



## CONTACTORES COM MEMBRANAS PARA TRANSPORTE DE OZÔNIO EM SISTEMAS GÁS/LÍQUIDO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Felipe Rodrigues Alves dos Santos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador (es): Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Rio de Janeiro  
Outubro de 2015

CONTACTORES COM MEMBRANAS PARA TRANSPORTE DE OZÔNIO EM  
SISTEMAS GÁS/LÍQUIDO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Felipe Rodrigues Alves dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

---

Prof. Frederico de Araújo Kronemberger, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

---

Prof. Osvaldo Chiavone Filho, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2015

Santos, Felipe Rodrigues Alves dos

Contatores com Membranas para Transporte de Ozônio em Sistemas Gás-Líquido para o Tratamento de Águas e Efluentes/ Felipe Rodrigues Alves dos Santos – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 130 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 105-116.

1. Transporte de Ozônio. 2. Contatores com membranas. 3. Fibras ocas. I. Borges, Cristiano Piacsek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Em memória dos meus avós Nelson e Alice.

## AGRADECIMENTOS

Deixo os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus familiares, especialmente meus pais, Paulo e Greicy, pelo alicerce que construíram em minha vida, apoio incondicional e palavras de incentivo e, claro, “puxões de orelha”.

À minha esposa Elis, pelo amor, companheirismo, carinho e apoio em todos os momentos desta e de outras jornadas.

Aos orientadores Cristiano Borges e Fabiana Fonseca, pela indiscutível competência, disponibilidade, atenção e dedicação na transmissão dos conhecimentos.

Aos amigos do laboratório PAM que me receberam calorosamente e sempre ajudaram quando necessários. Um agradecimento especial para os amigos Sandro, Jader, Luciana, Joel, Marcela, Viviane e Rafael, que sempre estiveram juntos trocando ideias para o trabalho ou vida pessoal.

Aos amigos Aldo, Gisele, Guillermo, Karen e Lívia, que estiveram ao meu lado em todas as horas desde o início do mestrado, trocando experiências e compartilhando alegrias.

Ao CNPq pelos recursos financeiros disponibilizados.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## CONTACTORES COM MEMBRANAS PARA TRANSPORTE DE OZÔNIO EM SISTEMAS GÁS/LÍQUIDO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Felipe Rodrigues Alves dos Santos

Outubro/2015

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Fabiana Valéria da Fonseca

Programa: Engenharia Química

O processo de tratamento de águas e efluentes por ozonização é bastante difundido devido ao ozônio ( $O_3$ ) ser um oxidante muito forte e por ser uma tecnologia sem geração de resíduos. Entretanto, o alto custo com a geração do ozônio e a perda de oxigênio ( $O_2$ ) e  $O_3$  proporcionados pela baixa conversão e limitada área superficial de transferência de massa são fatores limitantes. Este estudo teve por objetivo avaliar o processo de ozonização e a sua combinação com contactor com membrana, dispositivo que apresenta área interfacial consideravelmente maior que o processo convencional e permite melhorar o controle da transferência de massa. O herbicida Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) foi utilizado como micropolvente padrão nos testes de transferência com reação. Na verificação da influência das variáveis do sistema não dispersivo na transferência de massa, observou-se que dentre os parâmetros estudados, a velocidade da corrente líquida apresentou maior influência na transferência de massa. As vantagens observadas foram as reduções da área ocupada pelo dispositivo proposto (2 módulos – cada um com 0,10 m de fibra e área superficial de 0,19 m<sup>2</sup>) em relação ao processo convencional (61 colunas – cada uma com altura de 7,31 m e diâmetro de 0,3 m) e da perda de energia (reduz 78% da energia necessária – economia de 1,9 a 2,9 KWh).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MEMBRANE CONTACTORS FOR OZONE TRANSPORT IN GAS/LIQUID  
SYSTEMS TO WATER AND WASTEWATER TREATMENT

Felipe Rodrigues Alves dos Santos

October/2015

Advisors: Cristiano Piacsek Borges  
Fabiana Valéria da Fonseca

Department: Chemical Engineering

Water and wastewater treatment by ozonation is a disseminated process because ozone ( $O_3$ ) is a strong oxidant and this technology does not generate residues. However, high cost for ozone generation and huge oxygen ( $O_2$ ) and  $O_3$  wastage, due to low conversion and limited superficial area of mass transfer are the main limitations. The aim of this study was evaluate the combination of ozonation and membrane contactor, a device that show interfacial area considerably higher than conventional process and allows improving mass transfer control. The herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid was used how standard micropollutant in the transfer tests with reaction. In the evaluation of variables influence in mass transfer non-dispersive system, it was observed that liquid stream velocity was the most important in  $O_3$  transfer among parameters investigated. The advantages verified were footprint reduction by proposed device (2 modules – each one with 0.10m of fiber and 0.19 m<sup>2</sup> of superficial area) in relation to conventional process (61 columns – each one with 7.31 m of height and 0.3 m of diameter) and the energy wastage reduction (reduces 78% of the energy required – between 1,9 and 2,9 KWh of economy).

# Sumário

<b>Capítulo 1 – Contextualização e Objetivo.....</b>	<b>1</b>
1.1 – Contextualização .....	1
1.2 – Objetivos do trabalho .....	4
1.2.1 – Objetivo geral do trabalho .....	4
1.2.2 – Objetivos específicos do trabalho.....	4
<b>Capítulo 2 – Revisão da Literatura .....</b>	<b>5</b>
2.1 – Ozonização .....	5
2.1.1 – Características e propriedades do ozônio .....	5
2.1.2 – Geração do ozônio.....	6
2.1.3 – Decomposição do ozônio .....	8
2.1.4 – Mecanismo de atuação .....	9
2.1.5 – Aplicação do ozônio e suas limitações.....	12
2.1.6 – Formas de dispersão de gases em líquidos.....	14
2.2 – Processo de separação com membranas .....	16
2.2.1 – Contactores com membranas.....	16
2.2.1.1 – Operação dos contactores com membranas .....	18
2.2.1.2 – Cálculo da transferência de massa em contactores com membranas... 19	
2.2.1.3 – Molhamento da membrana e critério de prevenção.....	26
2.2.2 – Estudos da literatura .....	28
<b>Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....</b>	<b>35</b>
3.1 – Membranas .....	35
3.2 – Sistema de geração do ozônio e câmara de ozonização .....	36
3.3 – Caracterização das membranas.....	38
3.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	38
3.3.2 – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) . .	39
3.3.3 – Análise Termogravimétrica (TGA) .....	39
3.3.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	40
3.4 – Determinação da concentração do tampão .....	40
3.5 – Sistema de transferência de massa convencional por borbulhamento.....	41
3.6 – Análise da ascensão das bolhas da coluna de borbulhamento .....	42
3.7 – Sistema de transferência de massa através de membranas .....	43

3.7.1 – Experimentos de transferência de oxigênio com membranas .....	44
3.7.2 – Processo de transferência de massa com membranas.....	45
3.7.3 – Processo de secagem e desobstrução dos poros da membrana .....	48
3.7.3 – Teste do ponto de bolha .....	48
3.8 – Identificação e quantificação do contaminante modelo .....	49
3.8.1 – Contaminante modelo.....	49
3.8.2 – Espectrofotometria .....	50
3.8.3 – Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).....	51
<b>Capítulo 4 – Resultados e Discussões .....</b>	<b>53</b>
4.1 – Avaliação do efeito do ozônio sobre os materiais poliméricos .....	53
4.2 – Verificação das condições na geração de ozônio .....	61
4.3 – Processo de transferência de massa para a fase líquida.....	65
4.3.1 – Transferência de oxigênio .....	66
4.3.1.1 – Transferência de oxigênio sem reação .....	66
4.3.1.2 – Transferência de oxigênio com reação.....	67
4.3.1.3 – Coeficientes de transferência de massa e taxas de reação.....	71
4.3.2 – Transferência de massa do ozônio.....	74
4.3.2.1 – Coluna de borbulhamento sem reação .....	75
4.3.2.2 – Coluna de borbulhamento com reação .....	77
4.3.2.3 – Contactor com membrana sem reação .....	79
4.3.2.4 – Contactor com membrana com reação .....	81
4.4 – Análise do processo de ozonização .....	83
4.4.1 – Processo convencional dispersivo de ozonização .....	84
4.4.2 – Modelo para a transferência de massa em contactor com membranas.....	87
4.4.3 – Correlação entre os dados experimentais do oxigênio e do ozônio .....	93
4.5 – Fatores limitantes no processo de ozonização com membranas.....	96
4.6 – Análise técnica preliminar do processo industrial.....	99
<b>Capítulo 5 – Conclusões.....</b>	<b>101</b>
5.1 – Conclusões.....	101
5.2 – Sugestões para futuros trabalhos .....	103
<b>Capítulo 6 – Referências.....</b>	<b>105</b>
<b>Capítulo 7 – Anexos.....</b>	<b>117</b>
Anexo A – Perfil de Velocidade do Líquido no Casco do Contactor.....	117

Anexo B – Determinação do Coeficiente Global de Transferência de Massa e Perfis de Concentração .....	118
Anexo C – Artigo publicado na <i>Materials Research</i> sobre o ataque do ozônio aos materiais poliméricos.....	123

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Geração de ozônio por descarga elétrica (BILA, 2005).....	7
<b>Figura 2.2:</b> Ciclo adição do ozônio em compostos insaturados (DORÉ, 1989 apud LÓPEZ, 2004) .....	11
<b>Figura 2.3:</b> Esquema da interface entre as fases gás e líquida de uma membrana hidrofóbica de fibra oca..	16
<b>Figura 2.4:</b> Comportamento da concentração/pressão parcial para o transporte da espécie <i>i</i> do gás para o líquido através de uma membrana porosa hidrofóbica (adaptado de BAMPERNG et al., 2010).....	20
<b>Figura 2.5:</b> Ilustração do ângulo de contato de um fluido sobre uma superfície sólida.....	26
<b>Figura 2.6:</b> Modos de operação de contactores com membranas. (a) Sem molhamento e (b) com molhamento (adaptado de AMARAL, 2009) .....	27
<b>Figura 3.1:</b> Foto-micrografias das membranas comerciais utilizadas. (A) PP com magnitude de 200 $\mu\text{m}$ à direita e 2 $\mu\text{m}$ à esquerda; (B) PEI com magnitude de 500 $\mu\text{m}$ à direita e 5 $\mu\text{m}$ à esquerda; (C) PES-PTFE com magnitude de 100 $\mu\text{m}$ à direita e 100 $\mu\text{m}$ à esquerda; (D) PDMS com magnitude de 500 $\mu\text{m}$ à direita e 2 $\mu\text{m}$ à esquerda; (E) PTFE com magnitude de 50 $\mu\text{m}$ à direita e 100 $\mu\text{m}$ à esquerda; e (F) PVDF com magnitude de 50 $\mu\text{m}$ à direita e 100 $\mu\text{m}$ à esquerda .....	36
<b>Figura 3.2:</b> Sistema de geração e medição de $\text{O}_3$ gasoso. Na parte inferior da imagem está o gerador e na parte superior o analisador de $\text{O}_3$ .....	37
<b>Figura 3.3:</b> Esquema ilustrativo da câmara de contato com destaque para a placa perfurada para retenção das amostras .....	37
<b>Figura 3.4:</b> Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
<b>Figura 3.5:</b> Amostras de membranas recobertas com ouro e presas ao suporte utilizado na metalização e análise de MEV .....	39
<b>Figura 3.6:</b> Variação do percentual de redução do pH no processo de borbulhamento com $\text{O}_3$ em relação à concentração da solução tampão fosfato de sódio .....	41
<b>Figura 3.7:</b> Coluna de borbulhamento de um processo convencional de ozonização.....	42
<b>Figura 3.8:</b> Sistema de fotografia da ascensão das bolhas em um processo convencional de ozonização. (A) Máquina fotográfica, (B) Flash de luz de alta frequência e (C) coluna de borbulhamento mergulhada em tanque quadrado com glicerina.....	43
<b>Figura 3.9:</b> Módulo comercial com membranas de PP utilizado no processo não dispersivo .....	44
<b>Figura 3.10:</b> Fluxograma ilustrativo do processo com membranas .....	45
<b>Figura 3.11:</b> Fluxograma ilustrativo do processo de borbulhamento .....	46
<b>Figura 3.12:</b> Sistema de transferência de massa não dispersivo com membranas. (A) Painel de controle; (B) Analisador de $\text{O}_3$ no líquido; (C) Analisador de $\text{O}_3$ no gás; (D) Gerador de $\text{O}_3$ ; (E) Tanque da corrente de líquido; (F) Tanque de iodeto de potássio; (G) <i>Trap</i> com nitrogênio líquido; e (H) Banho-Maria .....	47
<b>Figura 3.13:</b> Estrutura química do 2,4D .....	50
<b>Figura 3.14:</b> Espectro de absorção do composto 2,4D .....	51
<b>Figura 3.15:</b> Curva de calibração do composto 2,4D para determinação da concentração por HPLC .....	52
<b>Figura 4.1:</b> Fotomicrografias eletrônica de varredura das seções transversais das membranas poliméricas antes do contato com o ozônio. (a) PP; (b) PDMS; (c) PES; (d) PEI; (e) PVDF e (f) PTFE .....	54

