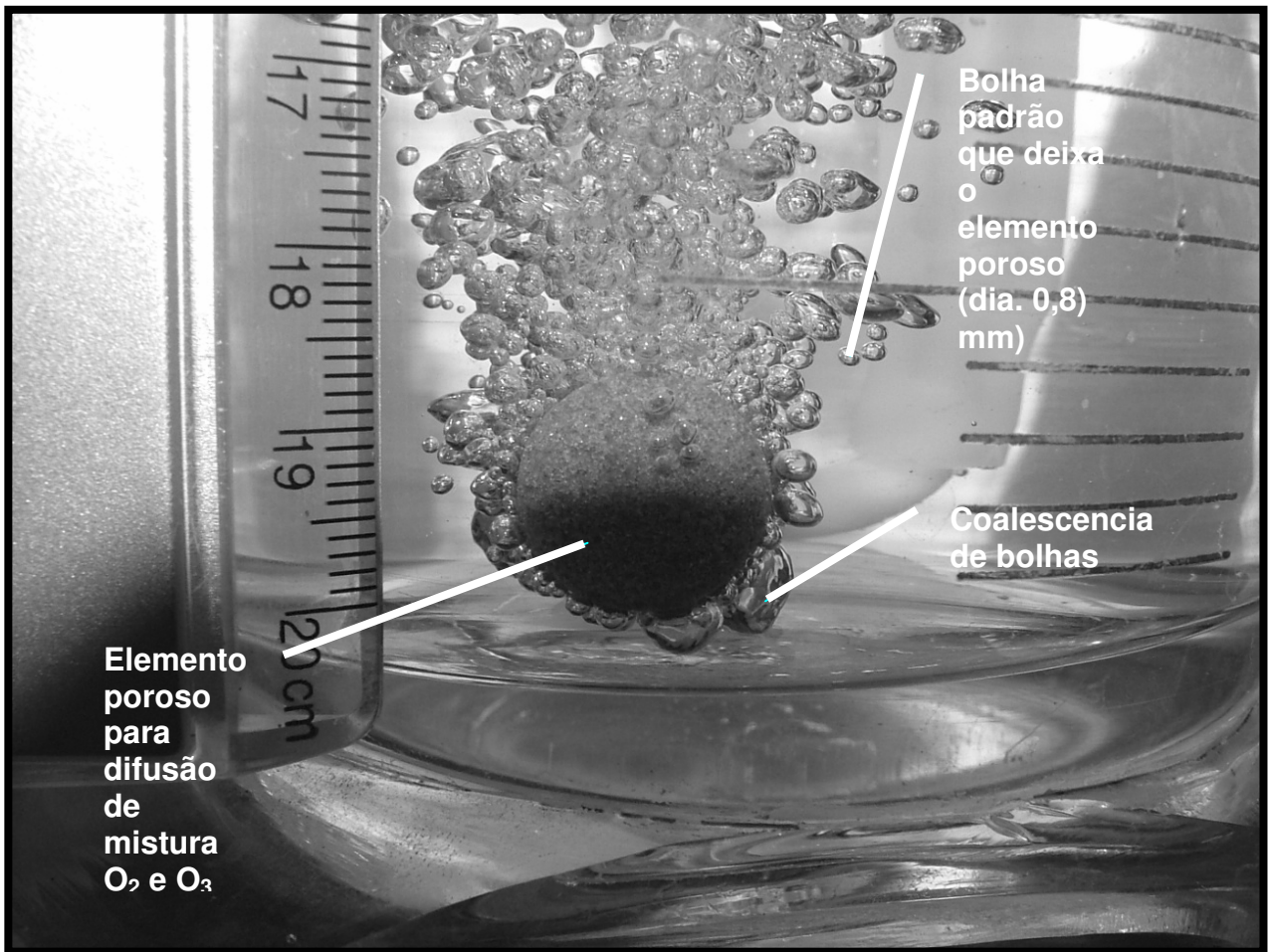


Figura 4. 2 Reator de contato de ozônio por difusão de bolhas.

O difusor poroso operando com uma vazão de mistura gasosa  $O_2-O_3$  de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  produz bolhas de diâmetro médio de 0,8 mm e tendência de coalescência de bolhas na parte inferior do difusor.

São mostradas na seqüência, as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 que foram obtidas do aplicativo Mathcad<sup>®</sup>, desenvolvido pelo mestrando.

Os cálculos foram executados para determinar dimensões e características de operação unitária de transferência de massa.

Fig 4. 1 Dimensionamento da transferência de massa de ozônio para água limpa em CNTP, utilizando-se o reator deste trabalho, parte 1.

**Dimensionamento do reator de dissolução por bolhas**

**1. Dados do difusor**

1.1 Diâmetro dos poros  
 $d0 := 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

1.2 Número específico de poros  
 $Np := 2.6 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2}$

1.3 Superfície útil  
 $Sp := 0.000628 \text{ m}^2$

1.4 Número de poros  
 $Np := Sp \cdot Np$   
 $Np = 1.633 \times 10^3$

**2. Dados do gerador de ozônio**

2.1 Capacidade nominal do gerador  
 $Cge := 2.2 \frac{\text{gm}}{\text{hr}}$

2.2 Fluxo do gás base  
 $Fb := 60 \frac{\text{L}}{\text{hr}}$

2.3 Fator de conversão  
 $Cma := 1.43 \frac{\text{gm}}{\text{L}}$

2.4 Concentração de O3 em massa  
 $Cm := \frac{Cge}{Fb \cdot Cma}$   
 $Cm = 2.564\%$

**3. Dados do reator de contato**

3.1 Diâmetro do reator  
 $dr := 0.0828 \text{ m}$

3.2 Prof. reator  
 $h := 0.223 \text{ m}$

3.3 Volume do reator  
 $Vreat := h \left( \pi \frac{dr^2}{4} \right)$   
 $Vreat = 1.201 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

**4. Cálculos**

4.1 Vazão de gás por orifício  $\omega 0$   
 $\omega 0 := \frac{Fb \cdot 1.43 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{L}}}{Np}$   
 $\omega 0 = 1.46 \times 10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{sec}}$

4.2 Verificação do Regime VR

4.2.1 Tensão superficial do líquido  
 $\sigma := 0.072 \frac{\text{N}}{\text{m}}$

4.2.2 Massa específica do líquido  
 $\rho L := 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

4.2.3 Viscosidade do líquido  
 $\mu L := 8.937 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

4.2.4 Diferencial de pressão líquido - gás  
 $gc := 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

4.2.5 Aceleração da gravidade  
 $g = 9.807 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$

4.2.6 Viscosidade do gás  
 $\mu G := 1.8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}}$

4.2.7 Reynolds do gás  
 $Reg := \frac{(4 \cdot \omega 0)}{(\pi \cdot d0 \cdot \mu G)}$   
 $Reg = 103.25$

**4.3 Diâmetro das bolhas**

4.3.1 Vazão de gás de controle  
 $Qg0 = \left[ \frac{(20 \cdot \sigma \cdot d0 \cdot gc)^{5/6}}{(g \cdot \Delta \rho)^2 \cdot (\rho L)^3} \right]^{1/6} \cdot 1.43 \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$   
 $Qg0 = 1.951 \times 10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$

4.3.2 Diâmetro de bolhas para  $\omega 0 < Qg0$   
 $dp1 := \left[ \frac{(6 \cdot d0 \cdot \sigma \cdot gc)^{1/3}}{g \cdot \Delta \rho} \right]$   
 $dp1 = 7.611 \times 10^{-4} \text{ m}$

4.3.3 Diâmetro de bolhas para  $\omega 0 > Qg0$   
 $dp3 := 0.0267 \cdot d0^{0.5} \cdot (Reg)^{1/3} \cdot \text{m}^{0.5}$   
 $dp3 = 4.258 \times 10^{-4} \text{ m}$

4.3.4 Diâmetro de bolhas adotado  
 $dp := (\text{if } \omega 0 < Qg0, dp1, dp3)$   
 $dp = 7.611 \times 10^{-4} \text{ m}$

Fig 4. 2 Dimensionamento da transferência de massa de ozônio para água limpa em CNTP, utilizando-se o reator deste trabalho, continuação, parte 2.

4.4 Área interfacial de contato

4.4.1 Peso molecular  
 $M = 48$

4.4.2 Altura manométrica  
 $h = 0.3\text{m}$

4.3.3 Temperatura  
 $T = 298$

4.4.4 Pressão  
 $p = 101.3 \cdot 10^3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} + h \cdot 9.81 (\text{N}\cdot\text{m}^{-3})$   
 $p = 1 \text{ atm}$   
 $\rho_G := \left(\frac{M}{22.4}\right) \left(\frac{273}{T}\right) \frac{p}{101.3}$   
 $\rho_G = 1.963 \times 10^3 \text{ Pa}$

4.4.5 Velocidade do gás  
 $V_G := \frac{F_b}{\left(\pi \frac{d^2}{4}\right)}$   
 $V_G = 3.095 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$   
 $\rho_w := 0.072 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad \rho_w = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

4.4.6 Ordenada do gráfico  
 $\text{Graor} := V_G \left[ \left( \frac{\rho_w}{\rho_L} \right) \left( \frac{\rho_w}{\sigma} \right) \right]^{\frac{1}{3}}$   
 $\text{Graor} = 3.095 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

4.4.7 Gráfico para a determinação da velocidade de deslizeamento

4.4.8 Abcissa do gráfico  
 $\text{grafico} = 0.015$

4.4.9 Velocidade de deslizeamento  
 $V_S := \left( \frac{V_G}{\text{grafico}} \right)$   
 $V_S = 0.206 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

4.4.10 Fator "hold up"  
 $\psi_G := \frac{V_G}{V_S}$   
 $\psi_G = 0.015$

4.4.11 Área Interfacial de Contato  
 $a = 6 \cdot \frac{\psi_G}{d_p}$   
 $a = 118.243 \frac{1}{\text{m}}$

4.5 Coeficiente de transferência de massa

4.5.1 Difusividade do ozônio  
 $DL = 1.7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

4.5.2 Número de Reynolds  
 $\text{Rey} := \frac{(d_p \cdot V_S \cdot \rho_L)}{\mu_L}$   
 $\text{Rey} = 175.744$

4.5.3 Número de Schmidt  
 $\text{Sc} := \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot DL} \right)$   
 $\text{Sc} = 525.706$

4.5.4 Complemento para o número de Sherwood  
 $R_0 = \left( \frac{1}{d_p} \frac{g}{\sigma} \right) \left( \frac{DL}{\sigma} \right)$   
 $R_0 = 1.144 \times 10^3$

4.5.5 Número de Sherwood  
 $\text{ShL} = 2.0 + 0.0187 \cdot (\text{Rey})^{0.779} \cdot (\text{Sc})^{0.546} \cdot R_0^{0.1}$   
 $\text{ShL} = 74.593$

4.5.6 Coeficiente de transferência de massa  
 $K_L = \frac{(\text{ShL} \cdot DL)}{0.99 \cdot d_p}$   
 $K_L = 1.663 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$

4.6 Transferência de massa

4.6.1 Concentração de saturação do ozônio  
 $C_{\text{sat}} = \left( 525 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)$

Fig 4. 3 Dimensionamento da transferência de massa de ozônio para água limpa em CNTP, utilizando-se o reator deste trabalho, continuação, parte final.

Fonte: Obtido de planilha gerada pelo aplicativo Mathcad® desenvolvida pelo mestrando.

4.6.2 Concentração de ozônio no gás

$$CO_3 := C_{sat}$$

$$CO_3 = 0.525 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

4.6.3 Massa transferida

$$N_o := K_L \cdot a \cdot V_{reat} \cdot C_m \cdot CO_3$$

Recaptulando:

$$C_m = 0.026$$

$$V_{reat} = 1.201 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$K_L = 1.683 \times 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$a = 118.243 \frac{1}{\text{m}}$$

Portanto, a massa transferida é de:

$$N_o = 1.158 \frac{\text{gm}}{\text{hr}}$$

4.6.4 Rendimento máximo de dissolução do reator

$$\eta_{max} := \frac{N_o}{C_{ge}}$$

$$\eta_{max} = 52.633\%$$

Conforme verificado, considerando-se apenas a transferência de massa, conclui-se que o aproveitamento do ozônio para um volume de reator de 1200 mL e concentração de ozônio do líquido mantida em zero, é de aproximadamente 52,6 %, com capacidade de dissolução de 1,158 gO<sub>3</sub> h<sup>-1</sup>.

Quando existem reações de oxidação sendo processadas no reator, simultaneamente à dissolução do ozônio, pode haver um aumento no coeficiente de

transferência de massa  $K_L$ , denominado fator de incremento E (Item 3.10), que com a reação é maior que 1, resultando-se na prática, uma maior capacidade de dissolução que a prevista em cálculo. Por outro lado, caso o consumo de ozônio em reações for mais lento que a capacidade de dissolução, haverá um aumento da concentração de ozônio dissolvido no líquido, resultando na redução da capacidade de transferência de massa neste reator.

Na tabela 4.2 está especificado a capacidade de dissolução de ozônio no aparato montado, para vários volumes de trabalho utilizados nos ensaios.

Tabela 4. 2 Cálculo da transferência de massa de ozônio para o reator de espargem

Volume (mL)	Altura da lamina d'água (mm)	Massa transferida (gO <sub>3</sub> /h)	Rendimento (%)
1200	223	1,158	52,6
1000	186	0,966	43,9
800	149	0,774	35,2
600	112	0,582	26,4
400	74	0,384	17,5
200	37	0,192	8,7

Reator: (proveta de 2L) nas condições dos ensaios, com vazão de gás de 1 L.min<sup>-1</sup> e capacidade máxima de geração de O<sub>3</sub> de 2,2 gO<sub>3</sub>.h<sup>-1</sup>.

Os valores de  $K_L.a$  são muito próximos à equação de Laplanche et al. (1989), sendo:

$$U_{SG} = (T \cdot H) / (C_g \cdot D_t) \quad (4.1)$$

$$K_L.a = 7,91 \cdot 10^{-4} \cdot U_{SG}^{0,54} (20^\circ\text{C}) \quad (4.2)$$

e:



$T$  = Dose no tratamento ( $\text{gO}_3/\text{m}^3_{\text{efl}}$ )

$H$  = Altura da coluna de água (m)

$C_g$  = Concentração de ozônio na mistura gasosa a CNTP ( $\text{g}/\text{m}^3$ )

$D_t$  = Tempo de residência de água no reator (s)

### 4.3 Gerador de ozônio

O ozônio foi gerado a partir de um gerador. Conforme a Fig. 4.3, o mesmo foi composto por dois concentradores de oxigênio [B2] operando alternadamente, com capacidade de produção de oxigênio de  $400 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ , a uma pureza média de 90%. Os concentradores são supridos de ar pelo compressor [B1]. O gerador de ozônio opera por uma célula de descarga corona, refrigerada a ar com capacidade nominal de  $7 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$  [B3].

Existe a possibilidade de regular a potencia elétrica aplicada por meio de chave de posições (A1), modulando assim a dosagem de ozônio de saída da mistura gasosa.

O conjunto de peneiras moleculares e dielétrico foram projetados para operarem com vazões entre 1 e 5 L/min, regulados por meio de um rotâmetro, com pressão de 0,9 bar.

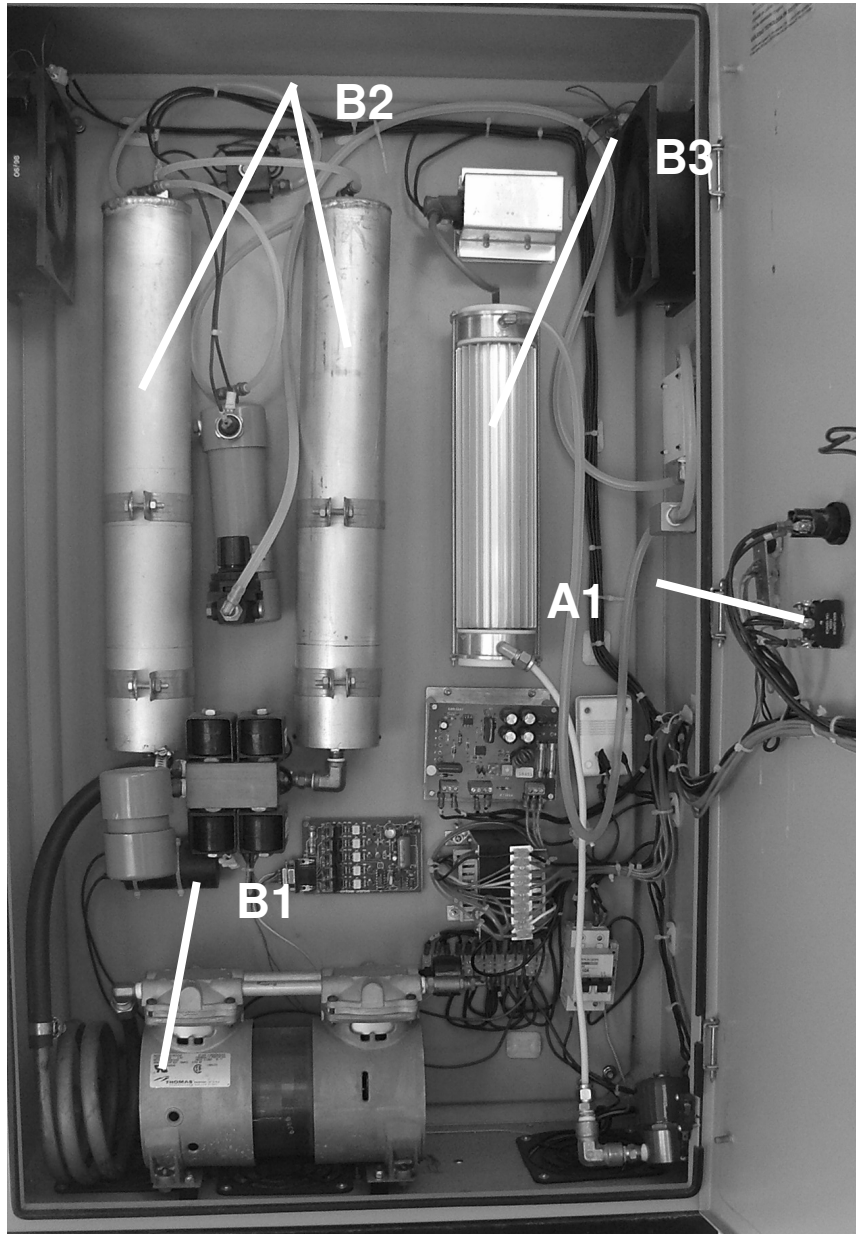


Figura 4. 3 Gerador de ozônio

#### 4.4 Procedimento de ensaio

O sistema utilizado para o ensaio foi o de batelada, para possibilitar a obtenção de coeficientes cinéticos de reação de maneira mais simplificada. Os ensaios foram executados conforme o seguinte procedimento:

a. Carregou-se as 2 últimas provetas do sistema com 200 mL de iodeto de potássio (KI) a  $20 \text{ g L}^{-1}$  em cada uma.

b. Carregou-se o reator de contato com água destilada para proceder o ensaio de obtenção da concentração do gás ozônio de saída do sistema, após a saturação da água destilada (ensaio em branco).

c. Preparou-se o papel indicador embebendo um papel absorvente na solução de tiosulfato de sódio a  $25 \text{ g L}^{-1}$ .

d. Com o reator de contato carregado de água destilada no volume a ser utilizado posteriormente com efluente, iniciou-se a dosagem de oxigênio, sem porém ligar o sistema corona para o início da geração de ozônio, com o objetivo de regular a vazão de gás no valor adotado de  $1 \text{ L.min}^{-1}$ .

e. Preparou-se o cronômetro, ligou-se a ozonização e disparar o cronômetro para dar fluxo a massa de  $\text{O}_3$  a ser dissolvida no composto alvo a jusante.

f. Estendeu-se a dosagem de ozônio pelo período estipulado de ensaio, enquanto o ozônio é dissolvido na água destilada, passando a massa excedente para o recipiente de espumas e posteriormente borbulhado na massa contendo iodeto de potássio contida nas 2 provetas a jusante.

g. Verificou-se no papel indicador instalado recebendo o fluxo gás de exaustão advindo da segunda proveta do sistema com KI, garantindo-se que não há saída de ozônio neste gás, por verificação da não alteração da cor do papel.

h. Desligou-se o gerador de ozônio ao findar o período estipulado.

i. Retirou-se a solução de iodeto de potássio ensaiada, utilizando-a na posterior titulação para a obtenção da massa de ozônio que passou pelo reator de contato, durante o período da dosagem, obtendo-se assim a vazão média de ozônio deste período.

j. Descarregou-se o reator de contato, descartando-se a água ozonizada.

k. Lavou-se todos os recipientes e reatores utilizados e remontar o sistema, carregando o reator de contato com o efluente a ser ensaiado e recarregar o sistema de medição de gases de exaustão com solução de KI nova.

l. Repetiu-se os passos de *c.* a *i.*, agora com o sistema carregado com o efluente.

m. Retirou-se a menor porção possível para a execução das análises químicas necessárias.

n. Remontou-se o sistema para efetuar novo ensaio de mesma série.

o. A diferença entre as massas de ozônio reagidas no KI, dos estágios em branco e com efluente, representou a massa de ozônio líquido que foi consumida na reação de oxidação.

