

CONSTRUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UM SISTEMA PARA PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE OZÔNIO EM ESCALA DE LABORATÓRIO**Airton Kunz, Renato S. Freire, Jarbas J. R. Rohwedder e Nelson Duran**

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Hector Mansilla e Jaime Rodriguez

Laboratório de Recursos Renovables - Universidad de Concepcion - Casilla 3-C - Concepcion - Chile

Recebido em 25/3/98; aceito em 18/12/98

ASSEMBLY AND OPTIMIZATION OF A SYSTEM FOR OZONE UTILIZATION IN LABORATORY SCALE. This paper shows the assembly of an ozonization system to be used in laboratory scale, mainly to study effluent treatability. The system is simple, practical and provides easy acquisition of data when interfaced to a microcomputer. The performance of ozone generation and K_L values are also described.

Keywords: ozonization system; laboratory scale; K_L a.

INTRODUÇÃO

O ozônio, a forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente. Em fase aquosa, o ozônio decompõe-se rapidamente a oxigênio e espécies radicalares¹. O ozônio é um agente oxidante muito poderoso ($E^0 = 2,08$ V) quando comparado a outros agentes oxidantes, como por exemplo H_2O_2 ($E^0 = 1,78$ V), permitindo que esta espécie possa reagir com uma numerosa classe de compostos².

Devido a instabilidade do ozônio, o que impede sua armazenagem, torna-se necessário sua geração "in situ". Dentre os diferentes processos utilizados para a geração de ozônio, o mais difundido é o método de descarga por efeito corona³, sendo atualmente utilizado em praticamente todos os ozonizadores disponíveis comercialmente. Através deste método, o ozônio é gerado pela passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial (aproximadamente 10000 V). Isto causa a dissociação do oxigênio, sendo a formação do ozônio consequência da recombinação de espécies radicalares de oxigênio, com moléculas de oxigênio presentes no sistema^{3,4}. O rendimento deste processo varia entre 1 a 4 % (m/m) e entre 6 a 14 % (m/m) para sistemas alimentados por ar ou oxigênio, respectivamente⁵.

A partir de sua descoberta e considerando suas características altamente oxidantes, o ozônio despertou grande interesse, sendo atualmente empregado para as mais diversas finalidades. Sua primeira aplicação em escala industrial ocorreu no início deste século, na França, sendo utilizado no tratamento de águas de abastecimento^{6,7,8}. No entanto, a grande dificuldade encontrada para utilização de ozônio em larga escala foi o alto custo dos sistemas de geração deste gás. Contudo, nesta década, o ozônio adquiriu novamente importância no cenário internacional, principalmente devido ao seu emprego na indústria de papel, onde vem substituindo o uso de cloro no processo de branqueamento de polpa celulósica⁹. A principal característica deste processo é a obtenção de polpas livres de cloro, o que tem colaborado para uma diminuição da contaminação do meio ambiente pela indústria de papel. Isso impulsionou o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitaram a construção de ozonizadores de menor custo e de maior eficiência de conversão. Com isso, o ozônio tem se tornado atrativo para aplicação em outros campos, como por exemplo no tratamento de efluentes, motivado principalmente pelo barateamento de seus custos de geração.

Este artigo descreve a montagem e otimização de um sistema

de ozonização em escala de laboratório, para sua utilização em estudos de tratamento de efluentes. Também é descrito o interfaceamento de um espectrofotômetro a um microcomputador o qual foi utilizado para o monitoramento do ozônio produzido.

ESQUEMA DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO

O sistema para ozonização mostrado na Figura 1 é constituído por um ozonizador marca ozocav ZT-2 (Inter Ozone Ingenieria Ecologica, Santiago-Chile). Este equipamento permite a produção de ozônio a 3 diferentes níveis. Seu princípio de geração do gás baseia-se no método de descarga por efeito corona, sendo oxigênio puro o gás de alimentação do sistema.

O reator empregado no sistema possui formato tubular, com diâmetro interno de 4,6 cm, altura de 30,0 cm e com capacidade para 500 mL de amostra (Figura 1). No entanto, é aconselhável a sua utilização com 80 % de seu volume total, para garantir uma melhor eficiência do sistema, impedindo também que haja problemas de perda de material contido no reator devido a agitação do sistema durante a injeção do gás. A entrada do gás é feita pela parte inferior do reator, passando por uma placa porosa de vidro sinterizado para melhorar a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida.

O ozônio é determinado espectrofotometricamente a 258 nm ($\epsilon = 3000$ L. mol⁻¹. cm⁻¹)¹⁰, utilizando-se um espectrofotômetro marca Micronal modelo B 382. A mistura gasosa contendo a mistura de oxigênio e ozônio, após sair do reator, passa através de uma célula de fluxo de 1 cm localizada no interior do espectrofotômetro.