<b>Figura 4.2:</b> Fotografias das membranas poliméricas antes e após a exposição ao ozônio. Condições: antes do contato com o ozônio (a1) PES; (b1) PEI e (c1) PP. Após 2h de exposição ao ozônio: (a2) PES; (b2) PEI e (c2) PP. Após 4h de exposição ao ozônio: (a3) PES; (b3) PEI e (c3) PP .....	56
<b>Figura 4.3:</b> Fotomicrografias eletrônica de varredura das membranas poliméricas após 4h de exposição ao ozônio. (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF e (d) PTFE. À esquerda, fotos da seção transversal, e à direita, fotos da superfície externa.....	57
<b>Figura 4.4:</b> Análise Termogravimétrica do (a) PP, (b) PDMS, (c) PVDF e (d) PTFE. As linhas pretas são relativas às amostras sem contato com ozônio e as linhas azuis são às amostras após 4h de ozonização .....	59
<b>Figura 4.5:</b> Espectros de FTIR das membranas selecionadas. (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF e (d) PTFE. As linhas pretas são relativas às amostras sem contato com ozônio. As linhas vermelhas e azuis são relativas às amostras após 2h e 4h de ozonização, respectivamente.....	61
<b>Figura 4.6:</b> Influência da vazão de gás ( $O_2$ ) na geração de ozônio. (A) Corrente com 21% de oxigênio; (B) corrente com 40% de oxigênio; (C) corrente com 70% de oxigênio; e (D) corrente com 99,9% de oxigênio .....	63
<b>Figura 4.7:</b> Influência da corrente líquida na transferência de massa. (A) Corrente gasosa com Reynolds 378 ( $65\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e (B) corrente gasosa com Reynolds 1402 ( $237\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).....	66
<b>Figura 4.8:</b> Influência das condições de escoamento da fase líquida na transferência de $O_2$ . Fase gasosa com Reynolds igual a 378 ( $65\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Concentração de $Na_2SO_3$ na fase líquida ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): (A) 0,5; (B) 1,0; (C) 1,5; e (D) 2,0 .....	68
<b>Figura 4.9:</b> Influência das condições de escoamento da fase líquida na transferência de $O_2$ . Fase gasosa com Reynolds igual a 1402 ( $237\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Concentração de $Na_2SO_3$ na fase líquida ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ): (A) 0,5; (B) 1,0; (C) 1,5; e (D) 2,0.....	69
<b>Figura 4.10:</b> Influência da concentração de $Na_2SO_3$ na transferência de $O_2$ com Reynolds na fase gasosa de 378 ( $65\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). $Re^{lq}$ : (A) 492; (B) 861; e (C) 1230.....	70
<b>Figura 4.11:</b> Influência da concentração de $Na_2SO_3$ na transferência de $O_2$ com Reynolds na fase gasosa de 1402 ( $237\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). $Re^{lq}$ : (A) 492; (B) 861; e (C) 1230.....	71
<b>Figura 4.12:</b> Gráficos dos resíduos da análise de variabilidade.....	73
<b>Figura 4.13:</b> Mecanismos de reação do ozônio em meio líquido (mecanismo de Criegee).....	75
<b>Figura 4.14:</b> Perfil de concentração de ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e sem reação. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	76
<b>Figura 4.15:</b> Transferência do ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e sem reação. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida .....	76
<b>Figura 4.16:</b> Redução da concentração do ozônio na fase líquida após interrupção de sua geração. Ensaios em triplicata. (A) pH 7 e (B) pH 2, aproximadamente.....	77
<b>Figura 4.17:</b> Transferência do ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e com adição de herbicida 2,4D. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	78
<b>Figura 4.18:</b> Transferência do ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e com adição do herbicida 2,4D. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	78

<b>Figura 4.19:</b> Redução da concentração do herbicida 2,4D na fase líquida em (A) pH 7 e (B) pH 2, aproximadamente. Ensaio realizado em triplicata. $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	79
<b>Figura 4.20:</b> Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e sem reação. Ensaio em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	80
<b>Figura 4.21:</b> Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e sem reação. Ensaio em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	81
<b>Figura 4.22:</b> Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e com presença do herbicida 2,4D. Ensaio em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	82
<b>Figura 4.23:</b> Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e com presença do herbicida 2,4D. Ensaio em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.....	82
<b>Figura 4.24:</b> Redução da concentração na fase líquida durante o processo de transferência, mantendo a fase líquida em (A) pH 7 ou (B) pH 2, aproximadamente. Ensaio realizado em triplicata. $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	83
<b>Figura 4.25:</b> Superfície do meio poroso utilizado para a dispersão de bolhas na fase líquida. (a) fotomicrografia por MEV e (b) Imagem processada para estimativa do tamanho de poros e porosidade.....	84
<b>Figura 4.26:</b> Fotografias das bolhas dispersas na fase líquida e utilizadas para determinação do diâmetro médio de bolha e estimativa da área interfacial gás-líquido.....	85
<b>Figura 4.27:</b> Perfil de concentração do ozônio na camada limite líquida com reação química, onde $C_{O_3}(z)$ está em $\text{mol.L}^{-1}$ e $z$ em m.....	91
<b>Figura 4.28:</b> Perfil de concentração do ozônio na camada limite líquida sem reação química, onde $C_{O_3}(z)$ está em $\text{mol.L}^{-1}$ e $z$ em m.....	92
<b>Figura 4.29:</b> Estado do dispositivo após 20 h de contato com a corrente gasosa contendo ozônio. (A) detalhe da resina na extremidade do feixe por onde ocorre a alimentação e (B) alterações nas fibras do contactor.....	97
<b>Figura 4.30:</b> Redução da permeabilidade das membranas no contactor decorrente do molhamento dos poros.....	98

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Potenciais de oxirredução de alguns compostos (WEST et al., 1985).....	6
<b>Tabela 2.2:</b> Características Físico-Químicas do ozônio (BELTRÁN, 2004; LAPOLLI et al., 2003).....	6
<b>Tabela 2.3:</b> Ângulos de contato de alguns materiais em contato com água (LILEY et al., 1999).....	26
<b>Tabela 3.1:</b> Membranas comerciais selecionadas para utilização nos experimentos de oxidação com ozônio ..	35
<b>Tabela 3.2:</b> Planejamento dos experimentos de transferência de O <sub>2</sub> com as faixas de cada parâmetro.....	44
<b>Tabela 3.3:</b> Características do composto modelo 2,4D.....	50
<b>Tabela 4.1:</b> Temperatura de fusão das amostras de membrana antes e após a exposição ao ozônio.....	58
<b>Tabela 4.2:</b> Coeficientes angulares da geração de ozônio em mg.min <sup>-1</sup> .W <sup>-1</sup> para cada conjunto de variáveis (percentual de oxigênio e vazão).....	64
<b>Tabela 4.3:</b> Determinação da conversão de oxigênio em ozônio com diferentes vazões e concentrações de oxigênio de alimentação.....	64
<b>Tabela 4.4:</b> Planejamento dos experimentos com as faixas de cada parâmetro.....	63
<b>Tabela 4.5:</b> Coeficientes de transferência de massa e taxas de reação.....	72
<b>Tabela 4.6:</b> Valores médios do diâmetro de bolhas e da área interfacial gás-líquido gerados no processo dispersivo convencional. Valores estimados pelo código computacional ImageJ®.....	86
<b>Tabela 4.7:</b> Coeficientes globais de transferência de massa experimentais e estimado para o ozônio .....	92
<b>Tabela 4.8:</b> Taxas de reação dos processos com ozônio.....	93
<b>Tabela 4.9:</b> Coeficiente global de transferência de massa do ozônio em pH 2.....	94
<b>Tabela 4.10:</b> Coeficiente global de transferência de massa do ozônio em pH 7.....	94

# CAPÍTULO 1

## CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVO

*Este capítulo contextualiza a presente tese na área a qual está inserida, abordando desde a preocupação com o meio ambiente, passando pela problemática no processo convencional de ozonização utilizado em sistemas de tratamento de águas e efluentes, até a opção proposta de utilização de contactores com membranas. Além disto, no capítulo também estão descritos os objetivos desta tese.*

### 1.1 – Contextualização

Uma infinidade de novas substâncias químicas tem surgido paralelamente ao desenvolvimento tecnológico e industrial. A maioria destas substâncias possui um grande potencial para exercer efeitos adversos sobre o meio ambiente acarretando em grande desequilíbrio ambiental, seja pelos aspectos toxicológicos, seja por distúrbios que afetam gerações de uma determinada espécie (GULYAS, 1992). Grande parte destes compostos micropoluentes geralmente é oriunda de esgotos domésticos e efluentes industriais que chegam ao meio ambiente através dos efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias, lançamentos descontrolados de rejeitos e derramamentos acidentais (OLLIS *et al.*, 1989).

Micropoluentes são substâncias antropogênicas ou naturais encontradas comumente em matrizes aquáticas com concentrações na faixa de  $\text{ng.L}^{-1}$  a  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Dentre estas substâncias estão incluídos fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios e pesticidas (herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros) (LUO *et al.*, 2014).

As atuais estações de tratamento de águas e efluentes (ETA e ETE) não foram projetadas para remover micropoluentes, apesar de alguns destes serem parcialmente removidos. Desta forma, parte destas substâncias atinge o meio ambiente podendo causar efeitos adversos no ecossistema, além de representarem um potencial problema com sua detecção em águas utilizadas no abastecimento público (BOLONG *et al.*, 2009).

Com o intuito de melhorar a remoção destes compostos nas estações de tratamento de efluentes, a inclusão de processos terciários tem sido utilizada para o polimento destas correntes. Assim, inúmeras tecnologias têm sido investigadas na remoção destes compostos como, por exemplo, adsorção em carvão ativado, processo de separação com membranas,

processos oxidativos avançados e ozonização (LUNA *et al.*, 2012; BOEHLER *et al.*, 2012; SAHAR *et al.*, 2011; HERNADÉZ-LEAL *et al.*, 2011; HOLLENDER *et al.*, 2009; CHOI *et al.*, 2008). Dentre estas tecnologias, o sistema de ozonização, que consiste na geração e transferência do ozônio para o meio líquido com posterior reação deste forte oxidante, e/ou do radical hidroxila, com as substâncias presentes no meio, apresenta grande destaque. Este processo proporciona elevadas eficiências de oxidação de vários micropoluentes presentes em matrizes aquosas e efluentes de ETE, não havendo geração de resíduos (WITTMER *et al.*, 2015; ALTMANN *et al.*, 2014; KATSOYIANNIS *et al.*, 2011). Outra aplicação da ozonização tem sido na desinfecção em sistemas de tratamento de água para abastecimento. Devido à instabilidade da molécula de ozônio, a sua geração a partir de oxigênio puro ou ar comprimido deve ocorrer *in loco* com subsequente utilização (DI BERNARDO e PAZ, 2008; BELTRÁN, 2004).

A desvantagem da ozonização comumente citada na literatura concernente é o alto gasto energético necessário para a produção do ozônio, sendo o método através de descarga corona o processo mais viável (CHEN *et al.*, 2007). Neste processo, o ozônio é gerado em um espaço entre dois condutores a partir de descargas elétricas sem que haja geração de resíduos (YANALLAH *et al.*, 2006; ONO e ODA, 2004).

O sistema convencional de ozonização é baseado no borbulhamento do gás através de difusores com formação de bolhas com tamanho de acordo com a vazão de ar, característica da fase líquida e porosidade do difusor, sendo caracterizado como um processo dispersivo. Nestes sistemas não há um controle adequado na transferência do ozônio através das bolhas formadas, cuja área interfacial é variável devido à coalescência das bolhas. Este fato acarreta redução da transferência do ozônio e, conseqüentemente, grande perda do gás produzido e não transferido. A perda do ozônio gasoso é agravada ainda pela impossibilidade de reutilização do gás exaurido do tanque de contato, devido ao carreamento de partículas de líquido pelo gás, que poderia danificar o gerador de ozônio no caso de recirculação desta corrente.

Uma das formas existentes atualmente para otimizar a transferência é a ampliação do tempo de contato gás/líquido através do aumento na altura do tanque de contato. Porém, há recomendações para o projeto de colunas de borbulhamento com altura máxima de aproximadamente 7 metros (LANGLAIS *et al.*, 2000). Outra forma de elevar o tempo de contato é a utilização de um tanque com chicanas, porém, neste caso a reutilização do gás exaurido também não se torna viável. Entretanto, estas soluções estão em desacordo com a

ideia de viabilidade econômica e eficiência de transferência de massa já que ambos os processos ocupam grande área em plantas industriais.

Cada vez mais se tem observado uma tendência no desenvolvimento de processos químicos com acoplamento de tecnologias em sistemas híbridos, com o intuito de melhorar a eficiência global, reduzir custos de instalação/operação, adequando-se a normas ambientais e de qualidade dos produtos gerados (PABBY e SASTRE, 2013). Neste contexto existem os contactores com membranas que possibilitam o contato de forma controlada entre duas fases. Por esta característica, estes dispositivos têm sido comumente utilizados na oxigenação de meios de cultivo, remoção de impurezas do sangue em sistemas de hemodiálise, remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> de gás natural, degaseificação de correntes líquidas, purificação de compostos orgânicos, entre outros (MORAES, 2011; AMARAL, 2009; PABBY *et al.*, 2009; KRONEMBERGER, 2007).

Os contactores com membranas são sistemas que permitem o contato de duas fases, mantendo uma área definida e constante entre elas. Estes dispositivos atuam como uma barreira física, com ou sem seletividade, proporcionando a não mistura entre as duas fases e possibilitando a não ocorrência do fenômeno de dispersão. Estes contactores são dispositivos análogos aos trocadores de calor convencionais, tipo casco e tubo, que apresentam feixe de membranas na forma de fibra oca, cujo diâmetro externo pode ser de tamanhos variados. As principais vantagens observadas nos contactores com membranas são: a interface de transferência imobilizada e a elevada relação entre a área de transferência disponível e o volume do módulo, além do baixo consumo energético na operação de tal processo (WENTEN *et al.*, 2012; SIRKAR, 2008; DRIOLI *et al.*, 2005; BAKER, 2004).

Um sistema ainda pouco explorado é o acoplamento da ozonização com contactores com membranas poliméricas para controlar a transferência entre as fases, minimizando as perdas de ozônio e, conseqüentemente, reduzindo o gasto energético com a sua geração. Os contactores com membranas poliméricas são empregados com frequência em sistemas gás/líquido, pois estes dispositivos se mostram atrativos por serem de fácil operação e trabalharem em condições brandas (baixa pressão e temperatura ambiente). Alguns estudos descritos na literatura têm investigado a utilização de contactores com membranas poliméricas de materiais com maior custo, tais como PVDF e PTFE (BAMPERNG *et al.*, 2010; ATCHARIYAWUT *et al.*, 2009; PINES *et al.*, 2005), aumentando o custo da utilização destes dispositivos em sistemas de tratamento de água e efluentes.