Notar que neste procedimento, é possível a obtenção do rendimento da utilização de ozônio na reação de oxidação.

## 4.5 Medição de ozônio na corrente gasosa

Foi realizada medição preliminar a cada ensaio para determinar a massa de ozônio gerada durante o período escolhido para a execução de cada ensaio. A cada experimento, a concentração do ozônio que não foi absorvido pela reação de oxidação e deixou o reator misturado no gás de exaustão também foi medido. O método utilizado, descrito por Eaton et al. (2000) nas seções 2-43 e 2-44, consiste na dissolução do gás contendo ozônio em uma solução de iodeto de potássio, KI, para a determinação do ozônio que reagiu pela titulação com tiosulfato de sódio,  $S_2O_3^{-2}$ . A corrente gasosa de exaustão foi dissolvida em solução de KI  $20 \text{ g L}^{-1}$ , durante o período de execução da oxidação. Como dissolvedores de gás, foram empregadas duas provetas graduadas de dois litros em série, cada qual contendo 200 mL de solução de KI. O gás foi transportado do reator posteriormente à oxidação, para os dissolvedores com o uso de um tubo de silicone e borbilhado no fundo da primeira proveta por meio de um tubo de vidro. Teores mínimos de ozônio remanescentes da primeira proveta foram consumidos por borbulhamento na segunda proveta, que liberou o gás para a atmosfera.

A reação empregada para a estimativa quantitativa da massa de ozônio na corrente gasosa consiste na liberação do iodo da solução de iodeto de potássio. Nesta reação, o elemento ativo é o oxigênio atômico liberado pela molécula de ozônio, que se reverte em oxigênio molecular. A reação de oxidação do iodeto de potássio pelo ozônio é dada pela equação 4.3 (BACCAN et al., 1979).



A solução de iodeto de potássio que sofreu borbulhamento com ozônio adiciona-se 10 mL de ácido sulfúrico ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) e titula-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até que a cor amarela do iodo parcialmente desvaneça. Adiciona-se 1 a 2 mL de solução amido indicadora, titula-se até o total desvanecimento da cor azul. A reação de oxidação dos íons tiosulfato pelo iodo, dada pela equação, produz o tetrionato (BACCAN et al.,

1979). O ozônio produzido e remanescente do reator de contato, em  $\text{mg min}^{-1}$  será calculado conforme a equação 4.5 e 4.6:



$$\text{Ozônio\_Produzido\_}(mg / \text{min}) = \frac{(A + B) \times N \times 24}{t} \quad (4.6)$$

Sendo **A** e **B** os volumes em mL titulados para o conteúdo dos balões A e B, **N** é a normalidade do tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e **t** é o tempo de passagem do ozônio em minutos.

## 4.6 Método integral de análise de dados

Conforme Levenspiel (1999), as taxas de reações de primeira ordem podem ser obtidas conforme segue:

**Procedimento Geral.** O método integral de análise testa uma equação particular de taxa, integrando e comparando a curva estimada de concentração *versus tempo* com os respectivos dados experimentais. Se o ajuste não for satisfatório, uma outra equação de taxa deve ser proposta e testada. Este procedimento é mostrado a seguir. Deve ser observado que o método integral é especialmente útil para ajuste de tipos simples de reação, como reações elementares.

### Reações Unimoleculares Irreversíveis de Primeira Ordem.

Considerando-se a reação:

A → produtos

equação de taxa de primeira ordem do seguinte tipo:

$$-ra = \frac{dC_A}{dt} = k.C_A \quad (4.7)$$

Separando e integrando, temos:

$$- \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \quad (4.8)$$

ou

$$- \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k.t \quad (4.9)$$

Em termos de conversão a equação de taxa, Eq. 4.7, torna-se:

Sendo  $X_A$  a fração molar de A,

$$\frac{dX_A}{dt} = k.(1 - X_A)$$

integrando ter-se-á:

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \cdot \int_0^t dt$$

ou

$$- \ln(1 - X_A) = k.t \quad [4.6]$$

A Fig.4.4 mostra que, para esta forma de equação de taxa, um gráfico de  $\ln(1-X_A)$  ou  $\ln(C_A/C_{A0})$ , *versus*  $t$  dá uma linha reta passando pela origem.

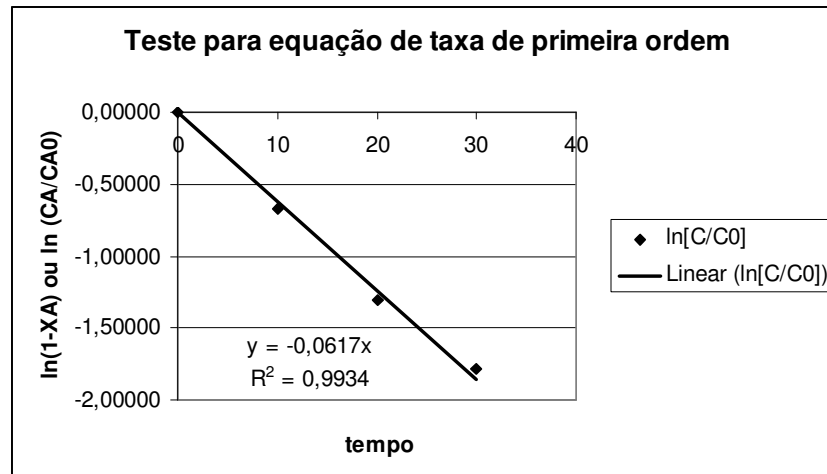


Figura 4. 4 Teste para equação de taxa de primeira ordem

Fonte: Adaptado de Levenspiel, 1999.

## 4.7 Demanda química de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) é usada como uma medida da quantidade de oxigênio equivalente ao conteúdo de matéria orgânica e inorgânica de uma amostra que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte (EATON et al., 2000). Este parâmetro foi escolhido, pois se desejou determinar a capacidade do ozônio em oxidar a matéria orgânica presente no efluente a ser ensaiado.

Foi empregado o método colorimétrico de refluxo fechado, descrito na sessão 5220 D do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (EATON, et al., 2000). As amostras brutas foram digeridas com 1,5 mL de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e 3,5 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), em temperatura de 150 °C, durante 2



horas. Sua absorvância foi medida em espectrofotômetro DR4000U, em 600 nm de comprimento de onda.

#### **4.8 Cor aparente**

Entre as propriedades do ozônio está a sua capacidade de oxidar compostos que conferem cor ao efluente. Cor aparente foi determinada contra padrões platina-cobalto, em espectrômetros Odyssey DR/2500 e em comprimento de onda de 455 nm.

#### **4.9 pH**

O pH, parâmetro fundamental na caracterização de efluentes, representa a intensidade do caráter ácido ou básico de uma solução. A alcalinidade, por sua vez, expressa a capacidade da solução em neutralizar ácido, ou seja, é a soma das bases tituláveis.

O pH foi medido com o uso de um peagâmetro Thermo Orion, modelo 310.

#### **4.10 Coletas de amostras para remoção de cor**

As amostras foram coletadas na Vicunha Têxtil em Americana, SP, nos dias 8/12/2005, 4/01/2006 e 11/01/2006. Foram coletadas em recipientes de 25 L no ponto de coleta denominado “tanque de espera de licor negro”, que é o tanque que recebe o licor logo após este ser gerado na lavagem alcalina.

#### **4.11 Planejamento experimental dos ensaios de remoção de cor.**

Os ensaios de remoção de cor objetivaram a busca de um sistema de remoção de cor de melhor performance técnica (efetiva remoção de cor) e econômica (maior economia de equipamentos e insumos, como produtos químicos e energia elétrica).

Para tanto, foram realizados 48 ensaios com medição de consumo de ozônio, cor e DQO como análises principais. Para cada conjunto de três ensaios, foram realizados dois testes em branco (um no início e outro no final) para a avaliação da dosagem de ozônio momentânea, visto que a geração de ozônio é variável com a variação de tensão e frequência da rede elétrica.

Foi executada a variação de potência do gerador de ozônio e o volume da amostra, para obter-se dosagens iniciais diferentes, conforme pode ser verificado na Tabela 4.3.

Não se considerou necessário o acondicionamento de amostras devido a mesma ter um pH ao redor de 10,4 a 10,6. Porém, para efeito de equalização dos fatores de cinética de processo, conservou-se a amostra à 20 °C para o início do ensaio.

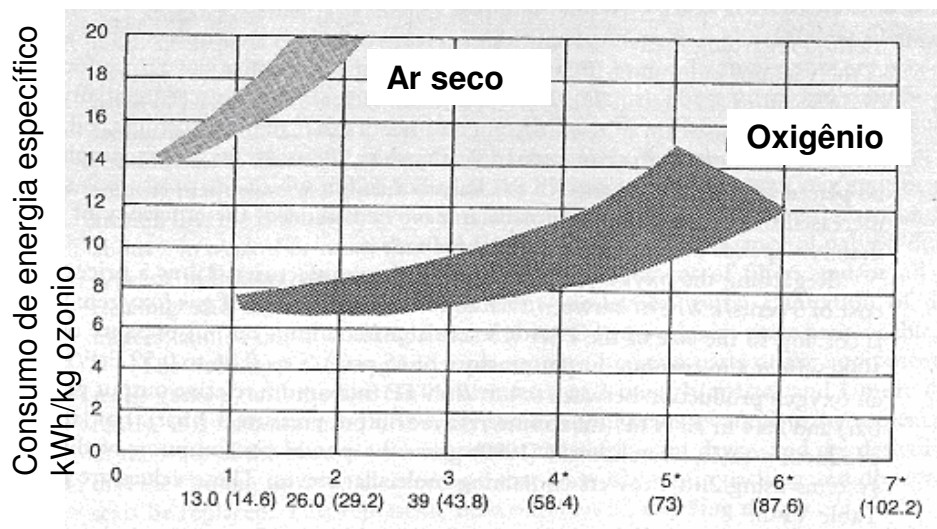
Tabela 4. 3 Esquema de ensaios para remoção de cor com ozônio.

Ensaio	Data	Geração de ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	Dosagem inicial aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	pH inicial	Volume da amostra (mL)
A1	8/12/2005	3222,7	5,37	10,4	600
A2					450
A3					300
B1	12/12/2005	2563,2	4,27	10,4	600
B2					500
B3					400
C1	15/12/2005	430,6	0,36	10,9	1100
C2					990
C3					930
D1	2/1/2006	1925,3	2,75	5,9	700
D2					600
D3					500
E1	4/1/2006	2522,9	4,20	10,8	600
E2					500
E3					400
F1	7/1/2006	696,6	1,16	10,4	565
F2					430
F3					330
G1	9/1/2006	580,8	0,48	10,6	1155
G2					980
G3					895
G4					870
G5					800
G6					780
H1	10/1/2006	1796,2	1,50	10,6	1190
H2					1130
H3					1080
I1	10/1/2006	1752,0	1,46	5,5	1200
I2					1150
I3					1100
J1	10/1/2006	1752,0	1,46	11,7	1165
J2					1080
J3					1030
K1	11/1/2006	1590,7	1,33	10,4	1180
K2					1110
K3					1060
L1	13/1/2006	1704,0	1,42	5,5	1200
L2					1198
L3					1193
M1	15/1/2006	1756,8	1,46	10,5	1200
M2					1198
M3					1193
N1	15/1/2006	755,3	0,63	5,4	1160
N2					1158
N3					1153
N4					1148
O1	16/1/2006	1756,8	1,76	5,5	998
O2					995
O3					990
O4					985
P1	16/1/2006	745,9	1,07	5,5	700
P2					698
P3					693

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Capacidade de produção do gerador de ozônio**

Não foi feita nenhuma seção de medição específica inicial da capacidade de produção do ozonizador, em função do procedimento de ensaio, que exige a medição da massa de ozônio que passa pelo reator preenchido apenas com água, a cada início de ensaio, devido as possíveis variações elétricas de tensão e frequência que podem alterar o fornecimento instantâneo de ozônio. Pode-se comentar que para as dimensões do reator de contato, a vazão de gás de 1 L. min<sup>-1</sup> foi a mais adequada considerando a energia de agitação para o reator (Reynolds igual a 29291, Fig. 4.1), foi favorável à dissolução de gases e promoção da reação de oxidação. Em reatores comerciais, a concentração de ozônio no gás varia de 15 a 85 gO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> para o uso de oxigênio, e 7 a 30 gO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup> se for utilizado ar como gás de alimentação, conforme pode ser abstraído do gráfico da Fig 5.1 (LANGLAIS, 1991)



Consumo de energia específico  
kWh/kg ozônio

Concentração de ozônio em porcentagem em peso, gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>  
de ar a CNTP (g/m<sup>3</sup> oxigênio a CNTP)

Figura 5. 1: Ozônio produzido em função da concentração volumétrica de oxigênio no gás de alimentação

Fonte: Adaptado de Langlais (1991)

A experiência foi executada usando-se concentrações de ozônio da ordem de 7 a 50 gO<sub>3</sub>.m<sup>-3</sup>, sendo mais comum a dosagem de 28 gO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>. Esta faixa de dosagem na prática, pode ser atendida tanto por geradores alimentados a ar seco, como a oxigênio puro. Conforme poderá ser adiante verificado, a concentração de ozônio no gás oxidante se demonstrou um importante parâmetro de controle do sistema. Também é importante a presença do oxigênio dissolvido no reator de contato.

A Figura 5.2 demonstra as concentrações de ozônio usadas durante os experimentos.

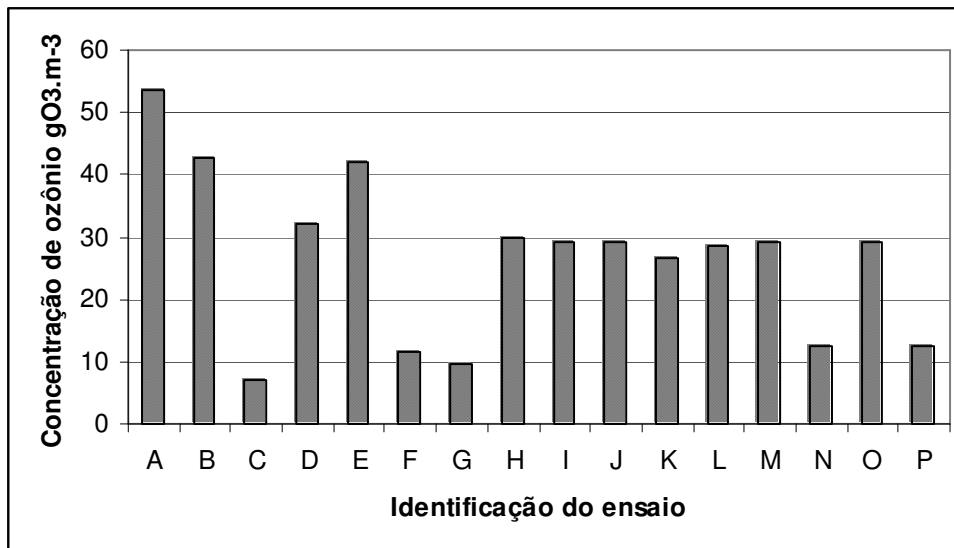
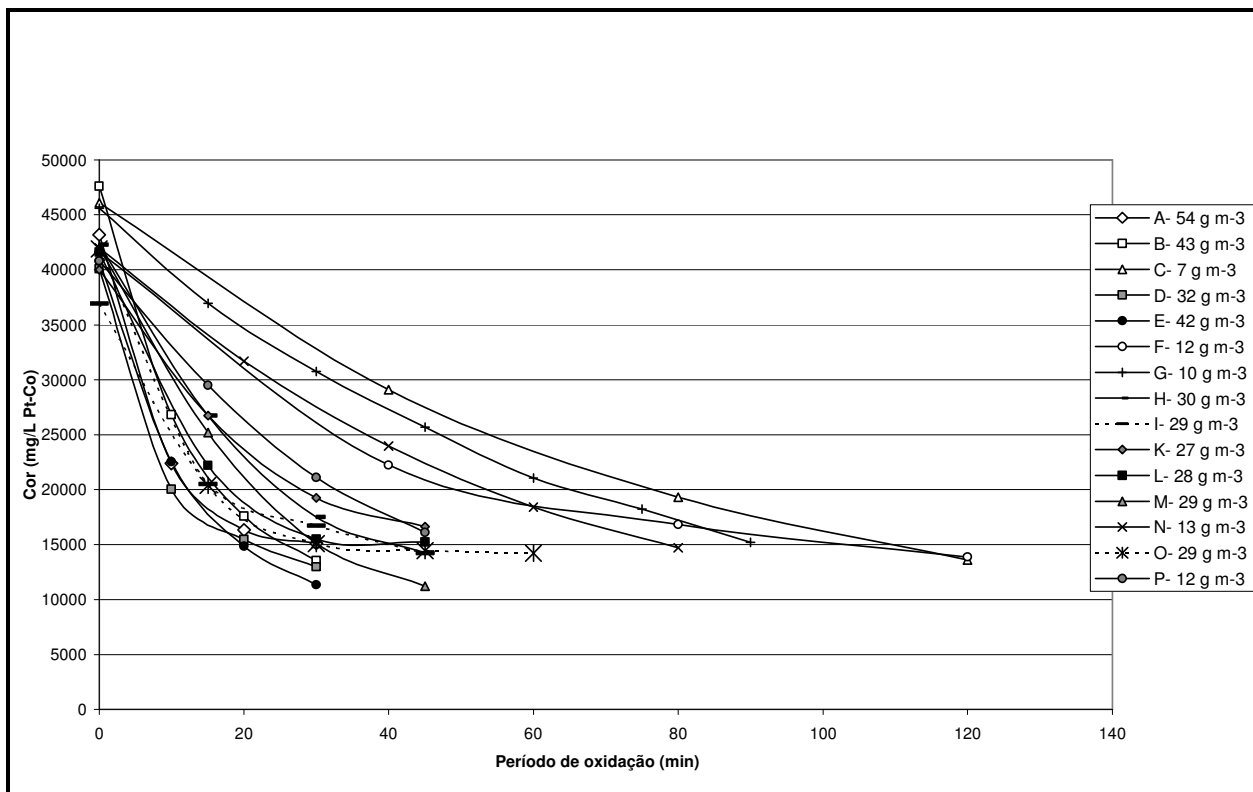


Figura 5. 2 Concentrações de ozônio adotadas na experiência.