Todos os tubos utilizados no sistema são compostos de polietileno ou silicone, pois estes materiais são inertes ao ataque químico do ozônio. O ozônio residual do sistema é destruído pela passagem do gás por um frasco lavador contendo iodeto de potássio.

O espectrofotômetro foi interfaceado a um microcomputador Pentium 200 MHz, compatível com a linha PC-IBM, através de uma interface paralela de 8 bits, conforme o esquema eletrônico da Figura 2. A interface, construída no próprio laboratório, utiliza uma porta do usuário de comunicação bidirecional programável, modelo 8255 operando de modo assíncrona¹¹. Esta porta foi empregada para gerar os sinais de controle necessários para aquisição e transferência de dados do espectrofotômetro para o computador através de um conversor analógico/digital (A/D) 8 bits (ADC 0808).

O processo de conversão dos dados analógicos para digitais

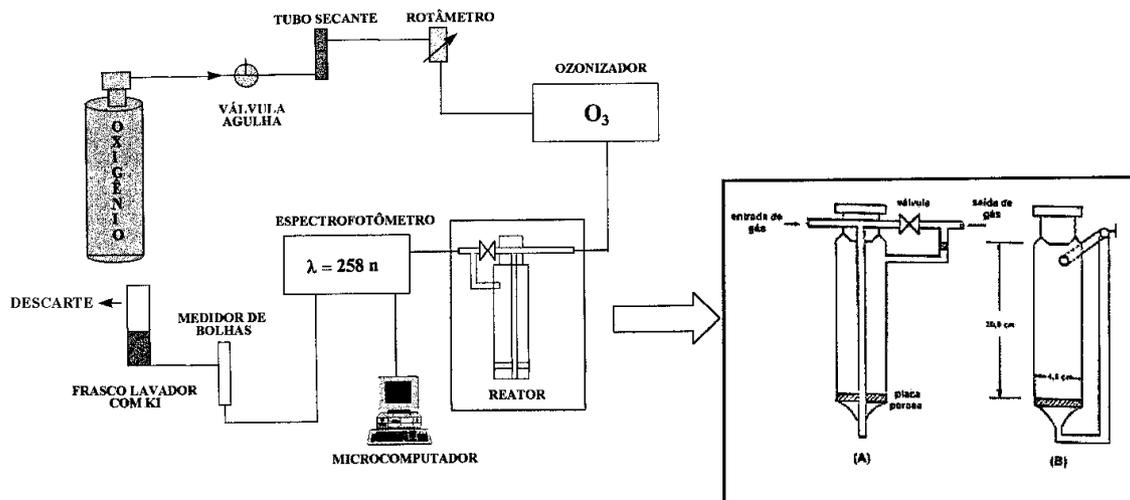


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema de ozonização, com visão frontal (A) e lateral (B) do reator.

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

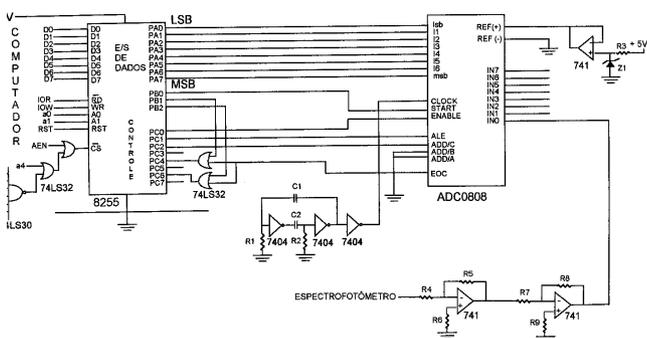


Figura 2. Esquema eletrônico simplificado da interface utilizada. $R1$ e $R2 = 2,2 \text{ WK}$; $R3$ e $R5 = 10 \text{ WK}$; $R4$, $R6$, $R7$, $R8$ e $R9 = 1 \text{ KW}$; $C1 = 1 \text{ mF}$; $C2 = 4,7 \text{ mF}$ e $Z1 = \text{Zener } (1,4 \text{ V})$.

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

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

DISCUSSÃO

Medida da produção de ozônio

Este estudo teve como finalidade avaliar a produção mássica de ozônio nos três níveis de produção permitidos pelo ozonizador.

Além disso, foi avaliado o intervalo de tempo necessário para que o produção de ozônio alcançasse o estado estacionário. Para tanto, a vazão de entrada do oxigênio foi ajustada a $15 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, devido ao fato que vazões mais baixas apresentam problemas de perda de carga, o que afeta diretamente a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Este fato está relacionado com a resistência à passagem de gás pela placa porosa diminuindo sensivelmente a sua vazão na saída do reator.