Desta forma, a utilização e/ou desenvolvimento de outros materiais poliméricos, de baixo custo e com alta resistência ao ozônio, na construção destes contactores com membranas se mostra promissor. Materiais *commodities* como polipropileno, que apresentam baixo custo, são atualmente utilizados na fabricação de membranas para outros fins. Por este motivo, um contactor comercial com membranas de polipropileno será empregado nesta investigação para realizar a transferência controlada do ozônio no sistema gás/líquido para tratamento de uma solução de um composto poluente padrão (ácido 2,4-diclorofenoxiacético).

Nesta tese será avaliado o efeito do ozônio sobre o material do contactor após a exposição, diferentemente de outros trabalhos encontrados na literatura que somente avaliaram a transferência do ozônio e a consequente degradação dos compostos nas condições investigadas. Além disto, será realizada a comparação entre os processos convencional de ozonização (borbulhamento) e com membranas em diferentes condições operacionais para avaliação da transferência de massa.

## **1.2 – Objetivos do trabalho**

### *1.2.1 – Objetivo geral do trabalho*

Estudar a combinação dos processos de ozonização e contactores com membranas para o tratamento de águas e efluentes.

### *1.2.2 – Objetivos específicos do trabalho*

- ✓ Avaliar o comportamento de membranas comerciais de diferentes materiais poliméricos quando em contato com o ozônio;
- ✓ Verificar o efeito do enriquecimento do oxigênio do ar comprimido na fase gasosa para a geração do ozônio;
- ✓ Estudar a transferência de massa do ozônio entre as fases gasosa e líquida em contactor com membrana polimérica comercial, avaliando a eficiência do processo de ozonização do herbicida 2,4D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético).

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO DA LITERATURA

*Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura sobre as tecnologias de ozonização e de separação com membranas utilizadas nesta tese, com foco na transferência de massa do ozônio para o tratamento de correntes líquidas.*

### 2.1 – Ozonização

Durante décadas o ozônio vem sendo largamente utilizado em plantas de tratamento de águas e efluentes para diversos fins como, por exemplo, oxidação de compostos orgânicos, desinfecção e remoção de cor e odor. O ozônio é uma opção de substituição à oxidação proporcionada pelo cloro que produz subprodutos tóxicos (organoclorados) ou como processo de polimento para ajuste de algumas correntes líquidas (VON GUNTEN, 2003).

#### 2.1.1 – Características e propriedades do ozônio

O ozônio ( $O_3$ ) é um poderoso oxidante que se apresenta na forma de gás incolor à temperatura ambiente com odor penetrante e facilmente detectável em baixas concentrações ( $0,01$  a  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (LAPOLLI *et al.*, 2003). Este composto é instável em água (tempo de meia vida de minutos), sendo capaz de reagir com a maioria das substâncias a  $25^\circ\text{C}$  de forma rápida, tornando necessária a sua produção *in situ*. Conforme apresentado na Tabela 2.1, o potencial de oxidação do ozônio é inferior somente ao do radical hidroxila. A eficiência da ação do ozônio é determinada pela reatividade química do composto, volatilidade, concentração residual do ozônio na fase líquida, coeficiente de transferência de massa, área interfacial gás-líquido e composição química da água (EVANS, 1972).

**Tabela 2.1:** Potenciais de oxirredução de alguns compostos (WEST *et al.*, 1985).

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
Radical Hidroxila (HO <sup>•</sup> )	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
Íon Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

Em concentrações acima de 0,25 mg.L<sup>-1</sup>, o ozônio é considerado perigoso, podendo causar dores de cabeça e náuseas com o aumento do tempo de exposição. Em concentrações moderadas este gás pode causar irritação no sistema respiratório e nas mucosas oculares. A solubilidade do ozônio em água, para uma pressão parcial igual a 1 atm na fase gasosa, é de 570 mg.L<sup>-1</sup> a 20°C (BELTRÁN, 2004; LAPOLLI *et al.*, 2003). Outras características do O<sub>3</sub> estão apresentadas na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Características Físico-Químicas do ozônio (BELTRÁN, 2004; LAPOLLI *et al.*, 2003).

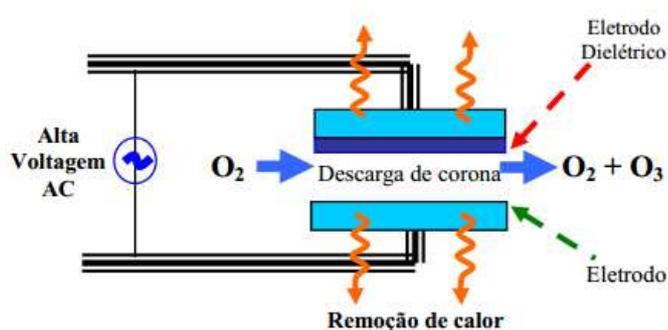
Propriedades	Valor
Massa Molar	47,998 g.mol <sup>-1</sup>
Ponto de Fusão	-192,5°C
Ponto de Ebulição	-111,9°C
Temperatura Crítica	-12,1°C
Pressão Crítica	5,46 MPa
Massa Volumétrica a 0°C e 1 atm	2,15 g.L <sup>-1</sup>
Entalpia a partir de O <sub>2</sub>	142,12 KJ.mol <sup>-1</sup> O <sub>3</sub>
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm
Potencial de oxidação a 25°C	2,076 eV

### 2.1.2 – Geração do ozônio

O ozônio é uma molécula instável que se decompõe rapidamente retornando a oxigênio (O<sub>2</sub>) (de 4 a 12 horas no ar, dependendo da temperatura e umidade; e tempo de meia vida de 1 a 30 minutos, dependendo do pH e temperatura) (BILA, 2005). Portanto, há a necessidade de geração deste oxidante no local de aplicação, evitando seu armazenamento e transporte como comumente realizado com gases em geral. Para tal, existem algumas técnicas capazes de gerar o ozônio, tais como (i) exposição à radiação ultravioleta (UV), (ii) eletrólise e (iii) descarga elétrica no gás.

O princípio da exposição à radiação UV ocorre frequentemente na estratosfera, onde as moléculas de  $O_2$  expostas à ação fotoquímica dos raios ultravioletas sofrem naturalmente a conversão em  $O_3$ . Este processo ocorre mediante a reação do oxigênio do ar na presença de luz UV em um comprimento de onda entre 140 e 190 nm. Já a técnica de eletrólise é utilizada na prevenção e remediação de problemas causados por despejos antropogênicos, auxiliando no tratamento de sólidos, líquidos e gases. Esta técnica utiliza elétrons para romper, através de reações de oxirredução, as ligações entre os átomos de oxigênio que posteriormente serão recombinados para formação de  $O_3$ . A eletrólise de ácido sulfúrico diluído é um exemplo deste processo de geração de  $O_3$  (SILVA *et al.*, 2011; VERA, 2008; VIDAL, 2003; GOTTSCHALK *et al.*, 2002).

A terceira técnica, descarga elétrica (também chamada de descarga Corona), baseia-se na geração do  $O_3$  pela passagem de oxigênio puro ou misturas com  $O_2$  ou ar comprimido entre dois eletrodos submetidos a uma elevada diferença de potencial entre 4 e 15 kV, conforme a Figura 2.1 (BILA, 2005; ALMEIDA *et al.*, 2004). Segundo BALAKRISNAN *et al.* (2002), o rendimento deste processo fica entre 1 e 4% (m/m) em sistemas alimentados por ar comprimido e entre 6 e 14% (m/m) por oxigênio puro. Tanto a descarga elétrica quanto a eletrólise fornecem maiores concentrações de  $O_3$  quando comparadas a radiação UV, mas somente a descarga elétrica é viável em larga escala (BALAKRISNAN *et al.*, 2002; HARRISON e BLAZEK, 2000).



**Figura 2.1:** Geração de ozônio por descarga elétrica (BILA, 2005).

No estudo de CHEN e DAVIDSON (2002) foi apresentado um modelo matemático de geração do ozônio na descarga Corona o qual combina o processo físico de descarga com a química de formação e destruição da corrente de ar. Segundo os autores, a distribuição do

ozônio ocorre paralela ao dispositivo de descarga elétrica e que 80% do ozônio produzido é atribuído a presença de moléculas excitadas de oxigênio. Ainda neste estudo, os autores detectaram um efeito linear na produção do ozônio apresentado pelos parâmetros densidade da corrente, raio do dispositivo de descarga elétrica, temperatura e velocidade do ar. A taxa de produção do  $O_3$  é diretamente proporcional ao aumento da corrente e do tamanho do dispositivo de descarga elétrica, e inversamente ao aumento da temperatura, a qual possui menor influência quando comparado aos demais parâmetros. Além disto, eles observaram que a velocidade do ar afeta a distribuição do ozônio, mas não a taxa de produção.

ONO e ODA (2004) estudaram o efeito da descarga Corona em duas dimensões para determinar o efeito da descarga na densidade de ozônio gerado no processo. Os autores observaram os efeitos das duas serpentinas envolvidas no processo, com características diferentes, sobre a densidade de ozônio, chegando à conclusão que há diferença nas eficiências. A maior densidade de  $O_3$  foi encontrada no segundo canal da câmara (segunda serpentina) onde se obteve entre 3.000 e 4.000 ppm com 36 kV.

YANALLAH *et al.* (2006) estudaram a descarga Corona com carga elétrica negativa na geração de  $O_3$  através da alimentação com ar enriquecido com  $O_2$ . Usaram um modelo matemático unidimensional para a carga das partículas e, por simulação, apresentaram a variação do campo elétrico, densidade de carga das partículas e densidade das partículas de  $O_3$ . Além disso, verificaram que a densidade de  $O_3$  aumenta com o aumento da voltagem e diminui com o aumento da temperatura.

### 2.1.3 – Decomposição do ozônio

A decomposição do ozônio se caracteriza pelo comportamento exponencial de sua concentração em água, apresentando uma rápida redução no início do processo. Este processo depende de diversos fatores, mas principalmente do pH da solução, uma vez que íons hidroxila iniciam a decomposição, com subsequentes reações dos subprodutos formados, como ilustrado nas equações de 2.1 a 2.8. Outros fatores que influenciam esta decomposição são a presença de agentes catalisadores (como por exemplo, o peróxido de hidrogênio), a presença de sais no líquido (como por exemplo, a presença de cloretos oriundo de NaCl), elevadas temperaturas e/ou luz UV. O resultado principal desta decomposição é a geração de

radicais hidroxila no meio (SILVA *et al.*, 2011; FERREIRA, 2008; LUNA *et al.*, 2006; ALMEIDA, 2004; BELTRÁN, 2004; VON GUNTEN, 2003; LAPOLLI *et al.*, 2003; PELEG, 1975).



A capacidade oxidativa do sistema é reduzida devido a algumas reações paralelas, tanto em condições alcalinas quanto em água pura, entre o ozônio e íons carbonato / bicarbonato, peróxido de hidrogênio, radicais presentes no meio ( $HO_2^\bullet$  e  $HO_4^\bullet$ ), moléculas orgânicas que podem reagir formando radicais hidroxila. Todas as espécies intermediárias formadas são muito reativas e possuem tempo de meia vida muito curto o que dificulta sua identificação (BILA, 2005; BÉLTRAN, 2004).

Segundo CHANDRAKANTH e AMY (1998), a decomposição do ozônio pode acidificar o meio reacional exceto no início do período da mineralização onde o pH tende a aumentar. Este fato ocorre durante as reações entre radicais hidroxila presentes no meio e íons carbonato e bicarbonato formados durante o processo de mineralização.

#### 2.1.4 – Mecanismo de atuação

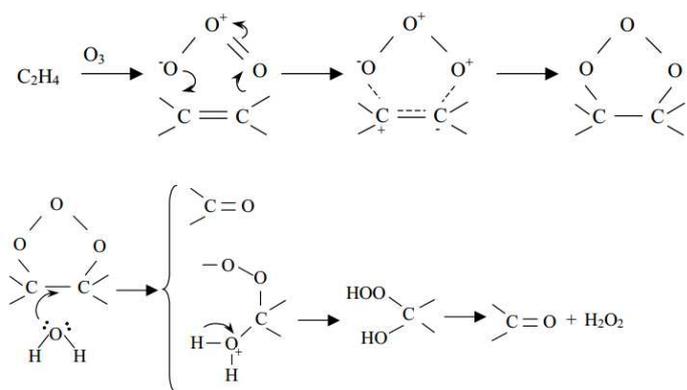
O mecanismo de atuação do ozônio pode ocorrer através de duas vias: (i) ação direta com ataque seletivo ou (ii) ação indireta com ataque não seletivo através de radicais hidroxila

formados. Em pH ácido a ação do ozônio ocorre preferencialmente de forma direta através da atuação da sua molécula e em pH alcalino este composto tende a se decompor em radicais hidroxila, proporcionando uma ação indireta (SCHNEIDER, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2004; LÓPEZ, 2004).

Na ação direta (ou molecular), o ozônio age como um dipolo devido às suas estruturas de ressonância, atuando seletivamente como um agente eletrofílico ou nucleofílico. Quando o ozônio atua como agente nucleofílico, o ataque ocorre nos sítios que apresentam um déficit eletrônico. Já quando a atuação ocorre como agente eletrofílico, os sítios ativos de alta densidade eletrônica, tais como em compostos aromáticos, de enxofre e aminas, são atacados. Este tipo de ataque em compostos aromáticos é mais favorecido em compostos cujo anel aromático é ativado por grupamentos doadores de elétrons, como por exemplo, aminas e hidroxilas (KUNZ *et al.*, 2002; VON GUNTEN e LAPLANCHE, 2000). Segundo CHEN *et al.* (2002), a velocidade de degradação de um composto aromático sulfonado é maior que o surgimento dos íons sulfatos, confirmando a hipótese de que o ozônio ataca seletivamente as duplas ligações antes das ramificações situadas entorno do composto cíclico (C-SO<sub>3</sub>H).