## 5.2 Redução da cor em função do período de oxidação com ozônio

De uma maneira geral, pode-se verificar na Figura 5.2, o padrão de redução de cor em função do tempo de oxidação adotado. Devido a variações da dosagem específica inicial de ozônio ( $\text{kgO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ), pode-se observar os diferentes tempos para se atingir a remoção especificada.

Figura 5. 3 Redução da cor em função de períodos de oxidação, com variação da dosagem específica de ozônio.



### 5.3 Transferência de massa de ozônio para a fase líquida e rendimento de dissolução de ozônio.

Conforme se pode verificar nos ensaios, as transferências de massa de ozônio dependem mais propriamente da cinética da reação de oxidação, do que propriamente de características físicas da dissolução. Estas características permitem o cálculo da dissolução de ozônio, onde tem-se valores de rendimento de dissolução menores que 53 %, em cálculos executados na Tabela 4.2

Verificou-se que quando a reação de oxidação tem sua cinética reduzida, por escasseamento de substrato para a oxidação e/ou principalmente em meio ácido com alta dosagem de ozônio, a massa de ozônio medida no gás de exaustão do ensaio do efluente, se aproxima da obtida no branco inicial. Já ao contrário, e principalmente em meio básico, o rendimento do aproveitamento de ozônio é relativamente mais alto.

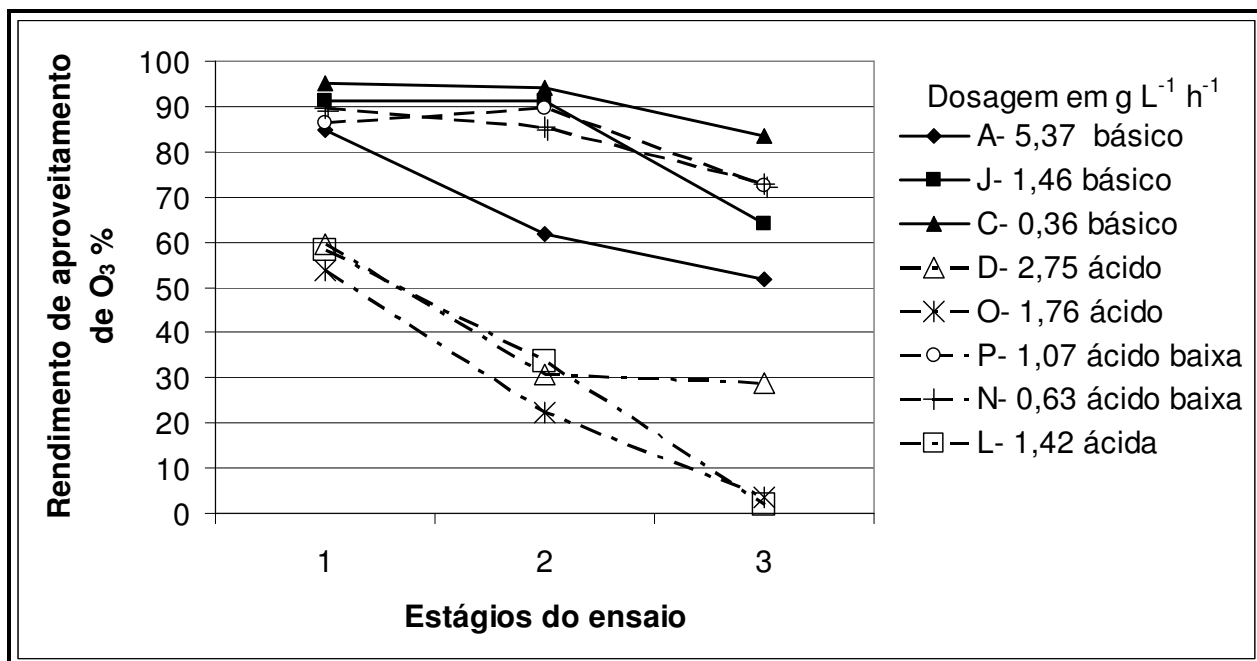


Figura 5. 4 Rendimento de aproveitamento de massa de ozônio nas situações de ambientes básicos, ácidos de baixa dosagem e ácidos de alta dosagem .

Observando-se o comportamento do rendimento dos vários estágios do ensaio em diferentes dosagens e características ácidas ou básicas, se pode detectar três grupos de comportamentos homogêneos, conforme segue:



### **5.3.1 Grupo de oxidação em meio básico.**

Representado na Figura 5.4 pelos ensaios A, C e J, tem os rendimentos variando de maneira decrescente na medida em que diminui a concentração de compostos a serem oxidados na amostra. Verificou-se também que com dosagens menores de ozônio se obtém maiores rendimentos. Os rendimentos para o início da oxidação variam de aproximadamente 95 a 85 % e no final da oxidação de 80 a 50 %.

### **5.3.2 Grupo de oxidação em meio ácido com baixa dosagem de ozônio**

Representado na Figura 5.4 pelos ensaios P e N, tem rendimentos e variações semelhantes para diferentes dosagens, decrescentes em função diretamente proporcional à concentração de compostos passíveis de oxidação, sendo os rendimentos variando entre 87 e 72 %.

### **5.3.3 Grupo de oxidação em meio ácido com alta dosagem de ozônio**

Representado na Figura 5.4 pelos ensaios D, L e O, tem baixos rendimento de aproveitamento de ozônio, porém constantes com relação à variação de dosagem, onde o rendimento também varia de maneira diretamente proporcional à concentração de compostos passíveis de oxidação, com cinética mais rápida que a cinética de dissolução de ozônio.

## 5.4 Cinética de oxidação de compostos coloridos

A cinética da remoção de cor, se ajusta como reação de primeira ordem, determinada pelo método integral apresentado por Levenspiel (1999), conforme item 4.6. Conforme Langlais (1991), na maioria dos casos, a taxa de decréscimo de substrato pode ser melhor interpretada e apresentada como uma reação de pseudo primeira ordem, para as reações de oxidação com ozônio.

Os coeficientes de cinética de reação foram calculados utilizando-se as retas de ajuste nos gráficos monolog das Fig. 5.5 a 5.20. Em função do procedimento de testes adotados, foi necessário adotar um fator de correção de coeficiente, que leva em conta o consumo de  $O_3$  e sua correspondente concentração de cor.