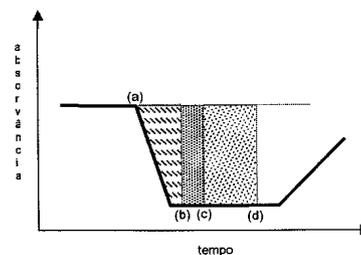


Figura 3. Curva de ozônio residual durante ozonização. O ponto (a) é utilizado para cálculo da concentração inicial do gás, os pontos (b), (c) e (d) são os intervalos selecionados para cálculo do consumo de ozônio.

Pode-se observar pela Figura 4 que o estado estacionário é alcançado após aproximadamente 5 minutos do início de operação do sistema, quando o ozonizador opera nos níveis 1 e 2. Para o nível 3, no entanto, o estado estacionário é atingido após 8 minutos. As taxas de produção de ozônio pelo sistema, após um período de 10 minutos, foram de 0,08; 0,14 e $0,35 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ para os níveis 1, 2 e 3, respectivamente.

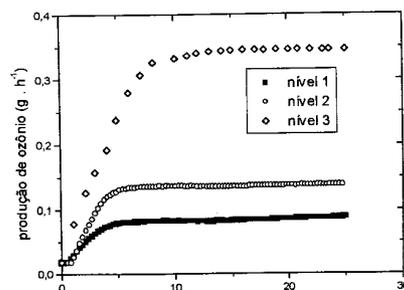


Figura 4. Variação na produção de ozônio para os 3 níveis em função do tempo de ozonização (vazão de entrada de oxigênio: $14,96 (\pm 0,01) \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$).

Transferência de massa no reator

A transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida é um processo limitante na utilização deste gás como agente oxidante. Vários modelos têm sido propostos para descrever a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida¹². Geralmente, estes modelos postulam que a concentração em ambas as fases é homogênea, com exceção de uma delgada zona em torno da interface gás-líquido.

Para determinar-se o coeficiente de transferência de massa ($K_L a$) é necessário calcular-se o balanço de massa na fase limitante (líquida). O balanço de massa nesta fase pode ser calculada através da seguinte equação¹²:

$$dC_L/dt = K_L a (C_L^{sat} - C_L) - K_d C_L \quad (1)$$

Onde:

$K_L a$ = coeficiente de transferência de massa para a fase líquida em min^{-1} .

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

C_L = Concentração de ozônio na solução em mg. L^{-1} .

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

t = tempo de ozonização (min).

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

$$\frac{k_L a}{k_L a + k_d} C_L^{sat} + [C_{LO} - \frac{k_L a}{k_L a + k_d} C_L^{sat}] \exp^{-(k_L a + k_d)t} \quad (2)$$

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

Neste trabalho, para determinar-se a constante de decomposição de ozônio (K_d), utilizou-se a relação obtida por Sullivan e colaboradores¹³:

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

Esta relação considera a velocidade de autodecomposição como sendo de primeira ordem em relação a concentração de ozônio no líquido e dependente da concentração de íons hidroxila e da temperatura.

Durante todos os experimentos realizados, a solução contida no reator foi mantida a uma temperatura de 26°C e pH 2. O pH ácido foi utilizado devido ao fato do ozônio apresentar nesta condição, uma menor velocidade de autodecomposição. A concentração de ozônio dissolvido foi determinada pelo método colorimétrico de indigo¹⁴. Da equação (3), obtém-se um valor de $K_d = 0,024 \text{ min}^{-1}$.

A concentração de saturação do ozônio no líquido, que era constituído de água deionizada a pH 2, o que elimina as interferências de autodecomposição e reações do ozônio com algum substrato, foi determinada após 30 minutos de ozonização, para garantir que a fase líquida estivesse saturada com o gás. A concentração de saturação encontrada foi de $5,75 (\pm 0,21) \text{ mg. L}^{-1}$.

A concentração de ozônio dissolvido no líquido em função dos diversos tempos de ozonização (Figura 5) apresenta um comportamento exponencial, sendo descrito pela equação (4).

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

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

t = tempo em minutos.

A Figura 5 mostra também que os dados experimentais apresentam uma dispersão aleatória, sendo que a curva ajustada a estes dados apresenta um comportamento que se afasta do valor médio, na região que define o estado estacionário. Mesmo empregando diferentes algoritmos matemáticos para o ajuste da curva, esta tendência sempre foi observada. Desta forma, antes de se realizar o ajuste da curva, os dados experimentais foram tratados com filtro digital, empregando o algoritmo de Savitsky-Golay¹⁵. A Figura 6 mostra os dados ser já tratados, bem como a curva que foi ajustada a estes valores. Após este tratamento a equação que descreve a concentração de ozônio dissolvido na fase líquida em função do tempo é descrita por:

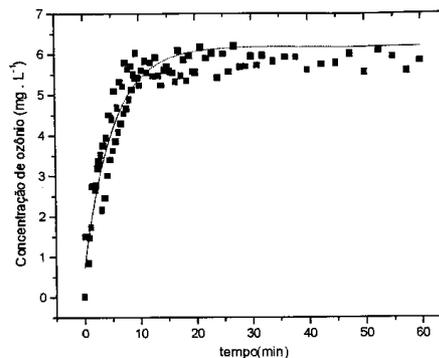


Figura 5. Ozônio dissolvido na solução contida no reator (água deionizada a pH2) em função do tempo de ozonização (vazão = $14,96 (\pm 0,01) \text{ L. h}^{-1}$, $T = 26^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2$).