De acordo com VON GUNTEN (2003), os compostos orgânicos, como a maioria dos micropoluentes, sofrem o ataque do ozônio de forma seletiva em certos grupamentos funcionais doadores de elétrons (ligações duplas, sistemas aromáticos e aminas não protonadas). Este fato melhora a oxidação da molécula pelo ozônio, enquanto que grupos retiradores de elétrons reduzem as taxas de reação.

Na reação de ciclo adição proporcionada pelo ataque do ozônio, o oxidante reage com duplas ligações de compostos formando um ozonóide primário, que na presença de água se decompõe para formar aldeídos, cetonas e/ou peróxido de hidrogênio como ilustrado na Figura 2.2 (MIWA *et al.*, 2011; LÓPEZ, 2004; CRIEGEE, 1975).



**Figura 2.2:** Ciclo adição do ozônio em compostos insaturados (DORÉ, 1989 *apud* LÓPEZ, 2004).

No ataque do ozônio por ação indireta, o mecanismo é extremamente favorecido em pH alcalino, onde prevalece a sua decomposição em radicais hidroxila que são altamente reativos e não seletivos. Este processo reativo é composto por três fases distintas: (i) iniciação radicalar (conforme ilustrado pelas Equações de 2.1 a 2.8), (ii) propagação com ataque às moléculas presentes no líquido e (iii) finalização por ruptura da corrente radicalar. Em pH neutro, há a coatuação dos dois mecanismos de ação citados (KUNZ *et al.*, 2002; VON GUNTEN e LAPLANCHE, 2000).

A ozonização e sua utilização em conjunto com peróxido de hidrogênio para a remoção de um herbicida foram estudados por QIANG *et al.* (2010) em pH 7, com reação direta e indireta. Neste trabalho os autores propuseram uma rota de degradação do herbicida Alaclor em água via oxidação do grupamento ariletil da molécula, seguido de uma n-dealquilação, ciclização e clivagem do anel benzênico. Além disto, os autores verificaram que a toxicidade do composto não foi completamente removida devido a não mineralização do composto.

Mecanismo similar ao apresentado por QIANG *et al.* (2011) foi observado por JOVIC *et al.* (2013) para a degradação de herbicidas tricetonas (mesotriona e sulcotriona). Neste caso as duas primeiras etapas foram iguais, diferindo somente pelo tipo de clivagem que inicialmente não ocorreu no anel. Segundo os autores, diversas outras reações ocorreram nos fragmentos das moléculas dos herbicidas, todas com o ataque nas duplas ligações existentes.

### 2.1.5 – Aplicação do ozônio e suas limitações

Em plantas de tratamento de águas e efluentes, o ozônio pode ser utilizado em diversas partes do processo como etapa de pré-ozonização, ozonização intermediária, desinfecção final ou como polimento para oxidação de poluentes remanescentes (OLLER *et al.*, 2011; FERREIRA, 2008; BALAKRISNAN *et al.*, 2002). Em tratamento de águas, a utilização deste processo tem por objetivo a remoção de matéria orgânica contendo substâncias húmicas, compostos inorgânicos como o ferro e o manganês, cor e sabor, além da degradação de micropoluentes como os pesticidas e realização de desinfecção de água potável para remoção de vírus, bactérias e subprodutos do processo de cloração como os trihalometanos.

Já em plantas de tratamento de efluentes, o ozônio é utilizado no aumento da biodegradabilidade, na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes (como fenóis, compostos organoclorados, detergentes e pesticidas), compostos inorgânicos (como amônia, cianeto e metais), turbidez, toxicidade, cor, controle de odor e redução do lodo biológico (ALTMANN *et al.*, 2014; SCHNEIDER, 2010; BILA, 2005; PARASKEVA e GRAHAM, 2002).

O processo dispersivo de ozonização por borbulhamento, comumente utilizado em plantas de tratamento, possui a sua eficiência significativamente afetada pela transferência de massa gás-líquido, reação do ozônio e cinética de decomposição das substâncias químicas envolvidas. Dentre estes, a transferência de massa gás-líquido é o fator que necessita de maior atenção, pois configura um dos gargalos deste processo. O ozônio é parcialmente solúvel em água e tem sua solubilidade afetada pela concentração de gás em contato com o líquido, temperatura da água, pressão absoluta da água em contato com o gás, demanda do ozônio na água e a eficiência de transferência do processo (BELTRÁN, 2004).

Assim, a transferência de massa gás-líquido e o custo de geração do ozônio se apresentam como os principais fatores que limitam o processo de ozonização. Os elevados custos associados à aplicação do ozônio podem ser minimizados através do aumento da eficiência de transferência de massa proporcionando o aumento da taxa de transferência. O aumento da taxa de transferência de massa é diretamente relacionado à passagem do gás ozônio para o sistema líquido e ao aumento da área interfacial para transferência ocasionada pelas bolhas.

SCHNEIDER (2010) utilizou o processo de ozonização para polimento da corrente de saída de um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) usado no tratamento de um efluente de refinaria de petróleo. Segundo o autor, baixos níveis de redução da DQO e do carbono orgânico total foram observados entre a entrada e saída do processo de ozonização. Isto possivelmente ocorreu devido à baixa mineralização obtida pelo processo e à baixa quantidade de duplas ligações existentes nas moléculas presentes na saída do reator biológico.

HERNANDÉZ-LEAL *et al.* (2011) estudaram a remoção de micropoluentes (produtos de higiene pessoal tais como triclosan, bisfenol-A, entre outros) por ozonização. Os autores obtiveram remoções efetivas no processo sozinho entre 84 e 99% para os compostos micropoluentes presentes em água ultrapura com 60 minutos de contato com ozônio. Em tratamento de águas cinza, a ozonização após o tratamento biológico atingiu eficiências de remoção de pelo menos 79%.

MARGOT *et al.* (2013) reportaram uma média de 80% de remoção de micropoluentes (fármaco, pesticidas, desreguladores endócrinos, entre outros) proporcionado pelo ozônio no tratamento de efluente municipal. Além da remoção de micropoluentes, o tratamento com ozônio reduziu também a toxicidade e clareou o efluente, sem que houvesse a formação de subprodutos indesejados.

ALTMANN *et al.* (2014) compararam a remoção de fármacos por ozonização e carvão ativado em pó. Segundo os autores, ambos os processos atingiram mais 90% de redução dos micropoluentes, mas para alguns compostos, como o sulfametoxazol e diclofenaco, o ozônio se mostrou mais eficiente. Para compostos como o benzotriazol e iomeprol, o carvão apresentou maior eficiência.

O processo de ozonização pode ser combinado com outros tipos de tratamento para melhorar a eficiência de remoção. O ozônio combinado com adsorção em carvão ativado pode aumentar a eficiência na remoção de cor e compostos orgânicos, e com processo biológico pode aumentar a eficiência de remoção da matéria orgânica do efluente, se utilizado como uma etapa antes destes processos (ALTMANN *et al.*, 2014; MARGOT *et al.*, 2013; OLLER *et al.*, 2011).

Estudos desenvolvidos por LAPELLI *et al.* (2003) para a desinfecção de águas indicaram a existência de viabilidade técnica do processo de ozonização, obtendo doses residuais compatíveis às citadas na literatura. Em contrapartida, o custo de implantação do

sistema de geração *in situ* e de aplicação e operação, tornam esta alternativa a mais cara dentre as opções existentes comercialmente, sendo necessária sua aplicação conjunta com outras tecnologias de tratamento para otimizá-la e torná-la viável.

GOGATE e PANDIT (2004) forneceram informações em seu trabalho de revisão que auxiliam na utilização do processo de ozonização em tratamento de efluentes para a remoção de algumas moléculas indesejáveis e desinfecção de correntes. Os autores destacaram os parâmetros de operação ótimos (pH do sistema, pressão parcial do ozônio, tempo de contato, área interfacial, presença de sequestrantes de radicais, temperatura de operação e presença de catalizadores) e os designs de reatores comumente utilizados com uma visão completa de suas aplicações no tratamento de efluentes.

ROSAL *et al.* (2008) investigaram a remoção de fármacos em amostras de efluente secundário de ETE, analisando a remoção isolada de cada composto e global, através da redução do COT. A maior parte dos fármacos foi removida com eficiências acima de 99% pelo ozônio em meio alcalino, apresentando, porém, baixa mineralização (15%). Na combinação do ozônio com  $H_2O_2$  obteve-se remoções dos contaminantes de aproximadamente 100%, atingindo um percentual de mineralização de 80%.

Uma avaliação similar foi realizada por RIVAS *et al.* (2009), onde amostras de esgoto tratado foram submetidas ao tratamento de  $O_3$ , UV e  $H_2O_2$  e suas combinações. Em todos os casos observou-se uma queda na DQO do efluente, entretanto, a mineralização atingida foi de 40% para o ozônio puro, 70 e 95% para sua combinação com  $H_2O_2$  e UV/ $H_2O_2$ , respectivamente.

#### 2.1.6 – Formas de dispersão de gases em líquidos

Usualmente a transferência de gases para líquidos baseia-se em processos heterogêneos, envolvendo através de dispersão a transferência de massa pela interface gás/líquido. Uma série de dispositivos, tais como colunas de borbulhamento em contracorrente, câmaras de mistura com difusores, colunas de prato e empacotadas, misturadores estáticos, reatores com injetores e vasos de agitação, são comumente utilizados para este fim. A maximização da eficiência de transferência do gás é apreciada pelo aumento

da área interfacial de contato e do tempo de contato entre as fases. Desvantagens como o tamanho dos dispositivos, perda de gases e o entupimento dos difusores (devido à presença de sólidos em suspensão e precipitados oxidados, ocasionando redução na transferência do ozônio) podem ser observadas nestes processos.

GOGATE e PANDIT (2004) demonstraram os tipos de reatores comumente utilizados para transferir ozônio para a corrente líquida. Nesta revisão, foram citados os tipos de difusores utilizados (discos porosos, difusores porosos de vidro e membranas cerâmicas) para a dispersão de ozônio em pequenas bolhas para a maximização do processo de transferência. A maximização da transferência ocorre tanto pela área interfacial formada pelas pequenas bolhas quanto pelo tempo de contato entre o gás e o líquido. Uma profundidade entre 3,7 e 5,5 m é o suficiente para se obter um tempo de contato suficiente entre as fases e, conseqüentemente, atingir uma transferência ótima do ozônio.

CALZADO *et al.* (2006) avaliaram um sistema de borbulhamento por difusor para tratamento de efluente metalúrgico por ozonização. Neste sistema, o diâmetro das bolhas formadas foi estimado entre 3 e 4 mm através de uma câmara de alta resolução. Desta forma, calculou-se uma área interfacial de 0,7 a 2,0 m<sup>2</sup> (volume de reator de 0,025 m<sup>3</sup>), apresentando um coeficiente de transferência de massa de  $5,8 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ , cujo valor está acima da faixa observada na literatura para difusores comumente utilizados.

Nas últimas décadas, os processos com membranas vêm ganhando espaço dentre os dispositivos de contato para dispersão de gases. Estes processos, que antes eram usados para separação de correntes, ganharam visibilidade devido à grande área de contato disponibilizada e à facilidade de operação.

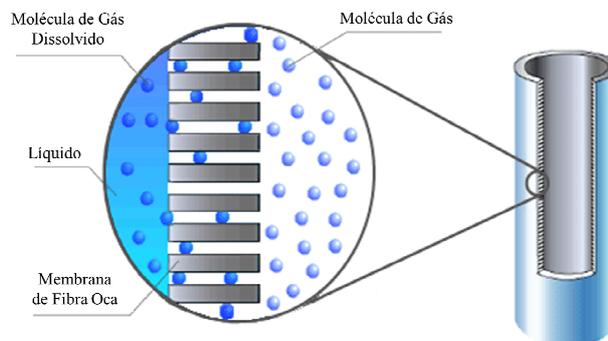
O trabalho de KRONEMBERGER (2007) é um exemplo desta utilização. Nele, o autor utiliza um dispositivo contactor com membranas microporosas para melhorar a oxigenação de meios de cultivo para a produção de biosurfactantes. O autor observou que a adição de um contactor com membranas possibilitou o controle da concentração do oxigênio dissolvido no meio de cultivo. Este controle ocorre facilmente alterando parâmetros do processo, tais como vazão de líquido e a pressão e composição do gás.

## 2.2 – Processo de separação com membranas

Membrana é definida como uma barreira física entre duas fases que restringe o transporte, total ou parcial, dos componentes presentes no sistema (HABERT *et al.*, 2006). Os processos de separação por membranas são classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo, como por exemplo, gradientes de pressão, concentração ou elétrico. Dentre os processos de separação por membranas estão a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, pervaporação, eletrodialise e os contactores. Com base nisto, diversas indústrias têm utilizado estes processos com o intuito de remover partículas ou sólidos dissolvidos, reduzir a dureza, produzir água ultrapura ou remover/transferir composto/gás específico (PABBY e SASTRE, 2013).

### 2.2.1 – Contactores com membranas

O dispositivo contactor com membranas é caracterizado por ser uma barreira física que mantém duas fases distintas, líquidas e/ou gasosas, em lados opostos sem que haja mistura entre estas. Membranas densas, porosas ou compostas podem ser utilizadas neste processo, sendo as microporosas cobertas ou não com uma fina camada (pele) densa as mais usadas. No caso da utilização de membranas microporosas, este dispositivo funciona como barreira sem seletividade entre as espécies envolvidas, immobilizando as fases e mantendo-as em contato como ilustrado na Figura 2.3 (PABBY e SASTRE, 2013; DRIOLI *et al.*, 2005).