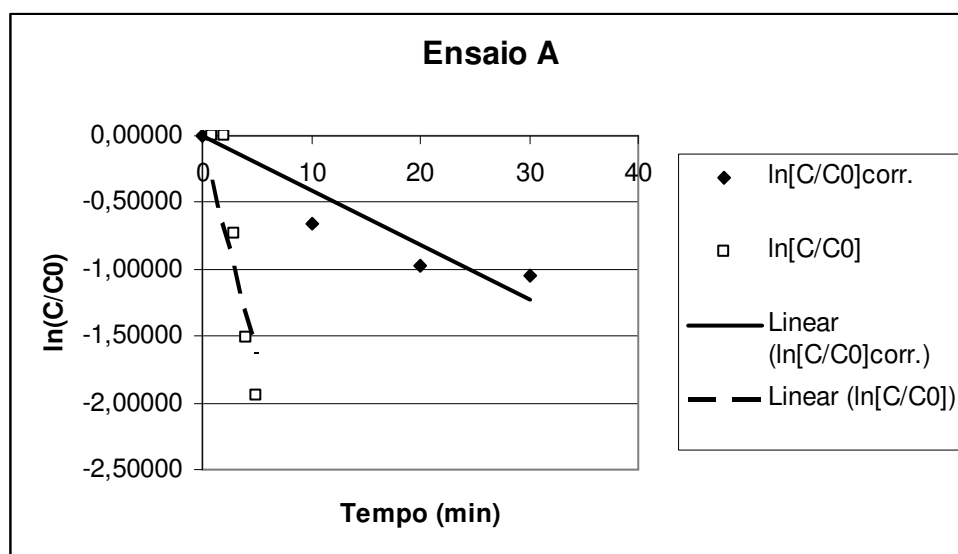


Figura 5. 5 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio A

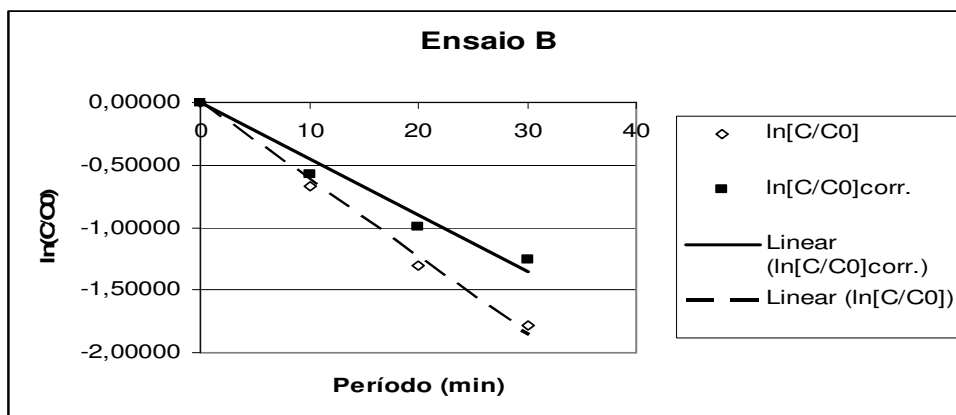


Figura 5. 6 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio B

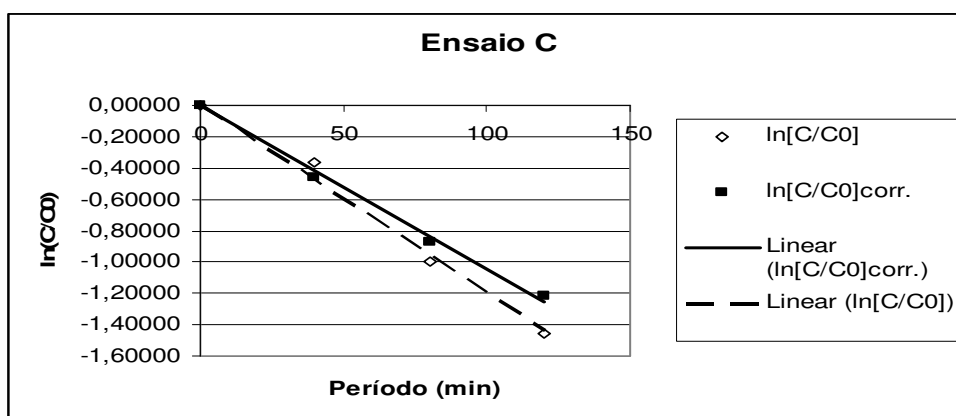


Figura 5. 7 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio C

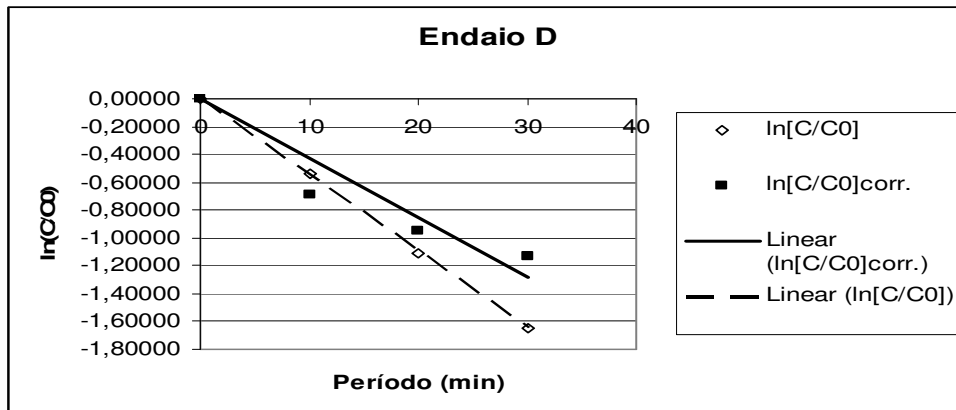


Figura 5. 8 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio D

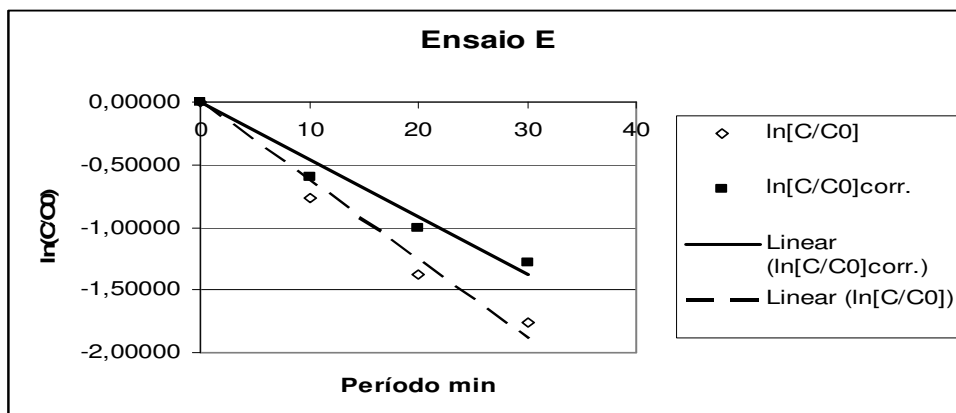


Figura 5. 9 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio E

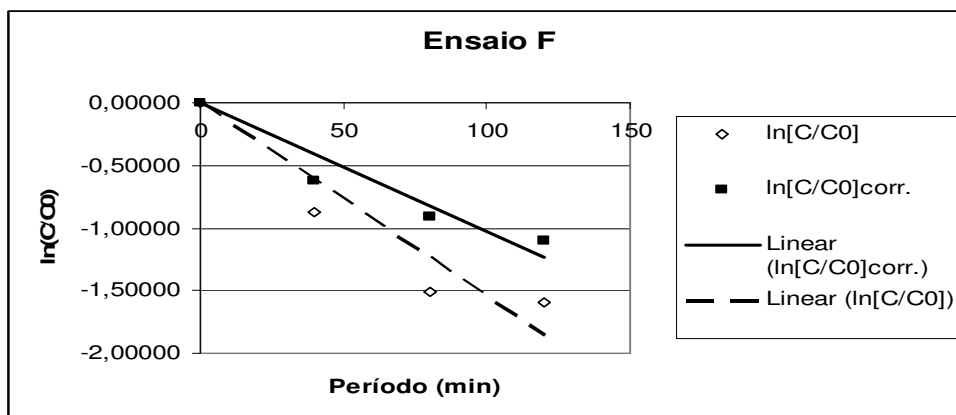


Figura 5. 10 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio F

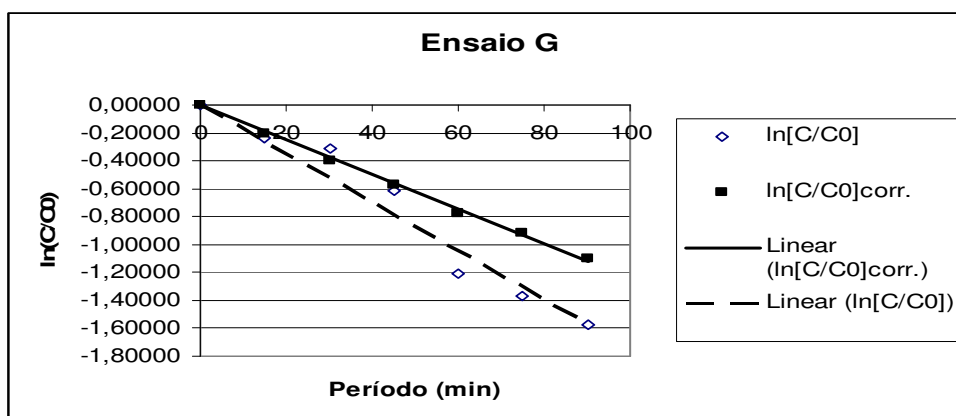


Figura 5. 11 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio G

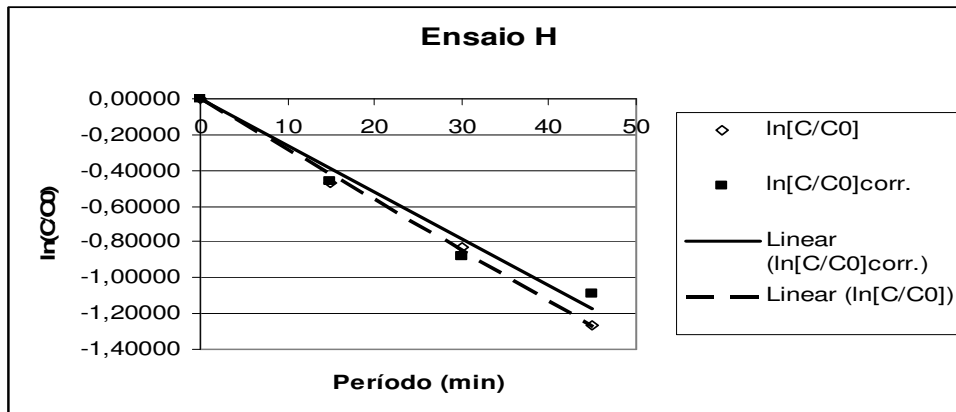


Figura 5. 12 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio H

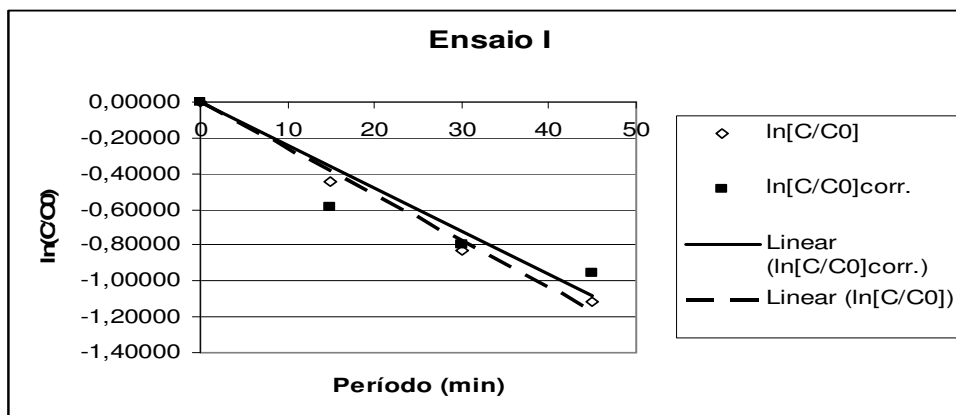


Figura 5. 13 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio I

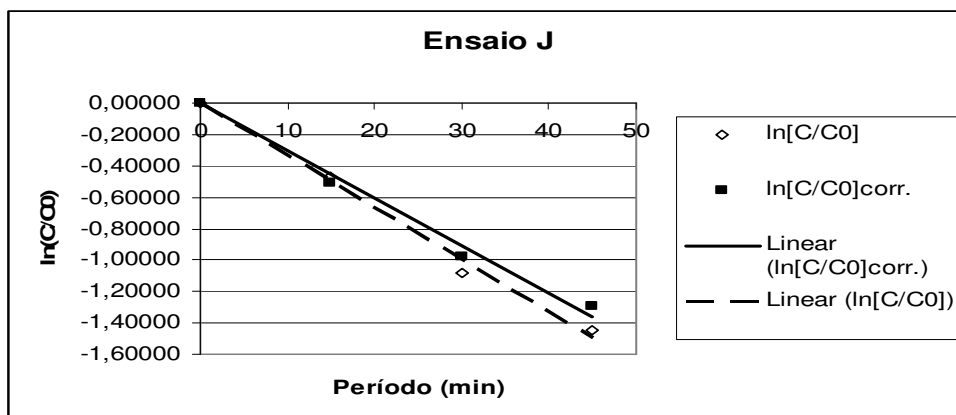


Figura 5. 14 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio J

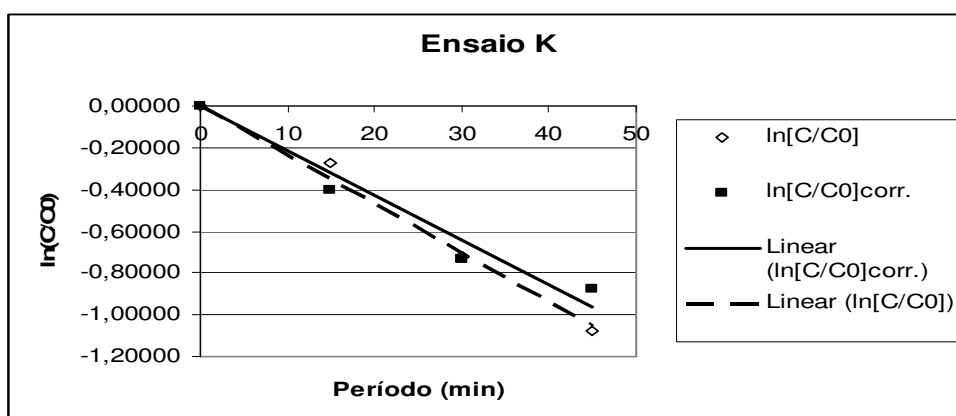


Figura 5. 15 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio K

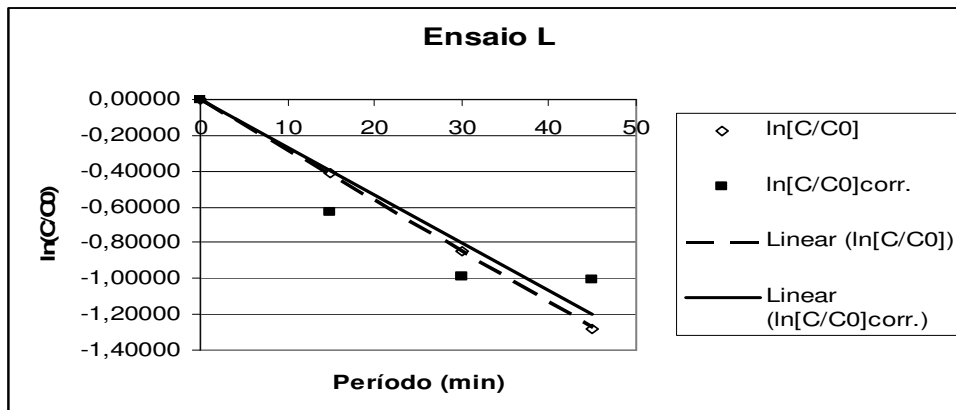


Figura 5. 16 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio L

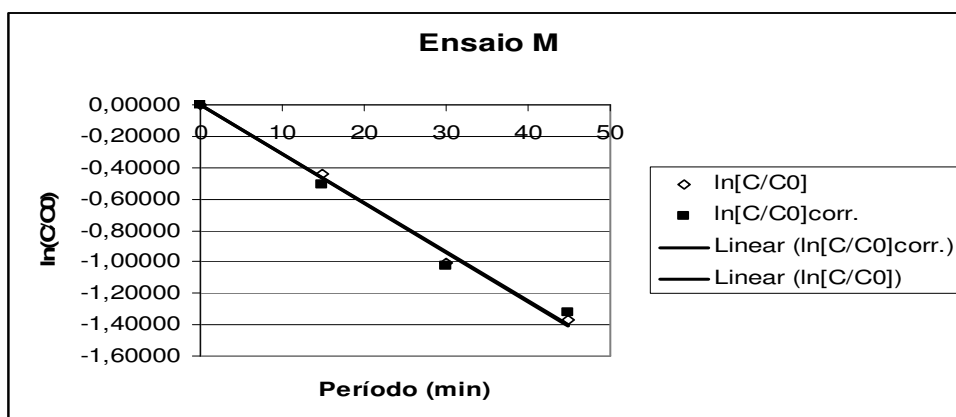


Figura 5. 17 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio M



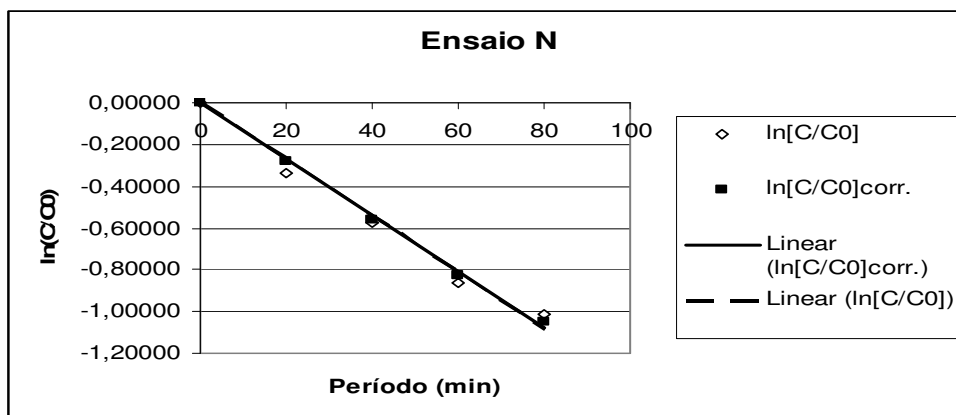


Figura 5. 18 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio N

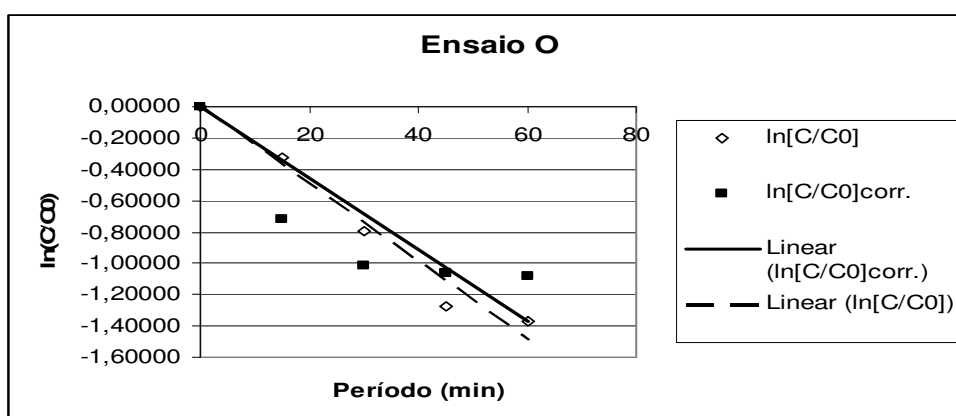


Figura 5. 19 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio O

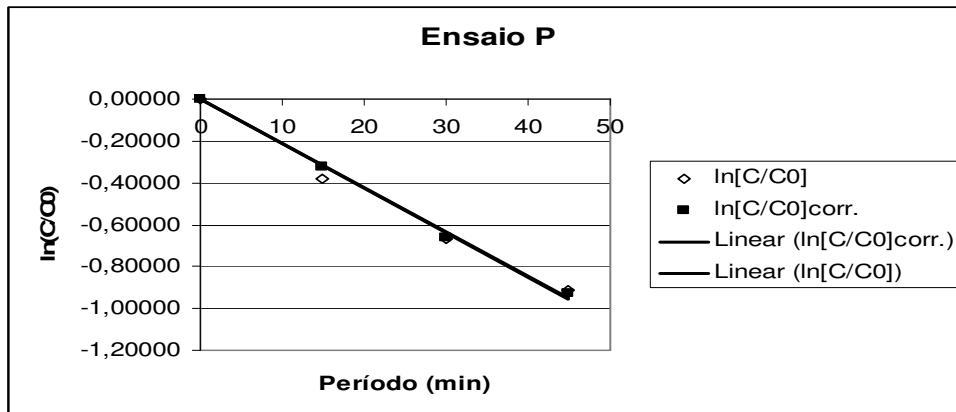


Figura 5. 20 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de velocidade de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o período de ensaio P

Pode-se notar que nos ensaios L, M, N, O e P, o coeficiente de cinética corrigido (inclinação das retas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados) são praticamente iguais aos obtidos sem correção. Isto se deve ao fato de que nestes ensaios a parcela de amostra retirada para as análises de cor e DQO foram mínimas, em comparação aos ensaios anteriores.

Nas tabelas 5.1 e 5.2, são apresentados os coeficientes cinéticos com e sem correção e seus respectivos fatores de correlação  $R^2$ , em função da dosagem inicial de ozônio em  $\text{gO}_3 \cdot \text{L}^{-1} \text{h}^{-1}$ . A primeira tabela relaciona as oxidações executadas em meio ácido, com dosagens de ozônio consideradas baixas e altas. A segunda relaciona as oxidações executadas em meio básico.

Tabela 5. 1 Coeficientes de velocidade cinética de remoção de cor para efluentes oxidados em meio ácido, em função da dosagem inicial de ozônio.

Ensaio	Coef. Vel. Cinética		Coef. Veloc. Cinética Corrig.		pH	Dose inicial (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Meio
	R <sup>2</sup> Kt	Kt (mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc	Ktc (mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )			
N	0,985	-0,0127	0,998	-0,0132	5,4	0,63	ÁCIDO (Baixa dose de O <sub>3</sub> )
P	0,990	-0,0202	0,998	-0,0208	5,5	1,07	
L	1,000	-0,0286	0,859	-0,0225	5,5	1,42	
I	0,990	-0,0249	0,901	-0,0204	5,5	1,46	ÁCIDO (Alta dose de O <sub>3</sub> )
O	0,970	-0,0246	0,747	-0,0167	5,5	1,76	
D	1,000	-0,0553	0,901	-0,0365	5,9	2,75	

Tabela 5. 2 Coeficientes de velocidade cinética de remoção de cor para efluentes oxidados em meio básico, em função da dosagem inicial de ozônio.

Ensaio	Coef. Vel. Cinética		Coef. Veloc. Cinética Corrig.		pH	Dose inicial (gO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Meio
	R <sup>2</sup> Kt	Kt (mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc	Ktc (mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )			
C	0,991	-0,0125	0,996	-0,0102	10,9	0,36	BÁSICO
G	0,961	-0,0187	0,998	-0,0121	10,6	0,48	
F	0,901	-0,0136	0,927	-0,0089	10,4	1,16	
K	0,992	-0,0246	0,962	-0,0197	10,4	1,33	
M	0,994	-0,0311	0,987	-0,0298	10,5	1,46	
J	0,992	-0,0331	0,989	-0,0289	11,7	1,46	
H	0,998	-0,0278	0,975	-0,0246	10,6	1,5	
E	0,980	-0,0590	0,972	-0,0426	10,8	4,2	
B	0,995	-0,0599	0,973	-0,0419	10,4	4,27	
A	0,987	-0,0661	0,877	-0,0347	10,4	5,37	

#### 5.4.1 Modelo adotado para equação de taxa de remoção de cor

Em função de análise dos resultados obtidos pode-se confirmar que o modelo cinético de velocidade de reação é uma cinética de pseudo-primeira ordem, do tipo:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = Ktc.t \quad (5.1)$$

sendo:

[C] é a concentração final de cor ( $\text{mg L}^{-1}$  Pt-Co)

[C0] é a concentração inicial de cor ( $\text{mg L}^{-1}$  Pt-Co)

t é o período de oxidação relativo à [C] em minutos

Ktc é o coeficiente cinético corrigido, obtido acima ( $\text{mg Pt-Co}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Obs: Ktc depende das dosagens iniciais e do meio oxidativo, conforme tabelas 5.1 e 5.2.

#### **5.4.2 Determinação do coeficiente cinético de reação (Ktc) em função da dosagem inicial de ozônio.**

Em função das tabelas 5.1 e 5.2, pode-se determinar uma relação entre o coeficiente de velocidade cinética e a dosagem inicial, para as condições básicas e ácidas, conforme as Figura 5.21:

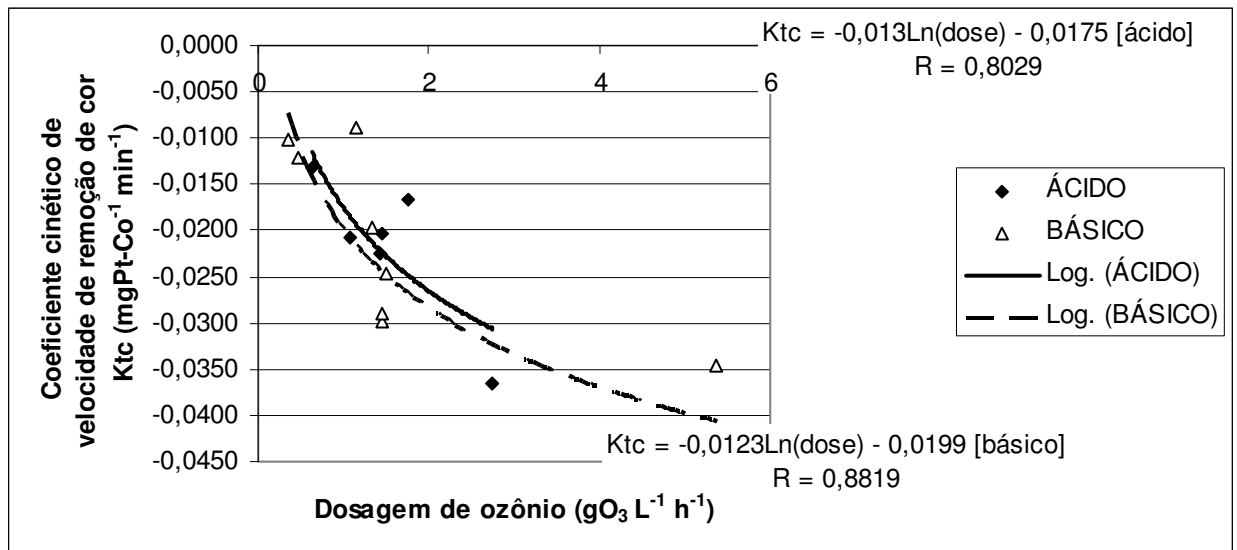


Figura 5. 21 Curvas de ajuste para a relação coeficiente cinético e dosagem inicial de ozônio.

Na Figura 5.21, foram ajustadas duas curvas, para condições ácidas e básicas.

As curvas obtidas foram:

$$Ktc_b = -0,0123.\ln(\text{dose}) - 0,0199 \text{ [condições básicas]} \quad (5.2)$$

e

$$Ktc_a = -0,013.\ln(\text{dose}) - 0,0175 \text{ [condições ácidas]} \quad (5.3)$$

Onde:

$Ktc_{a/b}$  = coeficiente cinético de oxidação de cor em meios ácido/básico ( $\text{mg Pt-Co}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )

Dose = dosagem inicial de ozônio ( $\text{mgO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

Em termos comparativos entre as equações 5.2 e 5.3, utilizando-se o modelamento estatístico acima, pode-se verificar que não há diferença substancial no modelo de relacionamento do coeficiente cinético em função de dose inicial de ozônio, para as condições ácidas e básicas, porém é importante notar que o coeficiente cinético tem dependência da dosagem inicial de ozônio. Em um dimensionamento de sistema real, este fato deve ser primordialmente observado.

## **5.5 Taxa de consumo de ozônio para a reação de oxidação de compostos coloridos**

A importância da avaliação de consumo de ozônio no processo de oxidação deve-se ao fato do consumo determinar a viabilidade econômica de utilização de processo, caso este seja tecnicamente viável. Neste trabalho, o levantamento do consumo, bem como suas relações permitem inferir conclusões que podem ser utilizadas para o domínio da técnica do POA, em benefício da utilização racional de um processo oxidativo.

Utilizando-se de uma análise mais detalhada do consumo líquido de ozônio em função da remoção de cor, podemos observar, como na análise do rendimento de utilização de ozônio, características sensivelmente diferentes para três grupos de oxidação:

- Oxidação em meio básico,
- Oxidação em meio ácido com alta dosagem de ozônio,
- Oxidação em meio ácido com baixa dosagem de ozônio.

De forma geral, também é válido a equação de taxa por cinética de primeira ordem. Foram obtidos os coeficientes cinéticos de consumo de ozônio, em função das dosagens iniciais de ozônio, que podem ser observados nas Tabelas 5.3, 5.4 e 5.5. Os

coeficientes foram obtidos por ajuste de retas em gráfico monolog, pelo método dos mínimos quadrados, nos gráficos das Figuras 5.22 a 5.37.

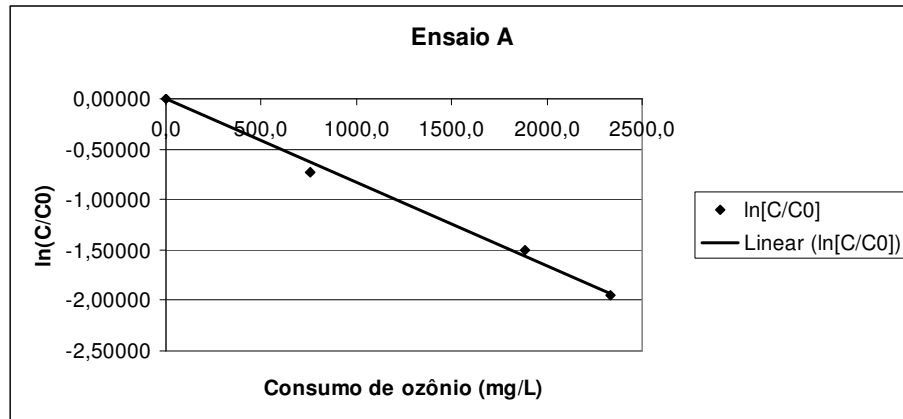


Figura 5. 22 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio A.