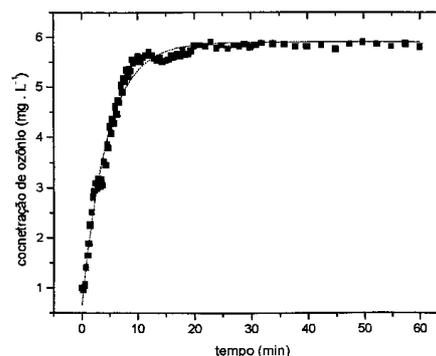


Figura 6. Curva ajustada a partir dos dados experimentais após tratamento com filtro digital.

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

onde os termos da equação já foram definidos anteriormente.

Quando a curva obtida através da equação 5 é sobreposta aos dados experimentais sem qualquer tipo de tratamento, observa-se que esta se ajusta melhor que a curva descrita pela equação 4. Desta forma, para calcular o valor de $K_L a$, foram substituídos os dados da equação (5) na equação (3), obtendo-se um valor de $K_L a$ de $0,197 \text{ min}^{-1}$. Este valor representa uma melhor transferência de massa do reator proposto, quando comparada a reatores com diferentes arquiteturas¹⁶.

CONCLUSÃO

O sistema de ozonização aqui descrito é de fácil construção e utilização pelo usuário. Desta forma, outros ozonizadores comerciais ou mesmo construídos em laboratório¹⁷ podem ser facilmente adaptados ao sistema proposto. A interface desenvolvida agiliza sensivelmente o sistema, permitindo uma rápida aquisição e tratamento dos dados.

Este sistema desenvolvido apresenta-se muito útil para estudos de tratamento de efluentes industriais, como vem sendo demonstrado em nossas pesquisas envolvendo degradação de efluentes têxteis e de corantes^{18, 19}.

REFERÊNCIAS

1. Mansten, S. J.; Davies, S. H. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 184A
2. Kunz, A.; Mansilla, H. Freer, J.; Baeza, J. Duran, N.; *Proc. 5th Braz. Symp. Chem. Lignins Other Wood Compon. Curitiba- Pr* 1997, 92.
3. Lin, S. H.; Yeh, K. L.; *Chem. Eng.* **1993**, may, 112.
4. Metcalf & Eddy.; *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse.* McGraw-Hill international Editions. Third Edition, 1991; p 349.
5. Rice, R. G.; *Principles and Practices of Chemical Oxidation In Wastewater Treatment*, April 13 - 14, 1996. Nashville, Tennessee.
6. Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21, 224.
7. Mark, D. V. D.; *Ingin. Quím.* **1994**, abril, 87.
8. Weber, W. J.; Smith, E. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 970.
9. Rounsaville, J.; Rice, R.G.; *Ozone Sci. Eng.* **1997**, 18, 549.
10. Chiou, C.; Mariñas, B. J.; Adams, J. Q.; *Ozone Sci. Eng.* **1995**, 17, 329.
11. Malcome-Lowes, D. J.; *Microcomputers and Laboratory Instrumentation*, Plenum Press, 2th ed., London, 1988.
12. Treybal, R. E., Operaciones de Transferencia de Massa, Mc Graw Hill, 2^a edição, 1991.
13. Sullivan, B. E., Roth, J. A.; *Aiche Symp. Series* **1979**, 76, 142.
14. APHA.; *Metodos normalizados para el analisis de aguas potables y residuales (II parte)*. New York, Amer. Publ. Health Ass. **1988**, 4, 183.
15. Savitzky, M.; Golay, M. J. E.; *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1627.
16. Mendez, P.; Barrenechea, C.; Rodriguez, J.; Fuentes, S; Freer, J.; Baeza, J.; *Proyecto Fontec. Informe Final. Universidad de Concepcion, Chile.* Febrero, 1996.
17. Constantino, M. G.; Medeiros, E. F.; *Quím. Nova* **1988**, 11, 259
18. Peralta-Zamora, P.; Kunz, A.; Nagata, N.; Poppi, R. J.; *Talanta* **1998** (no prelo).
19. Kunz, A.; Reyes, J.; Duran, N.; *Livro de resumos do XI Reunión Chemrawn Quím. Amb.; Cong. Lat. Amer. Quím. Anal. Amb.*. (Montevideo – Uruguai) 1998, 107.