**Figura 2.3:** Esquema da interface entre as fases gás e líquida de uma membrana hidrofóbica de fibra oca.

O material da membrana deve ser escolhido de acordo com o propósito e com as fases envolvidas, podendo ser hidrofóbico ou hidrofílico. Nas membranas de material hidrofóbico, apenas a fase não polar ou um gás deve preencher os poros, evitando assim a formação de uma resistência a mais à transferência de massa devido à entrada da fase polar ou aquosa nos poros. O inverso ocorre com as membranas de material hidrofílico. A característica do material não garante que os poros permaneçam livres da fase indesejada, ou seja, poros livres da fase aquosa ou polar no caso de membranas hidrofóbicas. Além disto, a membrana hidrofóbica perde sua característica caso um valor crítico da diferença de pressão entre as fases, também chamado de pressão de *breakthrough*, seja excedido, proporcionando que a fase aquosa ou polar penetre nos poros, havendo a necessidade de um controle operacional eficiente para o processo. A partir da equação de Young-Laplace (Equação 2.9) é possível calcular a variação de pressão crítica ( $\Delta P_{crítico}$ ) para um material específico, sendo a mesma dependente do raio do poro ( $r_{p,max}$  é o raio máximo do poro), de um fator geométrico relacionado à estrutura do poro ( $\Theta$ ) (com valor igual a 1 para poro cilíndrico), da tensão interfacial ( $\gamma$ ) e do ângulo de contato entre a membrana e o fluido ( $\theta$ ) (PABBY e SASTRE, 2013; SIRKAR, 2008; DRIOLI *et al.*, 2005).

$$\Delta P_{crítico} = \frac{2 \times \Theta \times \gamma \times \cos \theta}{r_{p,max}} \quad \text{Equação 2.9}$$

A fim de evitar a mistura das fases, um cuidadoso controle das pressões de operação deve ser realizado no processo de transferência de massa por contactores com membranas. Este controle permite eliminar qualquer possibilidade de dispersão entre as fases, utilizando uma pressão da fase aquosa/polar igual ou levemente superior à pressão da fase não polar. Para o sistema em questão neste estudo, cujas fases envolvidas são gás e fase aquosa em contactor com membrana de PP, PABBY *et al.* (2009) determinaram uma pressão crítica maior que 300 psi (>20 bar) para este sistema, com diâmetro de poro da membrana de 0,03  $\mu\text{m}$ . Para a manutenção da interface gás/líquido estável, além da pressão maior na fase líquida, o  $\Delta P$  deve ser menor do que o  $\Delta P$  crítico, para que a fase líquida não entre nos poros.

Em comparação com os processos convencionais de contato, os contactores com membranas apresentam algumas vantagens, como por exemplo, área interfacial/superficial bem definida e elevada, alta relação área de contato por volume do dispositivo (com redução de tamanho de 5 a 20 vezes em relação aos processos convencionais), possibilidade de não haver dispersão de fase, sem formação de emulsão, não há limitação de vazão para as duas fases em ambos os lados da membrana e fácil *scale-up* (PABBY *et al.*, 2009; SIRKAR, 2008). Entretanto, algumas desvantagens podem ser observadas neste processo, tais como, resistência à transferência de massa pela membrana, formação de incrustações na superfície da membrana e ataque químico aos componentes do dispositivo (MORAES, 2011; DRIOLI *et al.*, 2005; GABELMAN e HWANG, 1999).

Na literatura, diversos nomes têm sido empregados para denominar os contactores dependendo da aplicação específica a qual é empregado, como por exemplo, oxigenador sanguíneo, membrana de transferência de gás, membrana líquida suportada, degaseificador, deaerador, dispositivo de destilação, absorvedor de gás, extrator ou humidificador (PABBY e SASTRE, 2013; PABBY *et al.*, 2009).

#### 2.2.1.1 – Operação dos contactores com membranas

Em sistemas de contato entre fases com membranas de diferentes formatos, tanto com membranas na geometria plana quanto em fibra oca, podem ser utilizadas na montagem de dispositivos para este fim (placa/quadro, espiral e fibra oca). Todas as configurações apresentam vantagens e desvantagens, devendo ser levado em consideração a natureza e características do processo na escolha. De acordo com AMARAL (2009), as operações de absorção de gases necessitam de condições bem definidas de fluxo das correntes envolvidas para obter uma melhor transferência de massa. A configuração do dispositivo de contato com membranas na forma de fibra oca, análoga a um sistema trocador de calor do tipo casco-tubo, é mais comumente utilizada para processos de degaseificação e absorção de gases (SIRKAR, 2008; DRIOLI *et al.*, 2005).

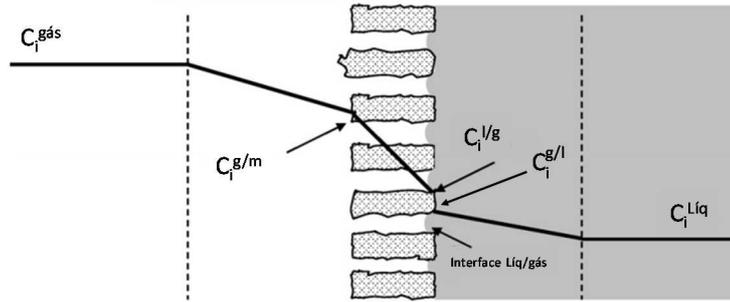
Nestes dispositivos com membranas de fibra oca, as direções do fluxo de ambas as fases envolvidas podem ser longitudinal ou tangencial à membrana e concorrente ou contracorrente entre as fases. Em dispositivos com configuração longitudinal, as fases

percorrem toda a extensão da membrana de forma paralela, tanto para as fases fluindo em contracorrente quanto concorrente, apresentando como principal vantagem a simplicidade de fabricação. Em uma configuração tangencial, uma das fases é forçada a mudar de direção e sentido de forma a encontrar a parede da membrana de maneira perpendicular, provocando turbulência no fluido. Comparando a eficiência na transferência de massa entre as configurações, observa-se que a configuração tangencial apresenta maiores valores de transferência que a longitudinal (AMARAL, 2009).

Em sistemas em escala industrial, normalmente faz-se necessária a utilização de mais de um dispositivo/módulo de contactores com membranas para amplificar a eficiência do processo. A montagem dos módulos pode ser realizada a partir da combinação dos módulos operando em série e/ou em paralelo. No sistema com módulos em paralelo há a possibilidade de ampliação da capacidade do sistema, enquanto que em série podem-se atingir tempos de contato maiores entre as fases para transferência. É importante ressaltar, porém, que ao combinar os módulos há uma queda de pressão ao longo do sistema e o controle da pressão crítica se torna mais relevante (DRIOLI *et al.*, 2005).

#### *2.2.1.2 – Cálculo da transferência de massa em contactores com membranas*

Como forma de prever o comportamento de transferência de massa no sistema de contactor com membranas, modelos matemáticos são utilizados para descrever o comportamento da concentração e/ou da pressão parcial (Figura 2.4) proporcionado por resistências existentes ao transporte de massa. Estes modelos matemáticos auxiliam na análise dos dados. Uma adequada formulação matemática é essencial e fornece informações relevantes que permitem um melhor entendimento da operação, possibilitando prever o seu desempenho e facilitando o ajuste de parâmetros operacionais.



**Figura 2.4:** Comportamento da concentração/pressão parcial para o transporte da espécie  $i$  do gás para o líquido através de uma membrana porosa hidrofóbica (adaptado de BAMPERNG *et al.*, 2010).

No processo de contato gás/líquido com membranas, o fluxo em estado estacionário descrito pela lei de Fick para a espécie  $i$  sendo transportada através do filme gasoso é igual ao fluxo desta espécie através da membrana e também igual ao fluxo através do filme líquido (Equação 2.10). O gás em contato com o líquido por uma interface imiscível se dissolve até que um equilíbrio seja estabelecido, possibilitando a utilização da lei de Henry para correlacionar a pressão parcial e a concentração do gás imediatamente antes e após a interface, respectivamente, onde há uma descontinuidade do processo de transporte (Equação 2.11) (LILEY *et al.*, 1999).

$$J_i = k_i^{gás} \times (C_i^{gás} - C_i^{g/m}) = k_i^m \times (C_i^{g/m} - C_i^{l/g}) = k_i^{líq} \times (C_i^{g/l} - C_i^{líq})$$

Equação 2.10

$$P_i = H \times C_i^{l/g}$$

Equação 2.11

Onde  $P_i$  é a pressão parcial da espécie  $i$ ,  $H$  é a constante de Henry,  $J_i$  é o fluxo da espécie  $i$ , os  $k_i$  são os coeficientes de transferência de massa da espécie  $i$  (sendo o índice *gás* para a fase gasosa, *líq* para a fase líquida e *m* para a membrana) e os  $C_i$  são as concentrações da espécie  $i$  (sendo o índice *gás* para o seio da fase gasosa, *líq* para o seio da fase líquida, *g/m* para a entrada do poro e *g/l* e *l/g* para as concentrações imediatamente antes e após a interface gás/líquido, respectivamente).

Assumindo o modelo de filme estagnante próximo à interface e mistura perfeita no seio da fase, o coeficiente de transferência de massa pode ser determinado utilizando a espessura da camada limite ( $\delta$ ) (Equação 2.12) e o coeficiente de difusão do composto  $i$  ( $D_i$ ) (Equação 2.13).

$$\delta = \frac{d_h}{3,66 + 1,61 \times \left( \frac{Re \times \left( \frac{\mu}{\rho \times D_{ef}^{liquido}} \right) \times d_h}{L} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{Equação 2.12}$$

Onde  $L$  é o comprimento da fibra em contato com ambas as correntes do sistema (m),  $\mu$  é a viscosidade ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) e  $\rho$  é a densidade ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$$k_i = \frac{D_i}{\delta} \quad \text{Equação 2.13}$$

O mecanismo de transferência de massa em contactores com membranas porosas em sistemas gás/líquido possui um comportamento análogo ao considerado em sistemas elétricos para resistências em série. O modelo de resistências em série com reação (Equação 2.14) é obtido pela soma das resistências envolvidas no processo e expressa o transporte de massa de um gás difundindo a partir do seio da corrente de origem através da membrana até sua dissolução no líquido conforme ilustrado na Figura 2.4 (HINES e MADDOX, 1985).

$$\frac{1}{K_L^G \times d_{ln}} = \frac{1}{K_L^{Liq} \times E \times d_f^{ext}} + \frac{1}{K_L^{poro} \times H \times d_{ln}} + \frac{1}{K_L^{gás} \times H \times d_f^{int}} \quad \text{Equação 2.14}$$

Onde  $K_L^G$ ,  $K_L^{Liq}$ ,  $K_L^{poro}$ ,  $K_L^{gás}$  são os coeficientes de transferência de massa global, no líquido, no poro e no gás ( $\text{m.s}^{-1}$ ), respectivamente,  $H$  é a constante de Henry do ozônio ( $2,016 \times 10^6$

atm.(mol.L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>) (LILEY *et al.*, 1999),  $d_f^{ext}$  e  $d_f^{int}$  são os diâmetros externo e interno da fibra (m), respectivamente, e o  $d_{ln}$  o diâmetro logarítmico médio da membrana (m) determinado pela Equação 2.16.  $E$  é o fator de enriquecimento (adimensional), definido pela Equação 2.15.

$$E = \frac{-Ha^2}{2 \times (\varepsilon - 1) \varepsilon} + \sqrt{\frac{Ha^2}{4 \times (\varepsilon - 1)^2} + \frac{\varepsilon \times Ha^2}{(\varepsilon - 1)}} + 1 \quad \text{Equação 2.15}$$

$$d_{ln} = \frac{d_f^{ext} - d_f^{int}}{\ln\left(\frac{d_f^{ext}}{d_f^{int}}\right)} \quad \text{Equação 2.16}$$

$$Ha = \frac{\sqrt{k \times D_{ef}^{liq} \times C_{2,4D}}}{K_L} \quad \text{Equação 2.17}$$

$$\varepsilon = \left(1 + \frac{C_{2,4D} \times D_{2,4D-H2O}}{v_d \times C_{O3} \times D_{O3-H2O}}\right) \times \left(\frac{D_{O3-H2O}}{D_{2,4D-H2O}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 2.18}$$

Onde  $Ha$  é o número de Hatta (adimensional – Equação 2.17), o  $\varepsilon$  é o fator de enriquecimento infinito (adimensional – Equação 2.18),  $k$  é a constante de velocidade da reação (22,069 s<sup>-1</sup>) (LILEY *et al.*, 1999),  $D_{ef}^{liq}$  é a difusividade efetiva do ozônio na fase líquida (1,89 x 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> – JOHNSON e DAVIS, 1996) e  $v_d$  é o coeficiente estequiométrico (igual a 1).

O modelo de movimento de partículas em meio gasoso (*dusty gas model*) (MASON e MALINAUSKAS, 1983) é comumente usado para descrever o transporte gasoso em meio poroso. O transporte difusivo molecular de gases em meio poroso envolve interações das moléculas do gás, bem como colisões destas moléculas com o meio poroso (JOSHI *et al.*, 2007; CANNAROZZO *et al.*, 2008). O transporte pode ocorrer via três mecanismos, dependendo da característica da espécie gasosa e da microestrutura intrínseca do meio poroso: (I) difusão molecular; (II) difusão viscosa; e (III) difusão de Knudsen (CANNAROZZO *et al.*,

2008). De acordo com a literatura (YUANG e SUNDÉN, 2014; JIAO e LI, 2011; BERSON *et al.*, 2011), o transporte do ozônio através de uma membrana microporosa tende a seguir o mecanismo de difusão de Knudsen, pois este processo de transporte é mais significativo em baixas pressões e pequenos diâmetros de poro. Desta forma, a difusividade do O<sub>3</sub> através da membrana porosa pode ser estimada pela equação 2.19.

$$D_{kO_3}^{Poroso} = \left(\frac{8}{3}\right) \times \left(\frac{d_p}{2}\right) \times \left(\frac{R \times T}{2 \times \pi \times M_{O_3}}\right)^{0,5} \quad \text{Equação 2.19}$$

Onde  $d_p$  é o diâmetro médio do poro da membrana (m),  $R$  é a constante dos gases (8314,5 m<sup>2</sup>.kg.kgmol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.s<sup>-2</sup>),  $T$  é a temperatura (K) e  $M$  é a massa molar (kg.kgmol<sup>-1</sup>).