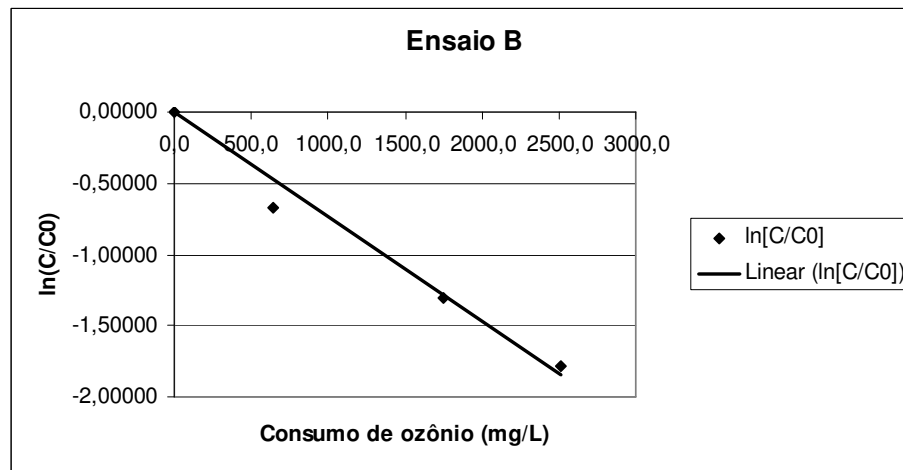


Figura 5. 23 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em ln da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio B.

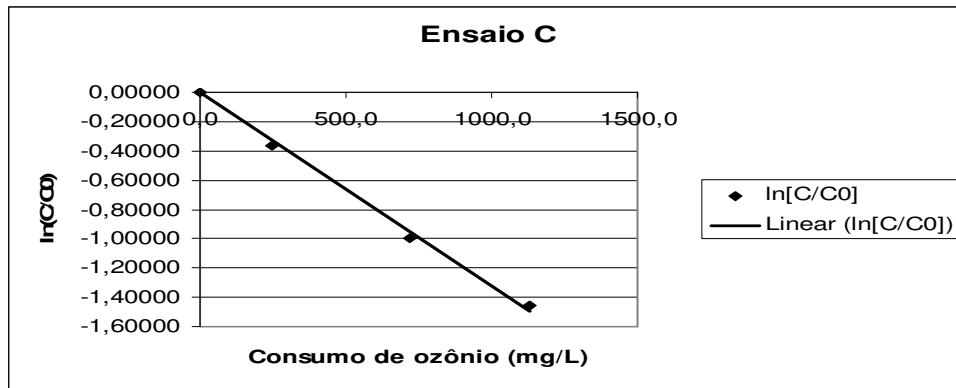


Figura 5. 24 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio C.

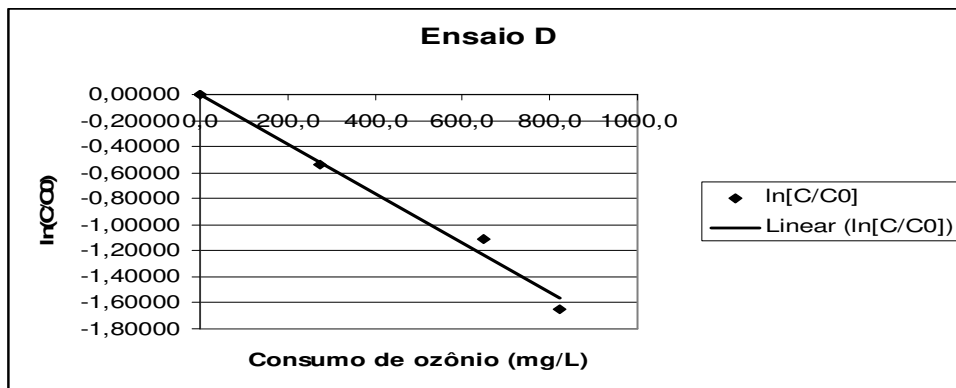


Figura 5. 25 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio D.



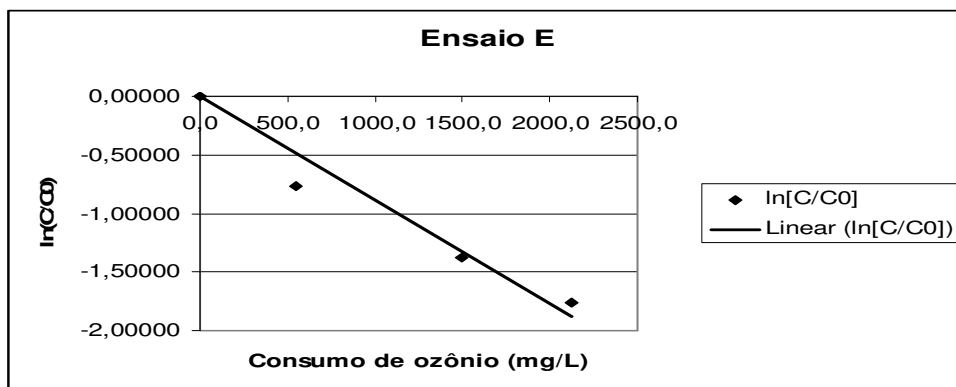


Figura 5. 26 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio E.

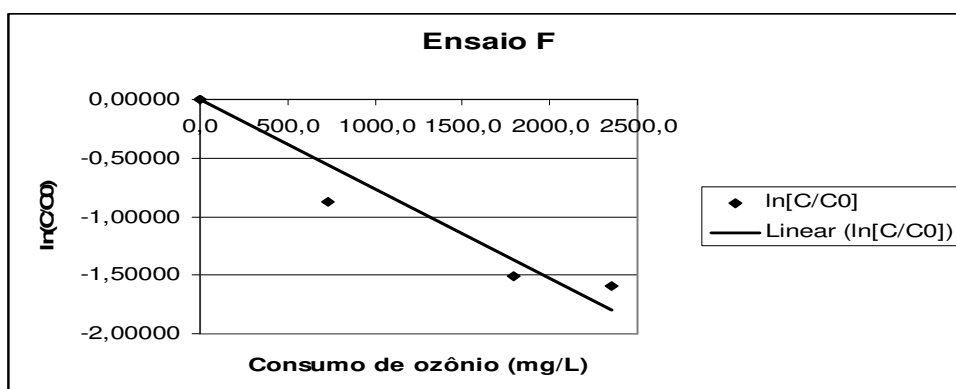


Figura 5. 27 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio F.

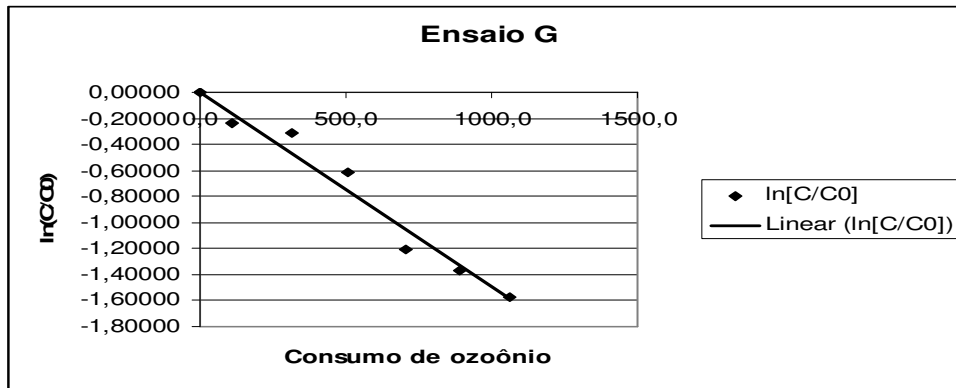


Figura 5. 28 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio G.

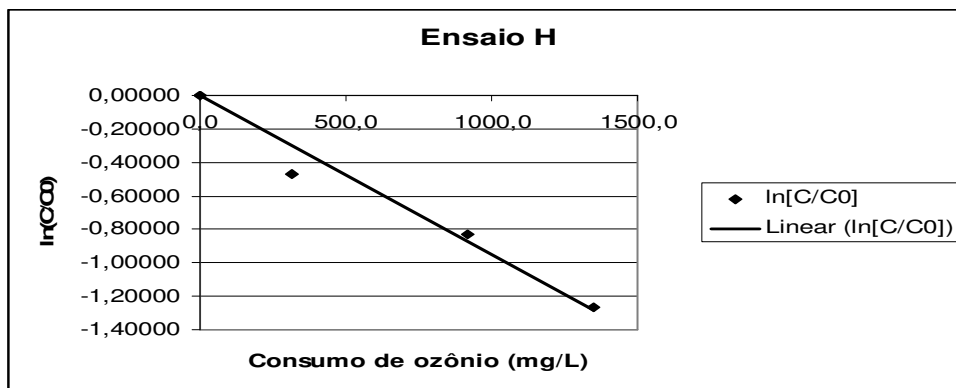


Figura 5. 29 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio H.

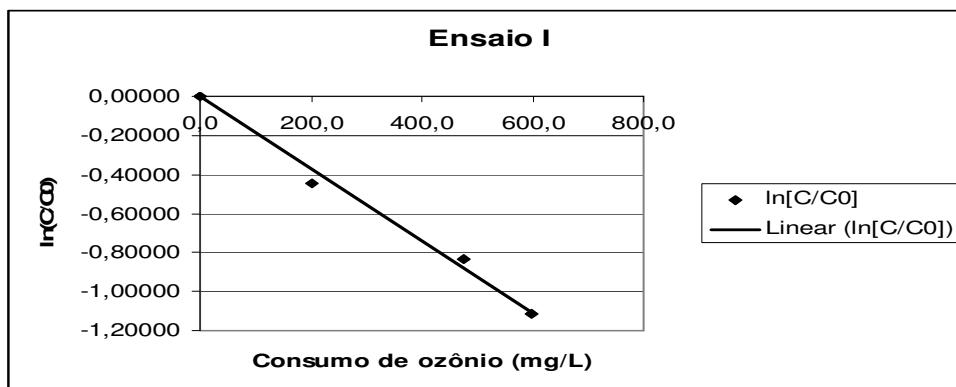


Figura 5. 30 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio I.

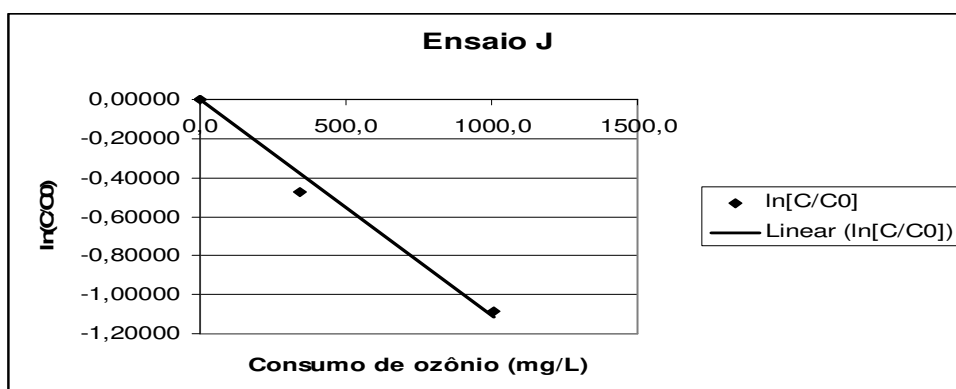


Figura 5. 31 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio J.

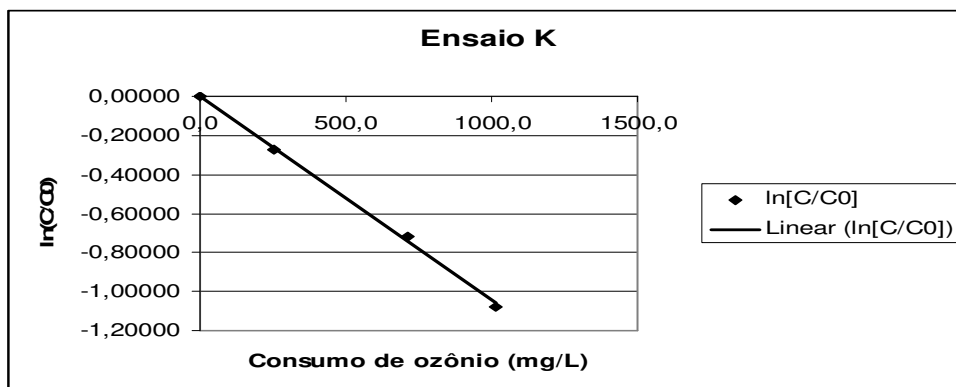


Figura 5. 32 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio K.

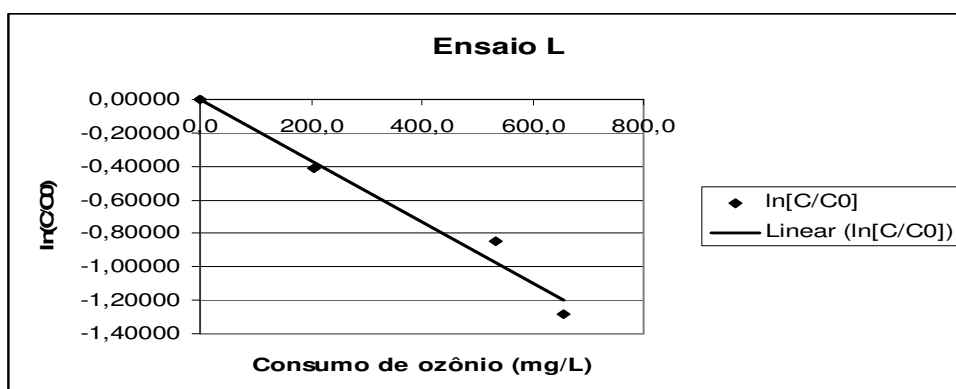


Figura 5. 33 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio L.

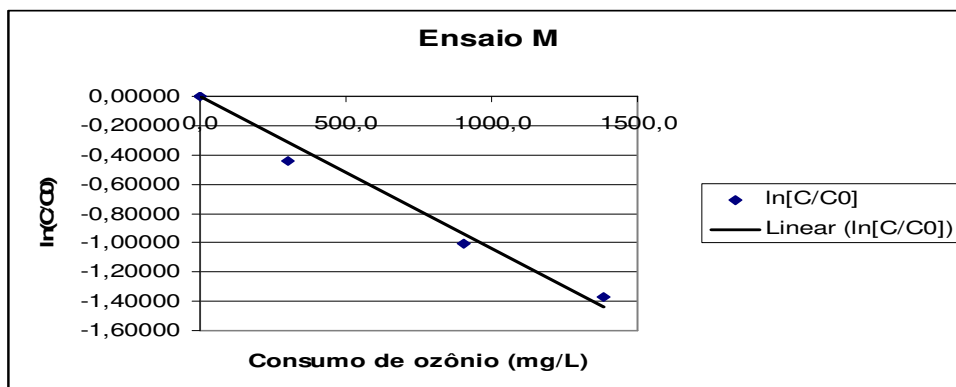


Figura 5. 34 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio M.

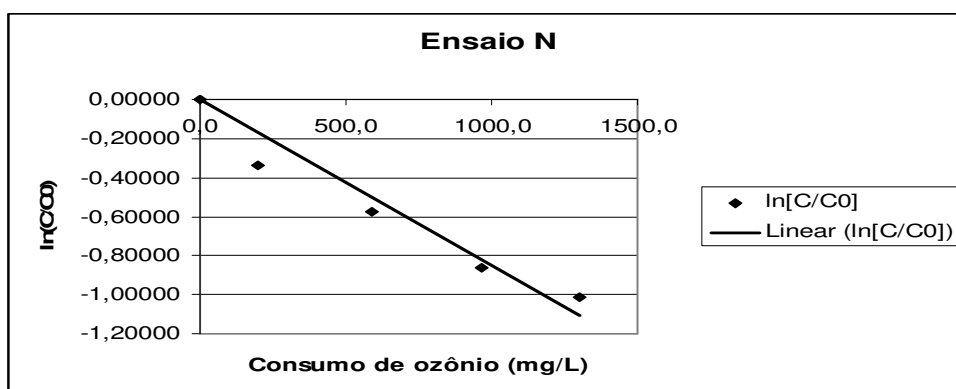


Figura 5. 35 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio N.

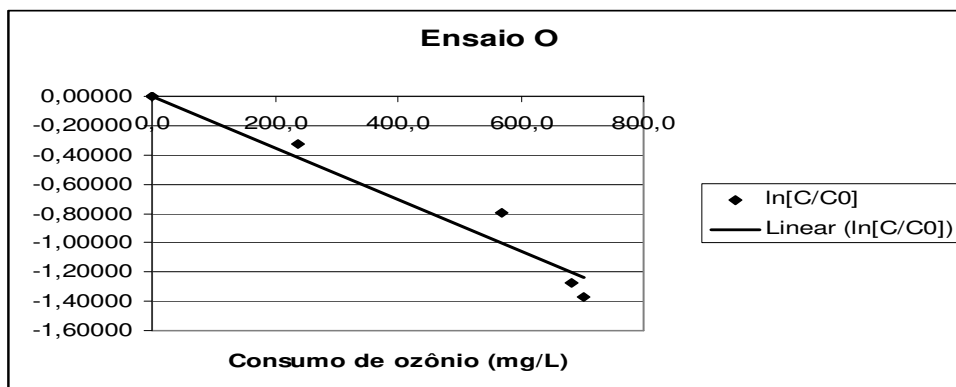


Figura 5. 36 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio O.

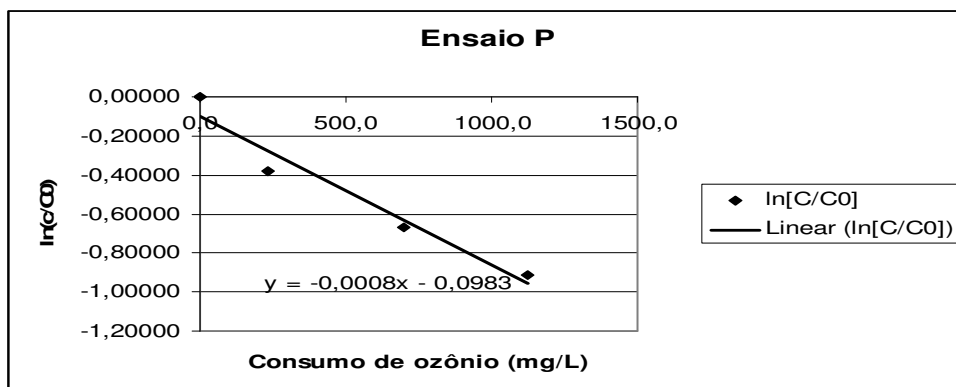


Figura 5. 37 Ajuste de reta para obtenção de coeficiente cinético de remoção de cor, em  $\ln$  da concentração de cor relativa contra o consumo de ozônio para o ensaio P.

Analisando-se os ajustes de reta dos gráficos das Figuras 5.20 a 5.36, equações de taxa de primeira ordem são razoavelmente ajustadas para o caso, conforme coeficientes de correlação na Tabela 5.3.

Pode-se, igualmente ao comportamento do sistema para o rendimento de utilização de ozônio, dividir as características de oxidação em relação ao consumo de ozônio, também em três grupos distintos:

### 5.5.1 Taxas de consumo em oxidação em meio básico.

A equação de taxa nestas condições pode ser estabelecida, considerando-se os coeficientes cinéticos de consumo, conforme a Tabela 5.3:

Tabela 5. 3 Coeficientes de consumo de ozônio para remoção de cor em função de dosagem inicial de ozônio, em meio básico.