Diversas correlações matemáticas têm sido desenvolvidas e propostas na literatura para representar os resultados experimentais, baseando-se no coeficiente de transferência de massa ou balanço de massa, porém, cada correlação é aplicada a uma faixa específica e limitada de operação (PHATTARANAWIK *et al.*, 2005; FUTSELAAR, 1993; WICKRAMASINGHE *et al.*, 1992; PRASAD E SIRKAR, 1988; YANG e CUSSLER, 1986).

Em processos com contactor com membranas de fibra oca onde, dentre as corrente envolvidas, o líquido é alimentado pelo lúmen da fibra e o gás pelo casco, a equação de Graetz-Lévêque fornece duas correlações assintóticas para o número adimensional de Sherwood ( $Sh$ ) (Equações 2.20 e 2.21). Estas correlações utilizadas para o cálculo do  $Sh$  (razão entre as transferências de massa convectiva e difusiva) estão ligadas à determinação do coeficiente de transferência de massa. Para o intervalo não contemplado pela equação de Graetz-Lévêque, KREULEN *et al.* (1993) propuseram a equação 2.22. Qualquer desvio da equação de Graetz-Lévêque observado na prática pode ser oriundo de distribuições não uniformes da vazão dependendo da configuração do dispositivo, densidade de empacotamento, variação do diâmetro dos poros, comprimento do tubo e número de Reynolds (GABELMAN e HWANG, 1999).

$$Sh = 1,62 \times (Re \times Sc \times \frac{d_m}{L})^{\frac{1}{3}} = 1,62 \times Gz^{\frac{1}{3}} \quad (Gz > 20) \quad \text{Equação 2.20}$$

$$Sh = 3,67 \quad (Gz < 10) \quad \text{Equação 2.21}$$

$$Sh = \sqrt[3]{3,67^3 + 1,62^3 \times Gz} \quad \text{Equação 2.22}$$

Onde  $Re$  é o número de Reynolds,  $Sc$  é o número de Schmidt,  $Gz$  é o número de Graetz,  $d_m$  é o diâmetro interno da membrana e  $L$  é o comprimento da membrana.

Quando a alimentação da fase líquida em escoamento laminar no sistema de contato ocorre pelo casco do dispositivo e o gás pelo lúmen da fibra, ao invés de utilizar as correlações anteriormente citadas (Equações 2.20 a 2.22) pode-se aplicar a Equação 2.23, sendo utilizado o diâmetro hidráulico do dispositivo ( $d_h$ ) (KRONEMBERGER, 2007).

$$Sh = 3,66 + 1,61 \times (Re \times Sc \times \frac{d_h}{L})^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 2.23}$$

O número de Sherwood é definido como a razão entre a resistência à transferência de massa na camada estagnante e o seio da fase. Desta forma, o coeficiente de transferência de massa pode ser determinado através da combinação da Equação 2.24 com correlações da literatura mais adequadas para o processo pretendido em relação à configuração de alimentação do sistema e condições operacionais, como por exemplo, com a Equação 2.23 apresentada anteriormente (BAMPERNG *et al.*, 2010; KRONEMBERGER, 2007; JANSEN *et al.*, 2005).

$$Sh = \frac{k_i^{liq} \times d_m}{D_i^{liq}} \quad \text{Equação 2.24}$$

A utilização de modelos para comparação com resultados experimentais foi investigada por alguns autores na literatura, cujos resultados estão apresentados a seguir. PHATTARANAWIK *et al.* (2005) avaliaram a transferência do ozônio através de um contactor com membrana plana de PMMA. Os modelos de filme e superfície renovável foram utilizados em conjunto com o modelo de resistências em série para prever os fluxos de ozônio. Nos cálculos realizados, a resistência média da membrana foi de apenas 5% da resistência global de transferência de massa. Os coeficientes de transferência de massa do ozônio obtidos através da relação com os dados experimentais de oxigênio foram consideravelmente superiores aos calculados pelo modelo teórico. Entretanto, o modelo demonstrou boa predição quanto aos fluxos de ozônio em um sistema com água pura assumindo concentração zero de ozônio no seio do líquido, devendo o modelo ser refinado caso este sistema seja utilizado na desinfecção de água. Quando comparado com os modelos já descritos na literatura, o modelo obtido para o sistema dos autores apresentou uma grande variabilidade (-5,1 a 29,5%) no cálculo do coeficiente de transferência de massa.

JANSEN *et al.* (2005) investigaram a cinética de reação em um contactor com membranas de PVDF para o tratamento de água, com a fase líquida passando por dentro das fibras. Os autores avaliaram e interpretaram os resultados da ozonização através de um modelo de transferência de massa teórico, utilizando o modelo de filme estagnado. De acordo com os autores, após avaliações dos dados experimentais e de considerações teóricas para os modelos com e sem reação química, a reação do ozônio pode ser considerada instantânea quando comparada com a transferência de massa difusiva. Esta afirmação pôde ser feita devido ao coeficiente de transferência de massa global ter atingido valores na ordem de  $10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup> ou maiores, indicando que as resistências apresentadas pela membrana e fase gasosa não são significantes quando comparadas à da fase líquida contendo o contaminante. A diferença entre os coeficientes de transferência de massa teórico e experimental pode ser atribuída às condições não ideais de vazão devido às variações no diâmetro interno e no empacotamento não uniforme das fibras.

BAMPERNG *et al.* (2010) estudaram a transferência de massa em contactores com membranas poliméricas microporosas para a remoção de cor no tratamento de um efluente sintético sendo alimentado no interior da fibra. O modelo de resistência em séries e a equação de Graetz-Lévêque foram utilizados para estimar os coeficientes de transferência de massa do líquido, que variou entre  $3,42 \times 10^{-5}$  e  $4,26 \times 10^{-5}$  m.s<sup>-1</sup>, e das membranas estudadas, que foram de  $2,31 \times 10^{-2}$  (PVDF) e  $0,44 \times 10^{-2}$  m.s<sup>-1</sup> (PTFE). Estes valores reforçaram as informações

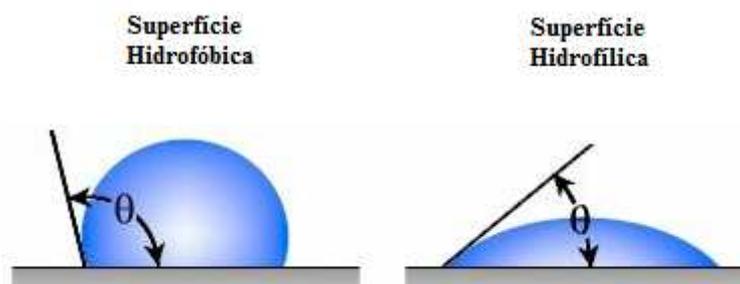
obtidas na literatura evidenciando que a principal resistência à transferência de massa é oferecida pelo líquido.

### 2.2.1.3 – Molhamento da membrana e critério de prevenção

Conforme citado anteriormente, as membranas utilizadas nos dispositivos de contato podem possuir características hidrofóbicas ou hidrofílicas. Quando um dos lados de uma membrana microporosa hidrofóbica estiver em contato com um fluido polar/aquoso, haverá a presença do efeito da tensão superficial, impedindo a entrada do líquido nos poros. Este contato entre o fluido e a membrana proporciona um ângulo de contato que é utilizado para caracterizar a molhabilidade de uma membrana. Quanto maior o ângulo de contato, menor é a molhabilidade do material. Assim, com um ângulo de contato menor que  $90^\circ$ , o fluido tenderá a molhar o material (característica hidrofílica), enquanto que com um ângulo de contato maior que  $90^\circ$ , o fluido não molhará a superfície do material (característica hidrofóbica) (Figura 2.5). Para exemplificar isto, a Tabela 2.3 apresenta os ângulos de contato da água quando em contato com alguns materiais (PABBY e SASTRE, 2013; PABBY *et al.*, 2009).

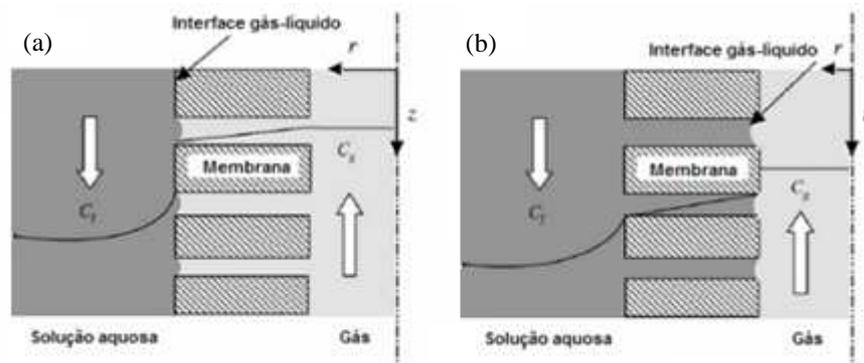
**Tabela 2.3:** Ângulos de contato de alguns materiais em contato com água (LILEY *et al.*, 1999).

Material	Ângulo de Contato
Polipropileno (PP)	$102,1^\circ$
Acetato de polivinila (PVA)	$60,6^\circ$
Polietileno tereftalato (PET)	$72,5^\circ$
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	$89,0^\circ$
Politetrafluoroetileno (PTFE)	$109,2^\circ$
Polidimetil siloxano (PDMS)	$107,2^\circ$
Polisulfona (PSU)	$70,5^\circ$



**Figura 2.5:** Ilustração do ângulo de contato de um fluido sobre uma superfície sólida.

Dependendo da característica da membrana, pode haver dois modos predominantes de operação em sistemas contactores com membranas, com ou sem molhamento (Figura 2.6). Quando a operação ocorre com módulo de membranas hidrofóbicas, os poros são preferencialmente preenchidos pela fase gasosa (não polar), não havendo molhamento. Já com as membranas hidrofílicas, ocorre o molhamento da membrana com a fase líquida (polar/aquosa) preenchendo os poros (WANG *et al.*, 2005). Devido à presença de alguns fenômenos no processo de transferência, pode ocorrer também a penetração parcial da fase líquida nos poros da membrana prejudicando a saída do composto de uma fase para a outra. Na investigação de WANG *et al.* (2005), ocorreu uma redução de 20% na transferência de massa em membranas hidrofóbicas quando as mesmas apresentaram molhamento de 5%.



**Figura 2.6:** Modos de operação de contactores com membranas. (a) Sem molhamento e (b) com molhamento (adaptado de AMARAL, 2009).

Segundo GABELMAN e HWANG (1999), a maior difusividade apresentada pelo composto transferido da fase gasosa quando esta fase preenche os poros de uma membrana hidrofóbica, proporciona uma melhora no desempenho do processo de transferência. Caso a diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa seja menor que a pressão crítica, os poros permanecerão secos.

No estudo de ZHANG *et al.* (2008), os autores observaram o efeito do molhamento em membranas hidrofóbicas sobre diferentes condições de operação, reportando uma queda drástica do fluxo de transferência de massa após 2 dias de operação, com subsequente estabilização após 4 dias, e relacionando esta causa ao molhamento dos poros. Fato comprovado pelo surgimento de gotículas dos líquidos na corrente gasosa.

### 2.2.2 – Estudos da literatura

Dispositivos contactores com membranas de fibra oca possuem uma imensa gama de utilização em processos das mais diversas áreas, tais como, em missões espaciais para reciclar efluente (CATH *et al.*, 2005a; CATH *et al.*, 2005b), como pulmão artificial em pacientes com diversas doenças respiratórias (KIM *et al.*, 2009), em extrações de produtos de fermentação (MORAES, 2011) e em tratamento de efluentes da indústria têxtil (BAMPERNG *et al.*, 2010).

Nos últimos anos tem surgido uma tendência de acoplamento de processos físicos e/ou químicos como forma alternativa às tecnologias existentes, com o intuito de reduzir de custos, ampliar capacidade de produção com eficiência energética, sem reduzir a qualidade dos produtos e respeitando os requerimentos ambientais (PABBY e SASTRE, 2013). Neste contexto, inúmeros estudos têm sido publicados na literatura a respeito do aperfeiçoamento do processo de ozonização pela utilização de membranas, tanto para o tratamento de água quanto de efluentes.

SHANBHAG *et al.* (1995) investigaram a permeabilidade do ozônio por uma membrana capilar não porosa de PDMS para remoção de poluentes orgânicos (Fenol, Acrilonitrila e Nitrobenzeno) de um efluente sintético. Os autores exemplificaram a eficácia do processo com membranas através da obtenção um coeficiente de transferência de massa de  $5,80 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , valor ligeiramente superior ao apresentado pelos coeficientes verificados pela coluna empacotada ( $1,06 \times 10^{-3}$ ) e pelo borbulhamento ( $3,22 \times 10^{-3}$ ), com áreas superficiais e velocidades do líquido comparáveis. De acordo com os autores, este resultado é explicado pela substancial relação área superficial por unidade de volume apresentada pelo dispositivo de contato com membranas, que neste trabalho atingiu conversões dos contaminantes entre 60 e 85% em corrente líquida com 100 ppm de cada contaminante operando com vazões na faixa de 0,8 a 1,0 mL. min<sup>-1</sup>.

Em posterior trabalho realizado por SHANBHAG *et al.* (1998) com o mesmo sistema do trabalho anterior, os autores formularam um modelo de superfície livre para descrever simultaneamente a transferência de massa e a reação do O<sub>3</sub> com o líquido fluindo pelo casco do contactor. Segundo os autores, o modelo apresentado foi capaz de predizer desempenho do sistema com contactores.

JANSEN *et al.* (2005) investigaram a cinética de reação em um contactor com membranas de PVDF para remoção de substâncias húmicas em água de uma estação de bombeamento em Spannenburg (Holanda). A constante de velocidade de reação de primeira ordem da auto decomposição do O<sub>3</sub> foi de aproximadamente 0,0001 s<sup>-1</sup> em pH igual a 2 e 0,001 s<sup>-1</sup> em pH igual a 7, não tendo efeito significativo na transferência de massa ao longo do tempo de contato. Os coeficientes de transferência global de ozônio, obtidos na faixa de vazões estudadas, foram de 0,4x10<sup>-5</sup> a 1,8x10<sup>-5</sup> m.s<sup>-1</sup>. Os autores afirmaram que o fluxo de ozônio se torna mais dependente da vazão de líquido com o passar do tempo de reação.