Ensaio	R <sup>2</sup> Kd	Kd (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Dose inicial (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Meio
C	0,994	-0,0019	0,36	BÁSICO
G	0,967	-0,0019	0,48	
F	0,883	-0,0009	1,16	
K	0,963	-0,0016	1,33	
M	0,995	-0,0017	1,46	
J	0,998	-0,0015	1,46	
H	0,984	-0,0015	1,5	
E	0,967	-0,0011	4,2	
B	0,987	-0,0009	4,27	
A	0,971	-0,0009	5,37	

Verifica-se na tabela 5.3 que o coeficiente Kd é diretamente proporcional (inversamente em módulo), a dosagem inicial de ozônio, indicando um menor consumo de ozônio para dosagens iniciais de ozônio menores

### 5.5.2 Taxas de consumo em oxidação em meio ácido com alta dosagem de ozônio.

Tabela 5. 4 Coeficientes de consumo de ozônio para remoção de cor em função de dosagem inicial de ozônio, em meio ácido com alta dosagem inicial de ozônio.

Ensaio	R <sup>2</sup> Kd	Kd (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Dose inicial (gO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Meio
L	0,850	-0,0030	1,42	ÁCIDO (Dosagem alta de O <sub>3</sub> )
I	0,968	-0,0029	1,46	
O	0,783	-0,0031	1,76	
D	0,984	-0,0025	2,75	

Observa-se na tabela 5.4 uma pequena variação do consumo de ozônio, para grandes dosagens de ozônio, porém, em um patamar de consumo duas vezes menor que a oxidação em meio ácido, baixa dosagem inicial. Esta diferença de patamar, se pode ser comprovada verificando-se os rendimentos de dissolução de ozônio entre os grupos de oxidação, variando de uma média de 30 % para altas dosagens e 84 % para baixas dosagens, conforme itens 5.3.2 e 5.3.3. Pode-se abstrair que em meio ácido e altas dosagens de ozônio, o composto oxidado preferencialmente, em rápida velocidade de reação é em grande parte o composto que apresenta absorvância à comprimentos de onda a 455 nm. A reação em meio ácido é de importância em meios ácidos e para solutos que reagem muito rápido com ozônio; exemplo disso são os compostos orgânicos não saturados, com grupos cromofóricos ou com grupos aminos (GLAZE; HOIGNÉ, 1987).

Possíveis outros compostos, por apresentarem uma taxa mais lenta de reação, não consomem da fase líquida a massa de ozônio dissolvida, fazendo com que esta seja saturada com ozônio, inviabilizando a dissolução da massa de ozônio aplicada, causando a passagem desta para o gás de exaustão, que reage nas provetas



de KI, resultando num baixo rendimento de consumo de ozônio aplicado e um baixo consumo líquido de ozônio para a remoção de cor.

### 5.5.3 Taxas de consumo em oxidação em meio ácido com baixa dosagem de ozônio

Tabela 5. 5 Coeficientes de consumo de ozônio para remoção de cor em função de dosagem inicial de ozônio, em meio ácido com baixa dosagem de ozônio.

Ensaio	Coef. Consumo de O <sub>3</sub>		Dose inicial (gO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Meio
	R <sup>2</sup> Kd	Kd (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )		
<b>N</b>	0,992	-0,0014	0,63	<b>ACIDO (Dosagem baixa de O<sub>3</sub>)</b>
<b>P</b>	0,994	-0,0014	1,07	

Observa-se na Tabela 5.5, que o coeficiente Kd é constante para a variação de dose inicial abaixo de 1,1 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, indicando o mesmo consumo de ozônio para ambas as situações.

Neste ambiente, provavelmente outros compostos de absorvâncias diferentes de 455 nm, também participam de reação consumindo ozônio, fato que é compatível com o resultado de rendimento de utilização de ozônio da ordem de 84 % de média (Item 5.3.1). Porém, devido a estes compostos apresentarem absorvância em outro comprimento de onda, sua oxidação não resulta em maior remoção de cor, comparando-se com a oxidação em meio ácido com alta dosagem inicial de ozônio.

### 5.5.4 Comparação dos grupos de oxidação em relação ao consumo de ozônio para a oxidação de compostos coloridos.

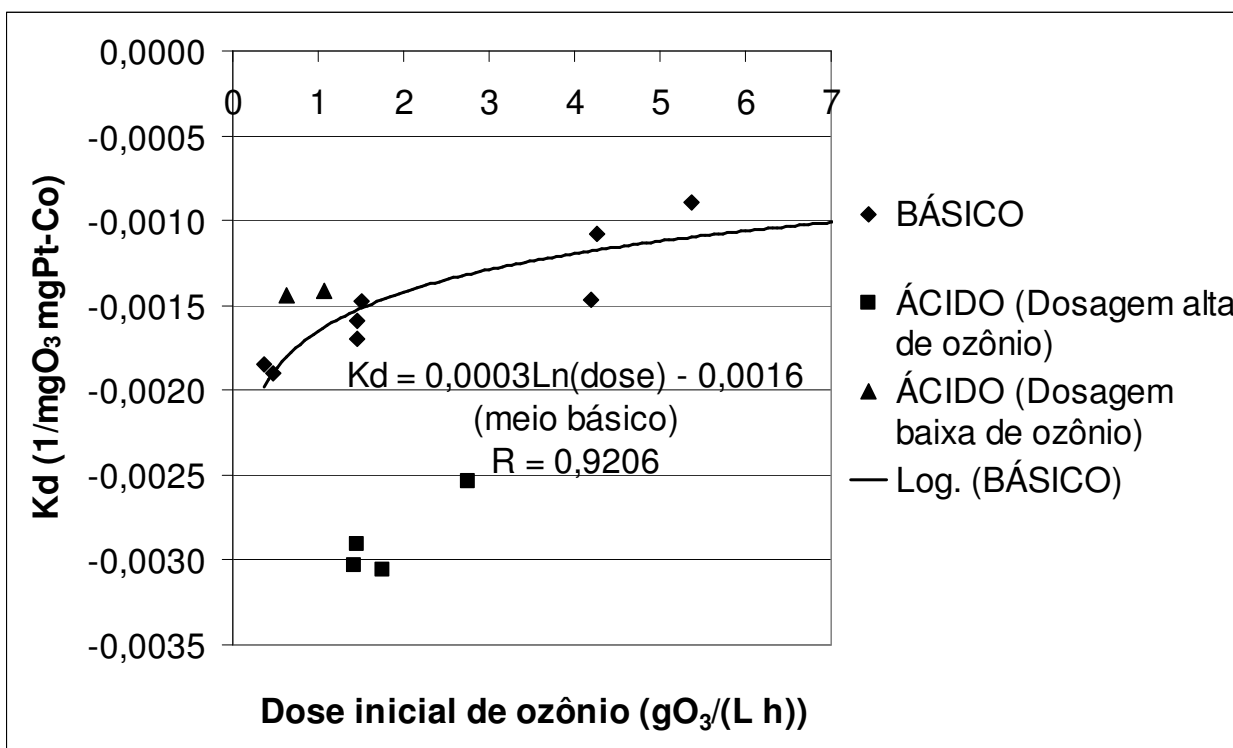


Figura 5. 38 Comparativo de coeficientes de consumo por dose inicial de ozônio, para os grupos de oxidação básicos, ácido com dosagem alta, ácido com dosagem baixa de ozônio.

Observando-se a Figura 5.38, nota-se que para a oxidação em meio básico existe uma tendência de ajuste logarítmico. O coeficiente de consumo (Kd) em relação à dosagem específica inicial de ozônio, pode ser verificado na Equação 5.4:

$$Kd = 0,0003.Ln (dose) - 0,0016 \tag{5.4}$$

Sendo:

$K_d$  = Coeficiente cinético de consumo de ozônio ( $\text{mgO}_3^{-1} \text{ mgPt-Co}^{-1}$ )

dose = Dose específica inicial de ozônio ( $\text{mgO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ )

Esta relação não apresenta um bom ajuste ( $R^2 = 0,85$ ), porém deixa claro que existe uma variação modulada do coeficiente de consumo quando ocorre oxidação em meio básico.

Já em meio ácido, o consumo de ozônio se apresenta em dois patamares, com coeficientes de consumo relativamente constantes, um para alta dose específica inicial de ozônio e outro para baixa dosagem de  $\text{O}_3$ , acentuadamente discretos entre si.

Conforme Baily (1978), o ozônio pode reagir diretamente e indiretamente, na forma indireta as seqüências acontecem sob condições neutra ou básica via radical hidroxila, de forma direta a oxidação ocorre em ambiente ácido por adição eletrofílica do ozônio para cadeias insaturadas de alcenos e compostos aromáticos.

Em ambiente ácido e temperatura normal, ozônio reage seletivamente com compostos orgânicos e moléculas eletrofílicas (GUROL, 1987).

Este tipo de oxidação ocorre mediante o uso de ozônio como oxidante, sendo que no consumo estequiométrico de ozônio em relação aos produtos formados, não se verificou tendência para variação de taxa de consumo para taxas de aplicação acima de  $1,2 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . A grande variação de taxa de consumo ocorre via diminuição de suprimento de ozônio para doses abaixo da citada. As possíveis reações de cinética mais lenta, de vários compostos presentes na amostra, passam a deplecionar a concentração de ozônio no meio aquoso para níveis abaixo da saturação, permitindo-se assim que haja a possibilidade de dissolução do ozônio e que este seja consumido na reação.

Conforme Pan et al (2000), os radicais hidroxila atacam regiões de alta densidade eletrônica e também adicionam a ligações insaturadas de compostos aromáticos e alcenos. Ataque de radicais hidroxila em compostos aromáticos produz

radicais hidrociclohexadienila; ataque de oxigênio a estes radicais proporcionam a formação de endoperoxialquila e radicais endoperoxila; os radicais endoperoxila se desenvolvem a endoperóxido. Adicionalmente, radicais hidroxila também abstraem átomos de hidrogênio da forma saturada da cadeia do hidrocarboneto, pelo qual sítios radicais são criados na cadeia de hidrocarboneto onde o oxigênio pode atacar. Isto resulta na formação de cadeias insaturadas e radicais hidroperoxilas.

A referência menciona a participação do oxigênio molecular nas reações de processo oxidativo avançado, na medida em que um composto orgânico atacado pelo radical hidroxila, tende a formar outros radicais orgânicos, estes susceptíveis ao ataque de oxigênio.

Como existe a participação do oxigênio na reação, é possível que em processos que utilizam ozônio como oxidante de forma indireta para o início de ataque pela formação do radical hidroxila, tenha sua dosagem controlada para induzir que primeiro seja formada uma quantidade de massa de radical hidroxila para as necessidades da reação e que seja possibilitado o ataque do oxigênio, conforme os mecanismos já comentados.

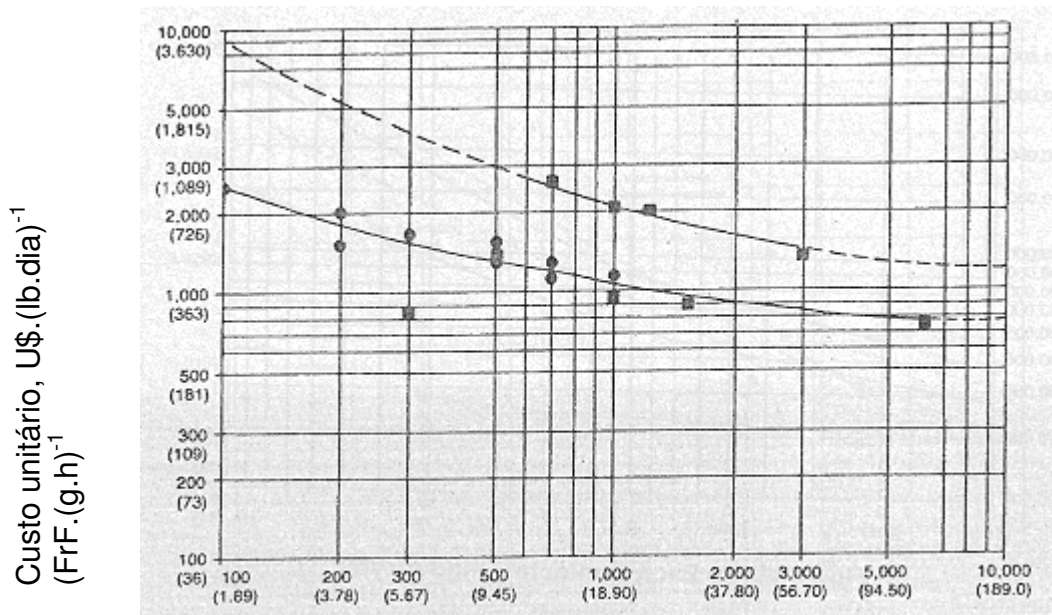
Neste trabalho, este fato aconteceu, o resultado foi uma redução da massa de ozônio utilizada na reação, porém com o prejuízo do aumento do período de reação.

Em princípio, a técnica de substituir consumo de ozônio por oxigênio parece vantajosa, na medida em que de uma maneira geral e no atual estado da arte, para a geração de 1 kg de ozônio, são consumidos 10 kg de oxigênio a 99,5 % de pureza e mais 10 kWh no processo corona, e para a produção de 1 kg de oxigênio é consumido 0,4 kWh, em plantas criogênicas com média de idade de 25 anos, conforme será avaliado nos item 5.6.

## 5.6 Análise econômica de opções de regime de trabalho

### 5.6.1 Determinação de custos

De forma resumida, pode-se avaliar os custos de construção de um sistema de geração de ozônio conforme a Figura 5.39 abaixo:



Taxa de produção de ozônio. Lb.dia<sup>-1</sup> (kg.h<sup>-1</sup>)

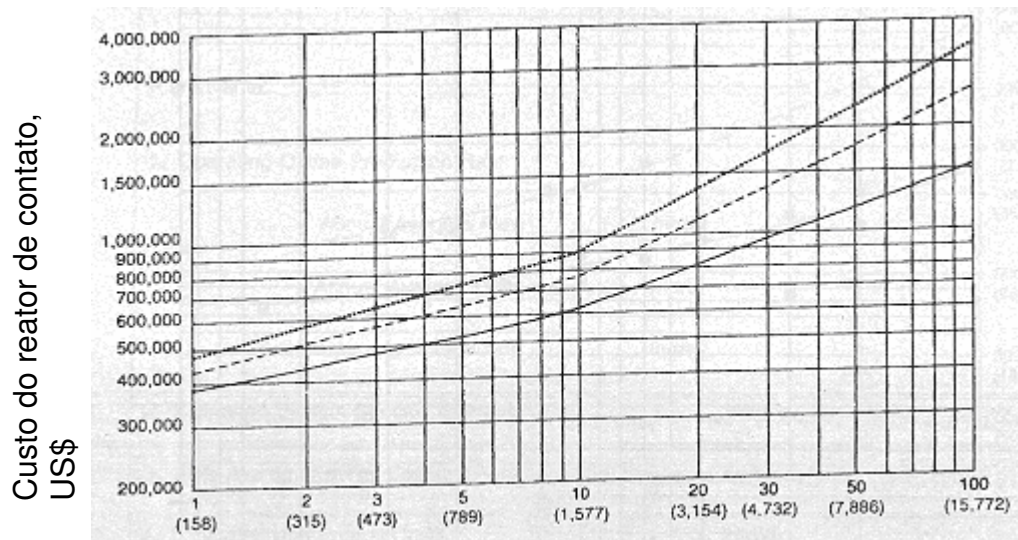
- Custo em U.S. dólares
- Custo em Francos franceses

Obs: Para produção de ozônio com ar seco, em concentração de 1,5 % em massa (19,5 gO<sub>3</sub> m<sup>-3</sup>)

Figura 5. 39 Custo estimado para geradores de ozônio, excluindo-se reator de contato.

Fonte: Adaptado de Langlais et al (1991)

Os custos para a construção de reator de contato podem ser obtidos na Figura 5.40.



Vazão para cada reator de contato, mgd ( $m^3 h^{-1}$ ).  
 Fonte: Adaptado de Langlais (1991)

Período de detenção teórico:  
 5 min —————  
 10 min - - - - -  
 15 min .....

Figura 5. 40 Custo estimado para reator de contato, assumindo dois reatores em paralelo, cada um tratando metade da vazão

Fonte: Adaptado de Langlais et al (1991)

Conforme Langlais, (1991), as estimativas de consumo de energia elétrica para dissolução de ozônio em reatores de contato, pode ser verificada na Tabela 5.6.

Tabela 5. 6 Consumo de energia elétrica para a dissolução de ozônio em reatores de contato

<b>Equipamento de dissolução</b>	<b>Consumo de EE. (Wh.gO<sub>3</sub><sup>-1</sup>)</b>
Difusor por bolhas	2 a 3
Ejetor estático	4 a 5
Turbinas	5 a 7

Fonte: Langlais et al (1991)

### 5.6.2 Análise de situações de máximo e mínimo consumo de ozônio para a remoção de cor apresentada neste trabalho

A equação 5.4 [ $K_{tc_b} = -0,0123 \cdot \ln(\text{dose}) - 0,0199$ ] e a 5.3 [ $K_d = 0,0003 \cdot \ln(\text{dose}) - 0,0016$ ], foram utilizadas para os cálculos da tabela 5.7 a seguir:

Tabela 5. 7 Coeficientes cinéticos calculados em função da dosagem específica de ozônio.

<b>Dose (O<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ktc (mgPt-Co<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Kd (mgO<sub>3</sub><sup>-1</sup>.mgPt-Co<sup>-1</sup>)</b>
0,4	-0,0086	-0,0019
5,4	-0,041	-0,0011
Taxa relativa (D=0,4/D=5,4)	0,21	1,7

Verificando-se a Tabela 5.7, pode-se avaliar, que para o mesmo resultado de redução de cor do efluente numa ozonização em meio básico, para uma dosagem específica de 0,4 gO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> em comparação a 5,4 gO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, necessita-se de um reator de contato aproximadamente cinco vezes maior e um consumo de ozônio 1,7 vez menor.

Supondo uma remoção de 80 % da cor inicial e considerando as reações de velocidade cinética e consumo cinético como de primeira ordem conforme identificado neste trabalho, para a dose específica de  $0,4 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  tem-se um consumo de ozônio de  $847 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e um período de oxidação de 187 min. Já para a dosagem específica de  $5,4 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  o consumo de ozônio é de  $1463 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$  e um período de oxidação de 39 min. Considerar que para a dose inicial de  $0,4 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , o rendimento médio de aproveitamento de ozônio é de 90 % e para  $5,4 \text{ gO}_3 \text{ L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , é de 65 %.

Considerando que a vazão de efluente a ser tratada é de  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , obtemos a seguinte tabela, considerando-se os custos já apresentados

Tabela 5. 8 Custos e consumo energético para a oxidação de cor de licor negro para 80% de redução de cor e vazão de  $150 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ .

		Gerador de ozônio		Reator de contato		Custo global	
Dose específica ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Consumo de $\text{O}_3$ ( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Investimento (US\$)	Energia elétrica (kWh)	Investimento (US\$)	Energia elétrica (kWh)	Investimento (US\$)	Energia elétrica (kWh)
0,4	132,8	5.577.048,00	2380	2.333.119,00	661	7.910.167,00	3041
5,4	337,7	1.4294.420,00	6079	905.105,00	1690	15.199.525	7769

Obs:

1-Utilizadas para cálculo as figuras 5.37 a 5.39 e a tabela 5.6

2- Utilizada a relação de preço dependente de escala, conforme:

Preço final = (escala)<sup>0,6</sup> . preço inicial.

Analisando-se a Tabela 5,8, utilizando-se dos mecanismos do POA estudado, pode-se obter uma redução de investimento inicial de 40,0 % (US\$ 7.289.358,00) e uma economia de energia elétrica de 60,9 % (4728 kWh).



## 6. CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

1) O método de ensaio e o tratamento de dados apresentados têm a capacidade de fornecer parâmetros e conclusões para as bases de um projeto de oxidação com ozônio, técnico e economicamente otimizado,

2) A oxidação dos compostos coloridos em um licor negro advindo de celulose de linter pode ser tratada como uma reação de taxa de primeira ordem.

3) A oxidação de compostos coloridos no licor negro de celulose de linter com ozônio em meio básico ou ácido, apresenta sensível diferença de comportamento com relação à mecanismos de oxidação, refletindo em diferentes seletividade e velocidade de reação.

4) A dosagem inicial específica de ozônio [(massa de  $O_3$ ) (volume de oxidado)<sup>-1</sup>. (tempo)<sup>-1</sup>] tem grande influência nas características do tipo de reação que ocorre e no consumo específico de ozônio na oxidação.

5) Conforme recomendações de Dense e Reeve (1996) , a oxidação de lignina com ozônio, deve ser processada em meio ácido., talvez devido à possibilidade de produção do íon ozônio  $O_3^-$  (BUXTON, 1988). Porém, esta recomendação leva em conta um possível melhor rendimento em cinética de reação. Neste estudo, com a variação do tipo de reação de oxidação com ozônio (reação simples ou processo

oxidativo avançado), pode-se obter reduções de aproximadamente 40 % no investimento inicial e 60 % no consumo de energia elétrica, utilizando-se a reação em meio básico.

6) A oxidação do ozônio em meio básico com alguns compostos orgânicos pode viabilizar a utilização do oxigênio molecular na reação, na medida em que o radical hidroxila combina-se com estes compostos, formando outros radicais orgânicos susceptíveis ao ataque do oxigênio. O efeito deste mecanismo é a diminuição do consumo de ozônio propriamente dito.

7) A oxidação em meio ácido com ozônio ocorreu em dois patamares de comportamento, sendo que para uma dosagem específica de ozônio considerada alta, o ozônio foi primordialmente consumido nas substâncias coloridas de absorbância a 455 nm. O resto do ozônio não consumido tendeu a deixar o reator de contato, resultando numa baixa eficiência de aproveitamento de ozônio. Já em dosagens consideradas baixas, o mecanismo de oxidação ocorreu gerando um consumo de ozônio não detectado em oxidação de substâncias coloridas, causando um alto rendimento de aproveitamento de ozônio, porém, não resultando em remoção de cor de compostos de absorbância 455 nm.

8) Na análise dos resultados de DQO, não se detectou tendência de redução deste parâmetro. Isto ocorreu possivelmente porque a DQO do efluente ensaiado é de grande magnitude (mais de 10000 mg/L) e as doses de ozônio aplicadas provavelmente causaram efeito abaixo do limite de precisão confiável da análise, devido ao fato de que, conforme Månsson e Oster (1998), o ozônio reage com anéis aromáticos na lignina para a formação de derivados de ácidos mucônicos e outros compostos contendo grupos ácidos carboxílicos, (Figura 3.15), causando pouca mudança em matéria passível de oxidação.

9) Recomenda-se para trabalhos futuros a identificação das principais substâncias oxidáveis e o acompanhamento de suas concentrações em cada oxidação,

para que seja possível a obtenção mais parâmetros que auxiliem na identificação de uma maneira de seletividade com o composto alvo, buscando maior eficiência e economia do processo.

10) Recomenda-se estudar o projeto de reator de contato para ozonização em meio básico, que permita o aproveitamento de gases de exaustão, principalmente se estes gases forem provenientes de ozônio gerado a partir de oxigênio de alta pureza, objetivando a economia de insumos e energia elétrica. Por razões econômicas o oxigênio disponível no gás de descarga precisa de alguma forma ser reaproveitado ou ser seco e reciclado para o gerador (WHITE, 1999).

11) Recomenda-se estudar o projeto de reator de contato para ozonização simples em meio ácido, que possa aproveitar o gás de exaustão que ainda contenha grande concentração de ozônio, por uma possível seletividade de reação de composto alvo e reutilização de ozônio não reagido.

12) Em próximos ensaios adotar a oxidação com dosagem de traços de metais de transição, pois conforme Gratzl (1987). A decomposição de lignina por ozônio é também iniciada por quantidades de traços de metais de transição, especialmente cobalto e ferro.

## **7.ANEXOS**

Tabela 5. 9 Dados experimentais e cálculos, ensaio A.

## FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 8/12/2006

Ensaio A

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	max					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	5,37					
Potencial hidroeônico	Natural					
pH	10,4					
Temperatura °C	20,8					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	3222,72					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,4		10,4		
	Volume (mL)	600		600	450	300
	Período (min)	10		10	10	10
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	223,8		35,6	85,4	107,8
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	537,12		81,8	205,0	258,7
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			455,3	332,2	278,4
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			758,9	738,1	928,0
	Rend. Reat. %			84,8%	61,8%	51,8%
Cor	Abs		432	207	191	247
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		43200	20700	9550	6175
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	43200	9192	0,0	0,0	0,0
600	10	20700	9192	758,9	758,9	758,9
450	20	9550	7377	738,1	1497,0	1122,8
300	30	6175		928,0	2425,0	1212,5
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	43200	0,00000	
	0,847706285	758,9	-0,73571	22384,99372	-0,65745	
	1,466115579	1881,6	-1,50930	16332,18703	-0,97270	
	1,984435508	2335,3	-1,94533	15110,38501	-1,05046	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt (mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,97	-0,00087	0,99	-0,06610	0,88	-0,03467	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no períodoS.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anterioresO<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigidaS.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 10 Dados experimentais e cálculos, ensaio B.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 12/12/2006  
Ensaio B

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	4,27					
Potencial hidroeônico	Natural					
pH	10,4					
Temperatura °C	20,3					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	2563,2					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,4		10,4		
	Volume (mL)	600		600	500	400
	Período (min)	10		10	10	10
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	178		18,1	34,0	49,5
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	427,2		43,4	81,6	118,8
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			383,8	345,6	308,4
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			639,6	691,2	771,0
	Rend. Reat. %			89,8%	80,9%	72,2%
Cor	Abs		476	486	259	319
	Dil. Cor		100	50	50	25
	Cor (Pt-Co)		47600	24300	12950	7975
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L-1)	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	47600		0,0	0,0	0,0
600	10	24300	7257	639,6	639,6	639,6
500	20	12950	7861	691,2	1330,8	1109,0
400	30	7975	6047	771,0	2101,8	1401,2
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	47600	0,00000	
	10	639,6	-0,67236	26821,15334	-0,57364	
	20	1748,6	-1,30174	17605,25244	-0,99464	
	30	2510,2	-1,78652	13546,52596	-1,25670	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt (mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,99	-0,00090	0,99	-0,05989	0,97	-0,04191	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 11 Dados experimentais e cálculos, ensaio C.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 15\_12\_2006  
Ensaio C

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	1					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,36					
Potencial hidroeônico	Natural					
pH	10,9					
Temperatura °C	21,3					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sub>1</sub> )	430,56					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,9		10,9		
	Volume (mL)	1200		1100	990	930
	Período (min)	40		40	40	40
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	119,6		5,7	7,0	19,8
	O3 resid (mgO <sub>3</sub> )	287,04		13,7	16,8	47,5
	O3 transf (mgO <sub>3</sub> )			273,4	270,2	239,5
	O3 conc (mg.L <sup>-1</sup> )			248,5	273,0	257,5
	Rend. Reat. %			95,2%	94,1%	83,4%
Cor	Abs		461	319	342	431
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		46100	31900	17100	10775
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	46100	7015	0,0	0,0	0,0
1100	40	31900	5684	248,5	248,5	248,5
990	80	17100	7619	273,0	521,5	469,3
930	120	10775		257,5	779,0	658,6
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	46100	0,00000	
	40	248,5	-0,36821	29102,15815	-0,46000	
	80	717,8	-0,99173	19337,80537	-0,86875	
	120	1128,0	-1,45358	13621,61309	-1,21916	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,99	-0,00185	0,99	-0,01246	1,00	-0,01017	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 12 Dados experimentais e cálculos, ensaio D.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 02\_01\_2006  
Ensaio D

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	2,75					
Potencial hidroeônico	Ácido					
pH	5,9					
Temperatura °C	20,5					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1925,28					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	5,9		5,9		
	Volume (mL)	700		700	600	500
	Período (min)	10		10	10	10
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	133,7		54,0	92,5	95,1
	O3 resid (mgO <sub>3</sub> )	320,88		129,6	222,0	228,2
	O3 transf (mgO <sub>3</sub> )			191,3	98,9	92,6
	O3 conc (mg.L <sup>-1</sup> )			273,3	164,8	185,3
	Rend. Reat. %			59,6%	30,8%	28,9%
Cor	Abs		401	235	265	307
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		40100	23500	13250	7675
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L-1)	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	40100	7498	0,0	0,0	0,0
	700	23500	7982	273,3	273,3	273,3
	600	13250	6168	164,8	438,1	375,5
	500	7675	5926	185,3	623,3	445,2
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	40100	0,00000	
	10	273,3	-0,53438	20050,1549	-0,69314	
	20	648,7	-1,10738	15470,67534	-0,95243	
	30	820,7	-1,65341	12961,53334	-1,12939	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,98	-0,00254	1,00	-0,05533	0,90	-0,03647	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido



Tabela 5. 13 Dados experimentais e cálculos, ensaio E.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 04.01.2006  
Ensaio E

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )		1,0				
Potência gerador (pontos)		3				
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )		4,20				
Potencial hidrogeônico		Natural				
pH		10,8				
Temperatura °C		20,1				
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sub>1</sub> )		2522,88				
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,8		10,8		
	Volume (mL)	600		600	500	400
	Período (min)	10		10	10	10
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	175,2		37,3	55,4	65,5
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	420,48		89,5	133,0	157,2
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			331,0	287,5	263,3
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			551,6	575,0	658,2
	Rend. Reat. %			78,7%	68,4%	62,6%
Cor	Abs		408	190	206	280
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		40800	19000	10300	7000
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L-1)	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L-1)
	0	40800		0,0	0,0	0,0
600	10	19000	9675	551,6	551,6	551,6
500	20	10300	7136	575,0	1126,6	938,9
400	30	7000	6410	658,2	1784,8	1189,9
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	40800	0,00000	
	10	551,6	-0,76424	22542,92615	-0,59326	
	20	1490,5	-1,37654	14863,45501	-1,00978	
	30	2128,8	-1,76277	11346,61575	-1,27976	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,97	-0,00108	0,98	-0,05901	0,97	-0,04256	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc = Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

## Dados experimentais e cálculos, ensaio F.

### FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 07\_01\_2006  
Ensaio F

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	1					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,16					
Potencial hidroeônico	Natural					
pH	10,4					
Temperatura °C	20,7					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h.)	696,6					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,4		10,4		
	Volume (mL)	600		565	430	330
	Período (min)	40		40	40	40
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	193,5		20,4	75,1	81,9
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	464,4		49,0	180,2	196,6
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			415,4	284,2	267,8
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			735,3	660,8	811,6
	Rend. Reat. %			89,5%	61,2%	57,7%
Cor	Abs		416	348	367	338
	Dil. Cor		100	50	25	25
	Cor (Pt-Co)		41600	17400	9175	8450
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L-1)	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	41600		0,0	0,0	0,0
565	40	17400	7498	735,3	735,3	735,3
430	80	9175	7377	660,8	1396,1	1062,5
330	120	8450	6289	811,6	2207,8	1289,5
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	41600	0,00000	
	40	735,3	-0,87163	22242,69998	-0,62609	
	80	1797,8	-1,51162	16833,45241	-0,90473	
	120	2352,0	-1,59393	13875,49444	-1,09798	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,88	-0,00085	0,90	-0,01355	0,93	-0,00893	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 14 Dados experimentais e cálculos, ensaio G.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 09\_01\_06  
Ensaio G

Ajustes							
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )		1,0					
Potência gerador (pontos)		1					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )		0,48					
Potencial hidroeônico		Natural					
pH		10,6					
Temperatura °C		20,5					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sub>1</sub> )		580,8					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3	Amostra4
Geral	pH	10,6		10,6			
	Volume (mL)	1200		1155	980	895	870
	Período (min)	15		15	15	15	15
	Titulação (mL)	60,5		7,3	5,9	6,0	6,5
O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	145,2		17,5	14,2	14,4	15,6
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			127,7	131,0	130,8	129,6
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			110,5	133,7	146,1	149,0
	rend. Reat. %			87,9%	90,2%	90,1%	89,3%
Cor	Abs		456	358	332	248	273
	Dil. Cor		100	100	100	100	50
	Cor (Pt-Co)		45600	35800	33200	24800	13650
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	45600		0,0	0,0	0,0	0,0
1155	15	35800		110,5	110,5	110,5	110,5
980	30	33200		133,7	244,3	207,3	317,8
895	45	24800		146,1	390,4	302,5	509,8
870	60	13650		149,0	539,4	406,3	708,8
800	75	11575		158,1	697,5	483,1	889,4
780	90	9475		158,2	855,6	577,8	1060,9

Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido	
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc
0,97	-0,00190	0,96	-0,01872	1,00	-0,01211

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc = Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 15 Dados experimentais e cálculos, ensaio H.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 10/01/06-A  
Ensaio H

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,50					
Potencial hidroeônico	Natural					
pH	10,6					
Temperatura °C	21					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1796,16					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,6		10,6		
	Volume (mL)	1200		1190	1130	1080
	Período (min)	15		15	15	15
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	187,1		31,9	35,5	104,2
	O3 resid (mgO <sub>3</sub> )	449,04		76,6	85,2	250,1
	O3 transf (mgO <sub>3</sub> )			372,5	363,8	199,0
	O3 conc (mg.L <sup>-1</sup> )			313,0	322,0	184,2
	Rend. Reat. %			83,0%	81,0%	44,3%
Cor	Abs		423	264	368	476
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		42300	26400	18400	11900
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O3 reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	42300		0,0	0,0	0,0
1190	15	26400		313,0	313,0	313,0
1130	30	18400	8950	322,0	635,0	603,0
1080	45	11900		184,2	819,2	743,5
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	42300	0,00000	
	15	313,0	-0,47142	26758,28529	-0,45794	
	30	916,0	-0,83244	17507,2166	-0,88217	
	45	1346,5	-1,26825	14253,99812	-1,08775	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,98	-0,00146	1,00	-0,02777	0,97	-0,02458	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 16 Dados experimentais e cálculos, ensaio I.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 10/01/06-B  
Ensaio I

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,46					
Potencial hidroeônico	Ácido					
pH	5,5					
Temperatura °C	20,5					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1752					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	5,5		5,5		
	Volume (mL)	1200		1200	1150	1100
	Periodo (min)	15		15	15	15
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	182,5		81,5	143,1	149,0
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	438		195,6	343,4	357,6
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			242,4	94,6	80,4
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			202,0	82,2	73,1
	Rend. Reat. %			55,3%	21,6%	18,4%
Cor	Abs		369	236	321	484
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		36900	23600	16050	12100
Volume (mL)	Periodo (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L-1)	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	36900	7498	0,0	0,0	0,0
1200	15	23600		202,0	202,0	202,0
1150	30	16050		82,2	284,2	272,4
1100	45	12100		73,1	357,3	327,5
	Periodo (min)	?O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L-1)	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	36900	0,00000	
	15	202,0	-0,44696	20500,00522	-0,58779	
	30	474,4	-0,83250	16703,55121	-0,79259	
	45	599,9	-1,11501	14226,73483	-0,95309	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,97	-0,00291	0,99	-0,02487	0,90	-0,02043	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 17 Dados experimentais e cálculos, ensaio J.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 10/01/06-C  
Ensaio J

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,46					
Potencial hidroeônico	Básico					
pH	11,7					
Temperatura °C	21,1					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1752					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	11,7		11,7		
	Volume (mL)	1200		1165	1080	1030
	Período (min)	15		15	15	15
	Titulação (mL)	182,5		15,9	15,8	65,5
O <sub>3</sub>	O3 resid (mgO <sub>2</sub> )	438		38,2	37,9	157,2
	O3 transf (mgO <sub>3</sub> )			399,8	400,1	280,8
	O3 conc (mg.L <sup>-1</sup> )			343,2	370,4	272,6
	Rend. Reat. %			91,3%	91,3%	64,1%
Cor	Abs		399	249	270	374
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		39900	24900	13500	9350
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DGO (mg.L <sup>-1</sup> )	O3 reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O3 reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O3 r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L-1)
	0	39900		0,0	0,0	0,0
1165	15	24900	8950	343,2	343,2	343,2
1080	30	13500	6531	370,4	713,7	661,6
1030	45	9350	8829	272,6	986,3	872,0
	Período (min)	S.O3 r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	39900	0,00000	
	15	343,2	-0,47151	24016,47079	-0,50764	
	30	1004,8	-1,08369	14996,79603	-0,97854	
	45	1533,6	-1,45100	10986,15627	-1,28974	
Consumo de O3		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
1,00	-0,00148	0,99	-0,03310	0,99	-0,02893	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 18 Dados experimentais e cálculos, ensaio K

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 10/01/06-C  
Ensaio K

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,33					
Potencial hidrogeônico	Natural					
pH	10,4					
Temperatura °C	20,3					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1590,72					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,4		10,4		
	Volume (mL)	1200		1180	1110	1060
	Período (min)	15		15	15	15
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	165,7		40,9	56,6	110,4
	O3 resid (mgO <sub>3</sub> )	397,68		98,2	135,8	265,0
	O3 transf (mgO <sub>3</sub> )			299,5	261,8	132,7
	O3 conc (mg.L <sup>-1</sup> )			253,8	235,9	125,2
	Rend. Reat. %			75,3%	65,8%	33,4%
Cor	Abs		400	305	390	272
	Dil. Cor		100	100	50	50
	Cor (Pt-Co)		40000	30500	19500	13600
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L-1)	O3 reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L-1)
	0	40000		0,0	0,0	0,0
1180	15	30500	8950	253,8	253,8	253,8
1110	30	19500	6531	235,9	489,7	460,7
1060	45	13600	8829	125,2	614,9	552,4
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	40000	0,00000	
	15	253,8	-0,27115	26726,07878	-0,40324	
	30	714,5	-0,71846	19241,11215	-0,73183	
	45	1013,1	-1,07881	16632,11512	-0,87754	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd (mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,96	-0,00159	0,99	-0,02456	0,96	-0,01974	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 19 Dados experimentais e cálculos, ensaio L