Em um estudo de transferência de massa em membranas porosas, PINES *et al.* (2005) determinaram as taxas de transferência do O<sub>3</sub> em nove membranas de PTFE e uma de PVDF com diferentes poros e espessuras em um sistema com água. Nos testes com número de Reynolds no líquido ( $Re^{Liq}$ ) de 2.000, obtiveram-se coeficientes de transferência de massa com baixa variabilidade ( $7,6 \pm 0,5 \times 10^{-5}$  m.s<sup>-1</sup>) entre todas as membranas estudadas, apesar da ampla faixa de diâmetro de poro (0,07 – 6 mm) e da espessura da membrana (0,076 – 0,25 mm). Os autores concluíram que a transferência de massa neste sistema foi controlada pela fase líquida e não pelas características físicas das membranas investigadas.

No estudo de PHATTARANAWIK *et al.* (2005) foi investigada a transferência do ozônio através de um contactor com membrana plana de PMMA com o intuito de oxidar matéria orgânica natural e o corante Indigo I. O fluxo de O<sub>3</sub> aumentou de 6 a 100 vezes com o aumento da concentração dos contaminantes em comparação aos experimentos com água pura. O filme líquido controlou as resistências à transferência de massa com e sem reação e o coeficiente de transferência de massa global se mostrou diretamente dependente da concentração dos contaminantes na fase líquida. Na descoloração da matéria orgânica natural, o consumo de O<sub>3</sub> no contactor com membranas foi consideravelmente menor (0,048 mg O<sub>3</sub>. mg<sup>-1</sup> Pt) que na coluna de borbulhamento convencional (0,1 mg O<sub>3</sub>. mg<sup>-1</sup> Pt), evidenciando a principal vantagem deste dispositivo.

LEIKNES *et al.* (2005) investigaram os efeitos das vazões e da temperatura da fase líquida (água) na transferência do O<sub>3</sub> para remoção de matéria orgânica natural em um contactor tubular com membrana de PVDF. Um modelo de transferência de massa foi proposto para descrever a influência da transferência na concentração do composto que gera a cor no efluente e que apresentou desvios médios de 4% em relação aos resultados experimentais. Os autores observaram ainda que a alteração da temperatura influencia o fluxo

de O<sub>3</sub> tanto positivamente quanto negativamente. Uma redução do fluxo de O<sub>3</sub> pode ser observada com aumento da temperatura até 40°C quando a fase líquida é água pura. O inverso ocorre com o mesmo aumento de temperatura quando a fase líquida é uma solução de nitrito de sódio. Segundo os autores, a temperatura pode favorecer o fluxo de O<sub>3</sub> devido à redução na energia de ativação da reação e, em contrapartida, desfavorecer devido às reduções da solubilidade do O<sub>3</sub> no líquido e da força motriz proporcionada pela concentração do O<sub>3</sub>.

No estudo de JANSEN *et al.* (2006), a distribuição do tamanho molecular de substâncias húmicas no processo de ozonização de águas de abastecimento em contactor com membrana de PVDF foi investigada. Nos experimentos relatados constatou-se que a transferência do ozônio para a fase líquida foi controlada de forma precisa pelo sistema com membranas. Os autores caracterizaram e identificaram alguns dos subprodutos da ozonização, tais como, ácido pirúvico, ácido fórmico e acetaldeído, e propuseram seus mecanismos de degradação denominada como degradação periférica (*outside-in trimming*).

Um contactor com membrana capilar a base de alumina foi empregado em conjunto com uma membrana de pervaporação com zeólita ZSM-5 para ozonização e separação simultâneas de compostos recalcitrantes (hidrogenoftalato de potássio) em águas no estudo de HENG *et al.* (2007). Uma redução 30 vezes maior do carbono orgânico total presente na fase líquida pôde ser observada ao utilizar a membrana capilar com alumina em relação ao dispersor de vidro comumente utilizado. Este fato deve-se ao reduzido tamanho de bolha (100 µm) produzida pelo contactor. De acordo com os autores, o processo apresentou 47% mais remoção do carbono orgânico total devido ao aumento da concentração do poluente orgânico na zona de reação.

ZHANG *et al.* (2009) investigaram o efeito do pH, da concentração inicial do corante e da vazão de gás e líquido no tratamento com contactor com membranas de PVDF de um efluente sintético contendo um corante (C.I. Acid Orange 52). Constatou-se uma redução da eficiência de descoloração do líquido com o aumento da concentração do corante. O inverso pôde ser observado com o incremento nos demais parâmetros. Com a variação do pH entre 5,6 e 8,6, observou-se que o pH não apresentou efeito significativo na remoção de cor.

No trabalho de ATCHARIYAWUT *et al.* (2009), a transferência de massa do O<sub>3</sub> na membrana de PVDF e os efeitos dos reagentes auxiliares (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaCl) da produção de corante (C.I. Reactive Red 120), do tempo de retenção hidráulico e da remoção da cor de um efluente sintético de uma indústria têxtil foram estudados. De acordo com os resultados, a

resistência a transferência de massa na fase líquida apresentou maior influência no fluxo de ozônio. Além disto, a presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na solução resultou em um aumento do fluxo de  $\text{O}_3$ , enquanto que a presença do  $\text{NaCl}$  ocasionou um efeito contrário. O aumento observado ocorreu devido à decomposição das moléculas de ozônio em radicais hidroxila, enquanto que a redução foi proporcionada pela redução da solubilidade do gás. O desempenho na descoloração foi inibido em 10% pela adição dos reagentes auxiliares. Em relação ao tempo de retenção hidráulico, o desempenho de remoção da cor aumentou com a ampliação do tempo de retenção no sistema.

BAMPERNG *et al.* (2010) evidenciaram o efeito das velocidades do líquido e gás, da temperatura do líquido e da presença de reagentes auxiliares ( $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) na transferência de massa para a remoção de cor no tratamento de um efluente sintético contendo corantes (C.I. Reactive Red 120, Acid Blue 113 e Direct Red 23). Os autores compararam o desempenho das membranas de PVDF e PTFE, e observaram que o fluxo de ozônio foi maior na membrana de PVDF, entretanto a longevidade da membrana de PTFE na operação foi maior (com 16h de operação), apresentando um fluxo mais estável. Em relação aos parâmetros do processo, um aumento da transferência de massa, e conseqüentemente da remoção da cor, foram reportados na presença do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , com aumento da velocidade e da temperatura do líquido, fato este não observado com aumento da velocidade do gás. Apesar da presença do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ter aumentado o fluxo de  $\text{O}_3$ , este composto proporcionou redução na remoção de cor com elevação do pH. A presença do  $\text{NaCl}$  também reduziu a remoção da cor do efluente, mas devido a diminuição da solubilidade do gás observou-se redução no fluxo do ozônio.

KUKUZAKI *et al.* (2010) realizaram uma comparação entre processos com transferência de massa de ozônio para água em dois tipos de membranas de vidro comercial a base de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , uma com característica hidrofílica e a outra que sofreu uma modificação química para apresentar característica hidrofóbica. Em ensaios com as mesmas condições, a membrana hidrofóbica apresentou um coeficiente de transferência de massa global de  $1,2 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ , valor este maior que o da membrana hidrofílica de  $2,1 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ . O menor coeficiente de transferência de massa apresentado pela membrana hidrofílica ocorreu devido à presença de líquido (água) nos poros. Em testes realizados com membranas com diâmetros diferentes (0,078 – 0,70  $\mu\text{m}$ ), o valor dos coeficientes não foi afetado em ambas as membranas, hidrofóbica e hidrofílica.

O efeito dos parâmetros de processo pH, sequestrador de radical hidroxila, taxa de recirculação do líquido, fluxo de gás e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de O<sub>3</sub> gasoso foram investigados por ZHANG e WANG (2011) para remoção da cor de uma solução de corante (C.I Acid Orange 7). Utilizando a combinação de peróxido de hidrogênio com um contactor com membrana de PVDF para transferir ozônio, observou-se que o processo de oxidação do corante pode ser ajustado por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. A presença do sequestrador (carbonato/bicarbonato) reduziu mais de 50% da remoção da cor, entretanto, o incremento nos demais parâmetros avaliados proporcionou um aumento da degradação do corante. O processo combinado O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou uma eficiência de remoção de 70% da DQO, enquanto que utilizando somente a ozonização a eficiência foi de 24%. A maior eficiência de remoção do processo combinado ocorreu devido à formação mais intensa de radicais hidroxila, os quais atuam rapidamente e sem seletividade na degradação do contaminante.

WENTEN *et al.* (2012) reportaram os efeitos de parâmetros, tais como pH, razão dos fluxos gás/líquido, comprimento da membrana e configuração do módulo, na ozonização de iodeto em água. O processo com membranas cerâmicas apresentou melhores resultados de oxidação em comparação ao processo convencional de borbulhamento. A melhor configuração obtida em relação à oxidação do iodeto foi com a passagem do líquido pelo casco e gás pelo lúmen da membrana. Segundo os autores, a maior conversão do iodeto ocorreu em pH 1, mas de acordo com a análise estatística o pH não apresentou efeito significativo na conversão quando comparado aos demais parâmetros. Assim, mantendo o pH em 2, obteve-se o coeficiente de transferência de massa de aproximadamente  $1,7 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ .

CHAN *et al.* (2012) estudaram a combinação de contactores com membranas em aço inoxidável para ozonização e separação por membranas cerâmicas a base de zeólita ZSM-5 com alumina para a remoção de compostos desreguladores endócrinos na produção de água. A combinação dos processos foi capaz de remover completamente o composto recalcitrante (hidrogenoftalato de potássio – KHP) e reduzir em 20% o tempo de residência necessário para a degradação. Além disto, a membrana cerâmica responsável pela separação foi capaz de aumentar em 30% a remoção do carbono orgânico total quando comparado com o processo tradicional em semi-batelada.

Dentre os processos de contato com membrana para tratamento de águas e efluentes com ozônio encontrados na literatura, a maior parte opera de forma dispersiva (com dispersão

de uma fase na outra) conforme os trabalhos apresentados anteriormente nesta seção. A operação do sistema de contactor com membranas para a ozonização de forma não dispersiva tem sido pouco investigada devido ao menor fluxo de transferência de ozônio quando comparado com o processo dispersivo. STYLIANOU *et al.* (2015a) avaliaram a eficiência de tratamento para purificação de água em um processo combinado de ozonização sem dispersão e de filtração com membrana. Neste trabalho foram investigados dois módulos em série com membranas cerâmicas, sendo a primeira membrana à base de alumina com uma camada superficial de polímero para reduzir a hidrofobicidade do material (utilizados 4 polímeros hidrofóbicos diferentes) e a segunda membrana de micro ou ultrafiltração. Segundo os autores, esta combinação de processos limitou em aproximadamente 25% a formação de incrustações na segunda membrana, mas nenhum efeito foi observado na remoção de carbono orgânico total. Na etapa de contato, o consumo de ozônio com as membranas modificadas apresentou um comportamento próximo da estequiometria com razão inferior a  $3,5 \text{ mg O}_3 \cdot \text{mg}^{-1} \text{ COT}$ . Apesar do sistema não dispersivo apresentar menor fluxo, o mesmo permite uma redução no consumo energético devido à não necessidade de destruição do ozônio não reagido.

STYLIANOU *et al.* (2015b) utilizaram uma membrana com 3 camadas para tratar água naturais contendo micropoluentes por um processo sem dispersão de ozônio. A primeira camada da membrana foi usada como suporte para as demais, a segunda contendo macrovazios para suportar as outras duas camadas e a terceira como camada microfiltrante. Neste trabalho os autores reportaram que a degradação do composto Endosulfan atingiu os limites da legislação vigente em 30 minutos de ensaio, mas a atrazina somente apresentou eficiências de remoção acima de 50 % em tempos superiores a 60 minutos. Observou-se também um aumento dos coeficientes de transferência de massa com incrementos no número de Reynolds, concluindo que membranas com grandes comprimentos e pequenos diâmetros internos apresentam altas eficiências na transferência de massa para o processo em questão. Apesar do aumento do custo de instalação no sistema não dispersivo, uma redução no custo operacional pode ser obtida devido à perda quase nula de ozônio.

Os trabalhos citados neste capítulo ilustram o desenvolvimento tanto dos processos de ozonização convencional quanto os contactores com membranas para o transporte de ozônio. Assim, diante da revisão bibliográfica realizada, verifica-se que a utilização de membranas para melhorar o processo de ozonização de águas e efluentes é bastante promissora, apesar da inclusão de uma resistência à transferência do ozônio. Entretanto, o processo com membranas

poliméricas somente será viável a partir da redução dos custos de instalação e operação envolvidos neste processo. Desta forma, estudos como o apresentado nesta tese devem ser realizados com o intuito de desenvolver o processo e fornecer informações que elucidem os caminhos a serem seguidos.