Data 13/1/2006-A  
Ensaio L

Ajustes							
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0						
Potência gerador (pontos)	3						
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,42						
Potencial hidrogênio	Ácido						
pH	5,5						
Temperatura °C	20,8						
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1704						
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3	
Geral	pH	5,5		5,5			
	Volume (mL)	1200		1200	1197,5	1192,5	
	Período (min)	15		15	15	15	
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	177,5		73,9	118,0	174,0	
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	426		177,4	283,2	417,6	
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			248,6	142,8	8,4	
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			207,2	119,2	7,0	
	Rend. Reat. %			58,4%	33,5%	2,0%	
Cor	Abs		416	277	357	460	
	Dil. Cor		100	100	50	25	
	Cor (Pt-Co)		41600	27700	17850	11500	
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	
	0	41600	7015	0,0	0,0	0,0	
1200	15	27700	8224	207,2	207,2	207,2	
1197,5	30	17850	6410	119,2	326,4	325,8	
1192,5	45	11500	6531	7,0	333,5	331,4	
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L-1)	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	1/[C]	
	0	0,0	0,00000	41600	0,00000	2,40385E-05	
	15	207,2	-0,40667	22216,91597	-0,62725	3,61011E-05	
	30	533,0	-0,84610	15516,71763	-0,98618	5,60224E-05	
	45	657,2	-1,28575	15254,04816	-1,00326	8,69565E-05	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		Coef consumo de segunda ordem	
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	R <sup>2</sup> K2d	K2d(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )
0,85	-0,00303	1,00	-0,02864	0,86	-0,02246	0,698935722	1,4759E-07

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc = Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido



Tabela 5. 20 Dados experimentais e cálculos, ensaio M

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 13/1/2006-B  
Ensaio M

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	3					
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,46					
Potencial hidroeônico	Natural					
pH	10,5					
Temperatura °C	20,7					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sub>1</sub> )	1756,8					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	10,5		10,5		
	Volume (mL)	1200		1200	1197,5	1192,5
	Período (min)	15		15	15	15
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	183		32,0	32,3	93,6
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	439,2		76,8	77,5	224,6
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			362,4	361,7	214,6
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			302,0	302,0	179,9
	Rend. Reat. %			82,5%	82,3%	48,9%
Cor	Abs		420	270	307	428
	Dil. Cor		100	100	50	25
	Cor (Pt-Co)		42000	27000	15350	10700
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	42000		0,0	0,0	0,0
1200	15	27000		302,0	302,0	302,0
1197,5	30	15350		302,0	604,0	602,8
1192,5	45	10700		179,9	784,0	779,1
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	42000	0,00000	
	15	302,0	-0,44183	25182,5134	-0,51152	
	30	904,8	-1,00655	15130,49122	-1,02096	
	45	1381,8	-1,36743	11224,82739	-1,31954	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc	Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc
1,00	-0,00169	0,99	-0,03111	0,99	-0,02979	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc = Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 21 Dados experimentais e cálculos, ensaio N

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 15/1/2006  
Ensaio N

Ajustes							
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0						
Potência gerador (pontos)	1						
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,02						
Potencial hidroeônico	Acido						
pH	5,4						
Temperatura °C	20,3						
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	755,28						
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3	Amostra4
Geral	pH	5,4		5,4			
	Volume (mL)	1200		1160	1157,5	1152,5	1147,5
	Período (min)	20		20	20	20	20
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	104,9		10,0	11,0	15,2	28,5
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	251,76		24,0	26,4	36,5	68,4
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			227,8	225,4	215,3	183,4
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			196,3	194,7	186,8	159,8
	Reat. Reat. %			90,5%	89,5%	85,5%	72,8%
Cor	Abs		420	299	472	354	306
	Dil. Cor		100	100	50	50	50
	Cor (Pt-Co)		42000	29900	23600	17700	15300
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	42000	7015	0,0	0,0	0,0	0,0
1160	20	29900	5684	196,3	196,3	196,3	196,3
1157,5	40	23600	7619	194,7	391,0	390,2	586,5
1152,5	60	17700		186,8	577,8	574,1	964,3
1147,5	80	15300		159,8	737,6	729,7	1303,8
	Período (min)	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.			
	0	0,00000	42000	0,00000			
	20	-0,33981	31677,69989	-0,28206			
	40	-0,57642	23977,99005	-0,56053			
	60	-0,86410	18411,14411	-0,82471			
	80	-1,00982	14723,75411	-1,04821			
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido			
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc		
0,99	-0,00144	0,98	-0,01272	1,00	-0,01320		

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc = Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 22 Dados experimentais e cálculos, ensaio O.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 16/12/2006  
Ensaio O

Ajustes							
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0						
Potência gerador (pontos)	3						
Dose aplicada (gO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,76						
Potencial hidrogênico	Acido						
pH	5,5						
Temperatura °C	21						
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	1756,8						
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3	Amostra4
Geral	pH	5,5		5,5			
	Volume (mL)	1000		997,5	995	990	985
	Período (min)	15		15	15	15	15
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	183		85,0	142,0	176,3	180,0
	O <sub>3</sub> resid (mgO <sub>3</sub> )	439,2		204,0	340,8	423,1	432,0
	O <sub>3</sub> transf (mgO <sub>3</sub> )			235,2	98,4	16,1	7,2
	O <sub>3</sub> conc (mg.L <sup>-1</sup> )			235,8	98,9	16,2	7,3
	Rend. Reat. %			53,6%	22,4%	3,7%	1,6%
Cor	Abs		419	302	379	235	425
	Dil. Cor		100	100	50	50	25
	Cor (Pt-Co)		41900	30200	18950	11750	10625
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	41900	7982	0,0	0,0	0,0	0,0
997,5	15	30200	8466	235,8	235,8	235,8	235,8
995	30	18950		98,9	334,7	333,8	569,6
990	45	11750		16,2	350,9	348,3	682,1
985	60	10625		7,3	358,2	353,7	702,0
	Período (min)	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.			
	0	0,00000	41900	0,00000			
	15	-0,32744	20386,30092	-0,72042			
	30	-0,79348	15108,64958	-1,02002			
	45	-1,27143	14456,43629	-1,06415			
	60	-1,37208	14217,31308	-1,08083			
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido			
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt.Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt.Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt.Co <sup>-1</sup> )	Ktc		
0,78	-0,00306	0,97	-0,02459	0,75	-0,01670		

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc = Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

Tabela 5. 23 Dados experimentais e cálculos, ensaio P.

FOLHA DE DADOS DE ANÁLISES

Data 16/1/2006-B  
Folha P

Ajustes						
Vazão de gás (L.min <sup>-1</sup> )	1,0					
Potência gerador (pontos)	1					
Dose aplicada (gO <sup>3</sup> .L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	1,07					
Potencial hidroeônico	Ácido					
pH	5,5					
Temperatura °C	20					
Geração ozônio (mgO <sub>3</sub> .h <sup>-1</sup> )	745,92					
Fonte	Denominação	Branco	Bruto	Amostra 1	Amostra 2	Amostra3
Geral	pH	5,5		5,5		
	Volume (mL)	700		700	697,5	692,5
	Período (min)	15		15	15	15
O <sub>3</sub>	Titulação (mL)	77,7		10,6	8,1	21,3
	O3 resid (mgO <sub>3</sub> )	186,48		25,4	19,4	51,1
	O3 transf (mgO <sub>3</sub> )			161,0	167,0	135,4
	O3 conc (mg.L <sup>-1</sup> )			230,1	239,5	195,5
	Rend. Reat. %			86,4%	89,6%	72,6%
Cor	Abs		408	279	209	327
	Dil. Cor		100	100	100	50
	Cor (Pt-Co)		40800	27900	20900	16350
Volume (mL)	Período (min)	Cor (Pt-Co)	DGO (mg.L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> reag. (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	S.O <sub>3</sub> reag (mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	O <sub>3</sub> r. corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )
	0	40800	8950	0,0	0,0	0,0
	700	15	27900	8950	230,1	230,1
	697,5	30	20900	7982	239,5	469,5
	692,5	45	16350		195,5	665,0
					665,0	657,9
	Período (min)	S.O <sub>3</sub> r.corr.(mgO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	ln[C/C <sub>0</sub> ]	Cor corr. (Pt-Co)	ln[C/C <sub>0</sub> ]corr.	
	0	0,0	0,00000	40800	0,00000	
	15	230,1	-0,38006	29491,62453	-0,32458	
	30	697,9	-0,66893	21085,73506	-0,66009	
	45	1125,7	-0,91445	16127,25592	-0,92817	
Consumo de O <sub>3</sub>		Coef. Cinético		Coef.cinético corrigido		
R <sup>2</sup> Kd	Kd(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Kt	Kt(mgPt-Co <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup> Ktc(mgO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> .mgPt-Co <sup>-1</sup> )	Ktc	
0,99	-0,00141	0,99	-0,02021	1,00	-0,02080	

Obs:

O<sub>3</sub> reag. = Massa de ozônio consumida no período

S.O<sub>3</sub> reag = Massa de ozônio reagida na somatória do período com os períodos anteriores

O<sub>3</sub> r. corr. = Massa de ozônio reagida corrigida

S.O<sub>3</sub> r.corr.= Massa de ozônio corrigida reagida na somatória do período com os períodos anteriores

Cor corr. = Cor corrigida

R<sup>2</sup>Kd = Coeficiente de correlação para taxa de consumo na reação

Kd = Coeficiente de consumo de ozônio na reação

R<sup>2</sup>Kt = Coeficiente de correlação para a taxa de reação

Kt = Coeficiente de velocidade de reação

R<sup>2</sup>Ktc - Coeficiente de correlação para a velocidade de reação corrigida

Ktc = Coeficiente de velocidade de reação corrigido

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINSON, R., CARTER, W.P.L., **Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions**, Chem. Rev. 1984, p.437-470

BAILY, P.S., Organic Chemistry - a series of monographs, Vol. 39-I, Ozonation In: **Organic Chemistry**, London: Academic Press, ISBN 6-12-073101-0, 1978, p.111-113

BALOUSEK., Papperstdn, In: DENCE, CARLTON, W., REEVE, D.W., Pulp **Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0, 1996, p.115-155.

BLUM, L., KRAFT PULP PRODUCTION, **The Production of Bleached Kraft Pulp**, Environmental Defence Fund, <http://www.rfu.org/KraftPulp.htm>, 1996.

BOUQUET-SOMRANI, C., FINIELS, A., GRAFFIN, P., OLIVÉ, J.-L., Photocatalytic degradation of hydroxylated biphenyl compounds, In: Hoeben, W. F. **Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water** Technische Universiteit Eindhoven, 2000.

BRACELPA. **Associação Brasileira de Celulose e Papel**. Disponível em <http://www.bracelpa.org.br> . Acesso em 10 dez. 2005.

BRATSCH, S.G, **Standard electrode potentials and temperature coefficients at**

**298.15 K.**, J. Phys. Chem., 1989, chap. 18, vol. 1, p.1-21

BROLIN, A., GIERER, J., HOIGNE, J. Environ. Sci. Technol., In: DANCE, C. W., REEVE, D.W., **Pulp Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0, 1996, p.115-155,.

BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P., ROSS, A.B., **Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution**, J. Phys. Chem. Ref., 1988, chap. 17, vol 2, p.513-531

CHIRAT, C., LACHENAL, D., COSTE, C., ZUMBRUNN, J.P., **Effect of ozone on cellulose and pulp**, International symposium on wood and pulping chemistry proceedings, CTAPI, Beijing, 1993, p. 368

DEVLIN, H.R., HARRIS, I.J., **Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen**, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984, chap. 23, p.387-392

DOMÈNECH, X., JARDIM W. F., e MARTA I. Litter, **Cyted, Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea**. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes, 2001, p.7-34.

EATON. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. AWWA-APHA-WEF, 20 ed. 2000.

ECKERT, R.C., e SINGH, R.P., In: **Chemistry of Delignification with oxygen, Ozone, and Peroxides**, Uni, Tokyo, 1980, p.229-256

ERIKSSON, T., e GIERER, J., **J. Wood Chem. Technol.**, 1985, vol. 5 chap. 1, 53p.

ERIKSSON, T., e GIERER, J., Ozonation of Veratrylglycerol-Guaiacyl Ether: The Role of Hydroxyl Radicals, Tappi **International Symposium of Wood and Pulping Chemistry Proceedings**, TAPPI PRESS, Atlanta. , 1989, vol. 1, 59p.

GEO., WHITE, C., **Handbook of chlorination and alternative disinfectants, Fourth Edition**, ISBN 0-471-29207-9, 1996, p1203-1261.

GETOFF, N., Radiation and photoinduced degradation of pollutants in water, a comparative study, In: Hoeben, W. F. **Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water** Technische Universiteit Eindhoven, 2000.

GIERER, J., Wood Sci. Technol. 20:1, In: DENCE, CARLTON W., REEVE D.W., **Pulp Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0, 1996, p.115-155.

GLAZE, W.H., KANG, J.W. CHAPIN, D.H., **Ozone Sci. & Technol.**, 1987, chap. 9, p.335-352 ,.

GOPALAN, S., SAVAGE, P.E., Reaction mechanism for phenol oxidation supercritical water, In: Hoeben, W. F. **Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water** Technische Universiteit Eindhoven, 2000.

GRATZL, J., Papier, In: DENCE, CARLTON W., REEVE, D.W., **Pulp Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0, 1996, p.115-155.

GRATZL, J., Papier, In: DENCE, CARLTON, W., REEVE, D.W., **Pulp Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0, 1996, p.115-155.

HAUGLAND, R.P., **Handbook of fluorescence probes**, Eugene (OR): Molecular Probes, ISBN 0-9652240-1-5, 1996, p.484-493

HELMY, RAFIE, GHALY, **Bioremediation post photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment**, (European Conference on Desalination and Environment: Fresh Water for All, Malta, 2003.

HOFFMANN, M.R., HUA, I., HÖCHEMER, R., **Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water**, *Ultrason. Sonochem.* 1996, chap.3, p.163-172

HOIGNÉ, J.,H. , BADER, The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation  
Hunter, R.W., Riccio, F.A. Why CEOS don't want to hear about nonwoods—or should they? In: **TAPPI Proceedings, NA. Nonwood Fiber Symposium**, Atlanta, GA, USA, 1998. p. 1–11.

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., **Encyclopedia of chemical technology**, London: Wiley-Interscience, ISBN 0-471-52682-7, *Hydrogen peroxide*, 1995, vol. 13, p.961-995

KIRK, R.E., OTHMER, D.F., **Encyclopedia of chemical technology**, London: Wiley-Interscience, ISBN 0-471-52686-X, *Ozone*, 1996, vol. 17, p.953-994

LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A.,BRINK, D.R., **Ozone in water treatment: application an engineering**, AWWA Research Fundation, ISBN 0-87371-474-1, 1991, p 491-542.

LEVENSPIEL, O., **Chemical Reaction Engineering**, John Wiley & Sons Inc. EUA, 1999, p.31-66.

LIDE, D.R., *Handbook of Chemistry and Physics* 1999 79th edn., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., ISBN 0-8493-9720-0, **Solubility of selected gases in water**, chap.8, p.86-89

LIDE, D.R., **Handbook of Chemistry and Physics** 1999, 79th edn., Cleveland (OH):



Chemical Rubber Co., ISBN 0-8493-9720-0, Strengths of chemical bonds, chap.9, p.51-73

LINK., COOPER, W.J., NICKELSEN, M.G., KURUCZ, C.N., WAITE, T.D.,  
**Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation – A large scale study**, Appl. Radiat. Isot. 1995, chap.46, vol.12, p.1307-1316

MADAKADZE, I.C., RADIOTIS, T., LI, J., GOEL, K., SMITH, D.L., **Kraft pulping characteristics and pulp properties of warm season grasses**. Bioresour. Technol. , 1999, chap.69, p.75–85.

MAKINO, K., MOSSOBA, M., RIESZ, P., **Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms**, J. Phys. Chem. 1983, chap.87, p.1369-1377

MÅNSSON, P. , OSTER, R., **Nord. Pulp. Pap. Res. J.**, 1988, chap.3, vol 2, 75p.

MASUDA, S., AKUTSU, K., KURODA, M., AWATSU, Y., SHIBUYA, Y., A ceramic-based ozonizer using high-frequency discharge, In: Hoeben, W. F. **Pulsed corona-induced degradation of organic materials in water** Technische Universiteit Eindhoven, 2000.

MIKEBARHORSKI, Environmental Resources Management (ERM), **Color Reduction and Removal Seminar**, 1998.

MOELLER ,T., **Inorganic chemistry**, New York: Wiley, 1957, p.484-505.

MOHAMED, K., SARRA, B. A., SEMIA, C., ELIMAME, E.I., AMMAR, H., MOUHIEDDINE, E., Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO<sub>2</sub> system Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 154 (2003) 211–218,

Processes, In: **Aqueous Solutions, Water Res.** , 1977 chap.10, p.377-386.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., TANAKA, M., ITAYA, A.,  
**Heterogeneous  
photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder**, Bull. Chem. Soc. Jpn.  
1985, chap.58, p.2015-2022

PAN, X.-M., SCHUCHMANN, M.N., VON SONNTAG, C., Oxidation of benzene by the  
OH radical. A product an pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution,  
In: Hoeben, W. F. **Pulsed corona-induced degradation of organic materials in  
water** Technische Universiteit Eindhoven, 2000.

PATAI, S., *The Chemistry of Functional Groups: The Chemistry of the hydroxyl  
group, Part 1*, London: Interscience, ISBN 0-471-66939-3, 1971, p.138-139.

PATT, R., HAMMANN, M., KORDSACHIA, O., Holzforschung 45, GLAZE W.H., KANG,  
J.W. e CHAPIN, D.H., **Ozone Sci. & Technol.** ,1987, chap. 9, p.335-352.

PERRY, R.H., **Perry's Chemical engineers handbook**, New York, McGraw-Hill, ISBN  
0-07-049841-5, 1997, chap.2, 128p.

PIGNATELLO, J.J., **Environ. Sci. Technol.**, 1992, chap. 26, p.944-951,

ROOK, J.J., **Formation of haloforms during chlorination of natural waters**,  
Water Treat. Exam. 1974, chap.23, p.234-243.

SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J.R., CATER, S.R., **The use of iron in advanced  
oxidation processes**, J. Adv. Oxid. Technol. 1996, chap.1, p.8-26.

SATO, K. e MIKAWA, H., Bull. Chem.Soc.Jpn., In: DENCE, CARLTON W., REEVE  
D.W., **Pulp Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0,

1996, p.115-155.

SCHECK, C.K., FRIMMEL, F.H., **Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen**, Water Res., 1995, chap.29, vol.10, p.2346-2352.

STAHELIN, e J., HOIGNE, J. Environ. Sci. Technol., In: DENCE, CARLTON W., REEVE, D.W., **Pulp Bleaching Principles and Practice**, Tappi Press, ISBN 0-89852-063-0, 1996, p.115-155.

THE AOT HANDBOOK, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), **Ozone Desinfection. Wastewater Technology Fact Sheet**. Office of Water, Washington, DC, EPA/832/F-99/063, 1999.

ULLMANN, **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim: Verlag Chemie, ISBN 3-527-20113-0, Hydrogen peroxide, 1989, vol. A13, p.443-466.

ULLMANN, **Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim: Verlag Chemie, ISBN 3-527-20118-1, *Ozone*, 1991, vol. A18 p.349-357.

VERVERIS, C., **Fiber dimensions lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production**, Industrial Crops and Products, 2003.

WHITE, G. C., **Handbook of chlorination and alternative disinfectants**, 4<sup>th</sup> ed. Wiley Interscience, 1999, p.1280-1346.