# CAPÍTULO 3

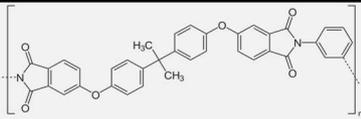
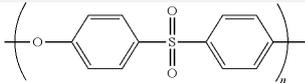
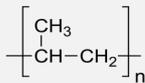
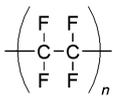
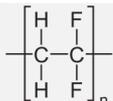
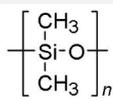
## MATERIAIS E MÉTODOS

*Este capítulo compreenderá a descrição das técnicas utilizadas na condução dos ensaios experimentais desta tese. Serão apresentados os testes de contato do O<sub>3</sub> com diferentes tipos de membranas, testes de transferência de massa para o sistema gás/líquido utilizando contactores e reator de borbulhamento direto, e testes de degradação do composto orgânico pelo sistema proposto. Nele, estarão também discriminados os equipamentos, reagentes, entre outros itens que foram utilizados no presente trabalho e que possam auxiliar no desenvolvimento de futuras pesquisas baseadas no assunto descrito nesta tese.*

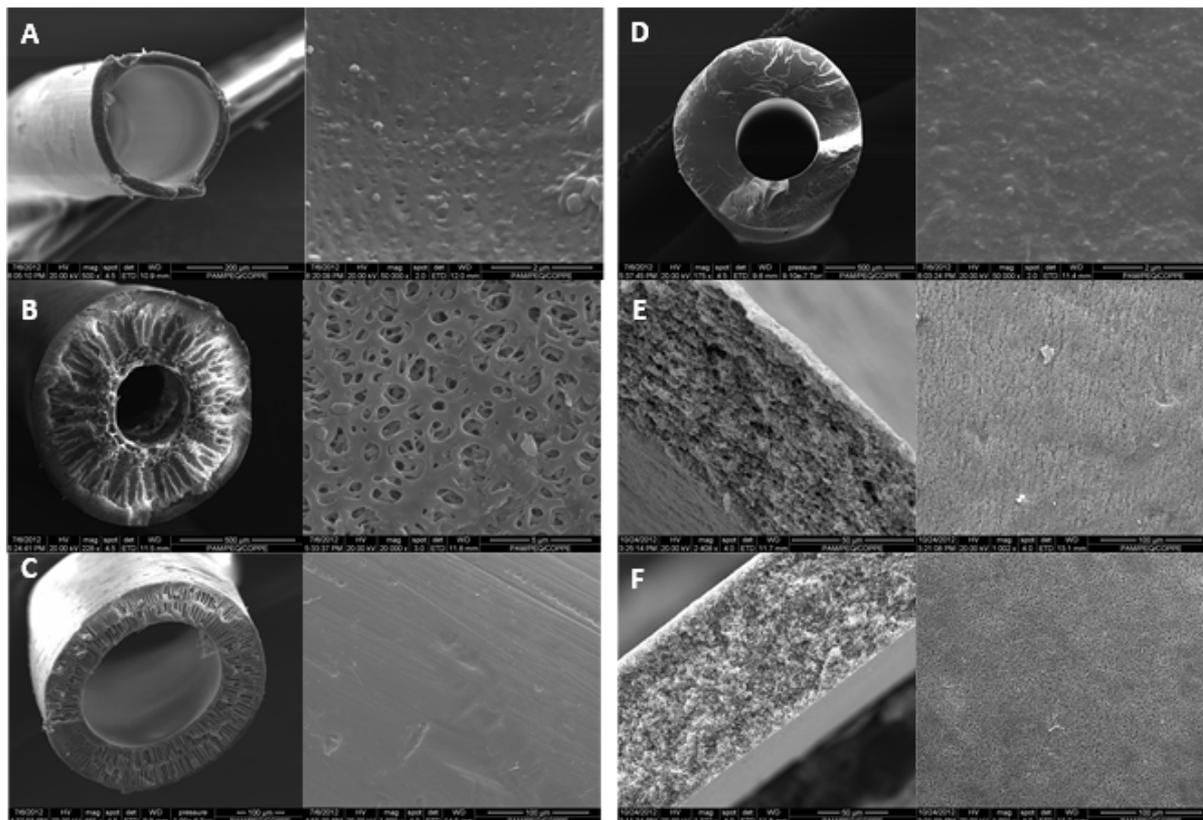
### 3.1 – Membranas

Para o estudo de verificação do ataque do ozônio à estrutura polimérica utilizaram-se 6 tipos de membranas comerciais. Algumas características destas membranas e os respectivos fabricantes encontram-se ilustrados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Membranas comerciais selecionadas para utilização nos experimentos de oxidação com ozônio.

<i>Polímero</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Porosidade da membrana (%)</i>	<i>Geometria</i>	<i>Fornecedor</i>
<b>Polieterimida (PEI)</b>		75	Fibra-oca	PAM Membranas Seletivas Ltda.
<b>Polietersulfona (PES)</b>		65	Fibra-oca	Praxair Co.
<b>Polipropileno (PP)</b>		30	Fibra-oca	Minntech Co.
<b>Poli (tetrafluoro etileno) (PTFE)</b>		85	Plana	Millipore Ltda.
<b>Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF)</b>		70	Plana	Millipore Ltda.
<b>Poli (dimetil siloxano) (PDMS)</b>		0	Fibra-oca	Medicone Ltda.

A Figura 3.1 ilustra as estruturas das membranas comerciais utilizadas e descritas na Tabela 3.1.



**Figura 3.1:** Foto-micrografias das membranas comerciais utilizadas. (A) PP com magnitude de 200  $\mu\text{m}$  à direita e 2  $\mu\text{m}$  à esquerda; (B) PEI com magnitude de 500  $\mu\text{m}$  à direita e 5  $\mu\text{m}$  à esquerda; (C) PES-PTFE com magnitude de 100  $\mu\text{m}$  à direita e 100  $\mu\text{m}$  à esquerda; (D) PDMS com magnitude de 500  $\mu\text{m}$  à direita e 2  $\mu\text{m}$  à esquerda; (E) PTFE com magnitude de 50  $\mu\text{m}$  à direita e 100  $\mu\text{m}$  à esquerda; e (F) PVDF com magnitude de 50  $\mu\text{m}$  à direita e 100  $\mu\text{m}$  à esquerda.

### 3.2 – Sistema de geração do ozônio e câmara de ozonização

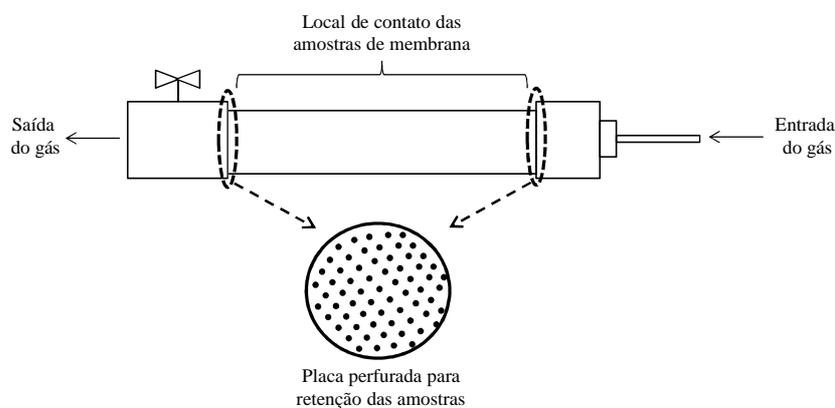
Para geração do ozônio gasoso para uso nos ensaios deste trabalho foram utilizados os gases oxigênio puro (99,9%) e ar comprimido seco (21% de  $\text{O}_2$ ) na corrente de alimentação do equipamento. Variações das concentrações de oxigênio foram obtidas através da mistura destas duas correntes de maneira a obter a concentração desejada de  $\text{O}_2$  no teste (21%, 40%, 70% e 99,9%).

O equipamento utilizado para a geração do ozônio foi o gerador UTK-O-8 da empresa Unitek (Figura 3.2) alimentado com gás a 3 bar. Este equipamento converte o oxigênio em ozônio através de descargas elétricas (método de descarga Corona) com capacidade máxima de geração de  $8,0 \text{ g.h}^{-1}$  de  $\text{O}_3$  operando com alimentação de gás de  $5,0 \text{ L.min}^{-1}$  a temperatura ambiente. Estas condições foram utilizadas nos ensaios de contato entre  $\text{O}_3$  e membranas poliméricas. O ozônio gasoso gerado foi medido constantemente através do analisador de ozônio gasoso H1 da empresa In USA (Figura 3.2).



**Figura 3.2:** Sistema de geração e medição de  $\text{O}_3$  gasoso. Na parte inferior da imagem está o gerador e na parte superior o analisador de  $\text{O}_3$ .

A Figura 3.3 ilustra a câmara usada para a promoção do contato entre as amostras de membranas e o ozônio. A câmara de contato é constituída por um tubo (onde são adicionadas 10 mg de cada amostra de membrana) contendo um disco perfurado em cada extremidade, uma luva metálica com encaixe NPT para injeção do gás em uma das extremidades e uma válvula para o controle da passagem do gás na outra extremidade.



**Figura 3.3:** Esquema ilustrativo da câmara de contato com destaque para a placa perfurada para retenção das amostras.

### 3.3 – Caracterização das membranas

As membranas comerciais utilizadas no ensaio de degradação do polímero e citadas no item 3.1 foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). A caracterização destes materiais ocorreu para a verificação de potenciais alterações estruturais e/ou químicas geradas pelo contato com o ozônio.

#### 3.3.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises morfológicas das membranas comerciais antes e após o contato com o ozônio foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da FEI Company, modelo Quanta 200, com detector ETD sob alto vácuo e corrente na faixa de 90 a 100  $\mu\text{A}$  (Figura 3.4). As amostras para as análises foram secas em vácuo a temperatura ambiente por 24 h e, posteriormente, fraturadas em nitrogênio líquido para evitar deformações. Este procedimento foi utilizado para determinar a seção transversal, espessura das membranas e os diâmetros do poro e externo da fibra. Em seguida, as amostras foram coladas em suportes para serem submetidas a um pré-tratamento por recobrimento com uma fina camada de ouro (aproximadamente 300Å) em um metalizador JEOL QUICK AUTO COATER tipo “*sputtering*” (Figura 3.5) para evitar que a voltagem da corrente de elétrons alterasse as características da amostra (Mulder, 1996).



**Figura 3.4:** Equipamento de microscopia eletrônica de varredura (MEV).



**Figura 3.5:** Amostras de membranas recobertas com ouro e presas ao suporte utilizado na metalização e análise de MEV.

### *3.3.2 – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

O espectrômetro FTIR Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, com refletância total atenuada (ATR) foi utilizado nas análises de infravermelho para verificação das ligações moleculares da estrutura molecular das amostras de membranas. Os espectros foram obtidos na região entre  $4000$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , utilizando 16 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  para cada amostra. Estas análises foram importantes, pois permitiram avaliar a diferença estrutural entre as amostras de membranas.

### *3.3.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)*

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador da Perkin-Elmer, modelo Pyris 1. Entre 5 e 10 mg de cada amostra foi colocada em uma célula de platina e submetida a

taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio, durante o intervalo de temperatura de 30 a  $800^{\circ}\text{C}$ . O acompanhamento da perda de massa das amostras com o variação da temperatura possibilitou avaliar a estabilidade térmica das membranas antes e após o contato com o ozônio.

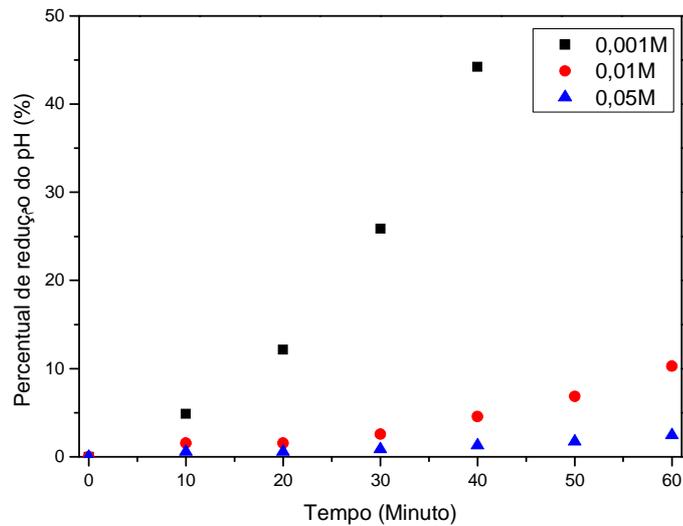
#### 3.3.4 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em um calorímetro da Perkin-Elmer, modelo DSC-7, em célula de alumínio fechada e vazão de nitrogênio de  $22,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa das amostras variou entre 5 e 10 mg. O equipamento foi previamente calibrado com os padrões In e Zn, e o programa de temperatura variou na faixa de  $-20$  a  $400^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As curvas obtidas foram utilizadas para verificar se houve alteração das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) dos materiais das membranas.

### 3.4 – Determinação da concentração do tampão

Após alguns testes preliminares com o processo de ozonização da água destilada por borbulhamento, observou-se uma redução considerável do pH da solução com o tempo de borbulhamento. A partir disto, optou-se em utilizar soluções de  $1,876 \times 10^{-3}\text{M}$  de ácido sulfúrico para os testes de transferência em meio ácido e tampão fosfato de sódio para os testes em meio neutro. Para isto, fez-se necessário a realização de ensaios para a verificação da menor concentração da solução tampão capaz de manter o pH estável durante o período dos testes de transferência sem que haja interferência da concentração da solução no processo de transporte do  $\text{O}_3$ .

A realização dos ensaios de verificação do tampão transcorreram através do borbulhamento do ozônio gasoso em três soluções tampão com diferentes concentrações (0,001M, 0,01M e 0,05M). Alíquotas do líquido foram coletadas durante o período de 60 minutos borbulhamento e o pH destas foi determinado. Através do percentual de redução determinado para o pH (Figura 3.6) e aceitando até 5% de redução, optou-se em utilizar a concentração de 0,05M para o tampão fosfato de sódio.



**Figura 3.6:** Variação do percentual de redução do pH no processo de borbulhamento com  $O_3$  em relação à concentração da solução tampão fosfato de sódio.

### 3.5 – Sistema de transferência de massa convencional por borbulhamento

O sistema de transferência de massa convencional (processo dispersivo) escolhido como comparativo com o processo proposto (não dispersivo) foi o processo com coluna de borbulhamento. Dessa forma, para a realização dos ensaios de ozonização e de oxigenação por borbulhamento, construiu-se uma coluna em acrílico de 15 cm de altura e 8 cm de diâmetro (Figura 3.7). A base da coluna foi construída em formato cônico com angulação de  $30^\circ$  para auxiliar a hidrodinâmica do líquido (para proporcionar que o líquido no topo da coluna seja empurrado sem dificuldade para a base e depois suba acompanhando as bolhas), onde na parte central há a injeção e dispersão do gás através de um meio poroso em aço inox com 0,5 cm de espessura.

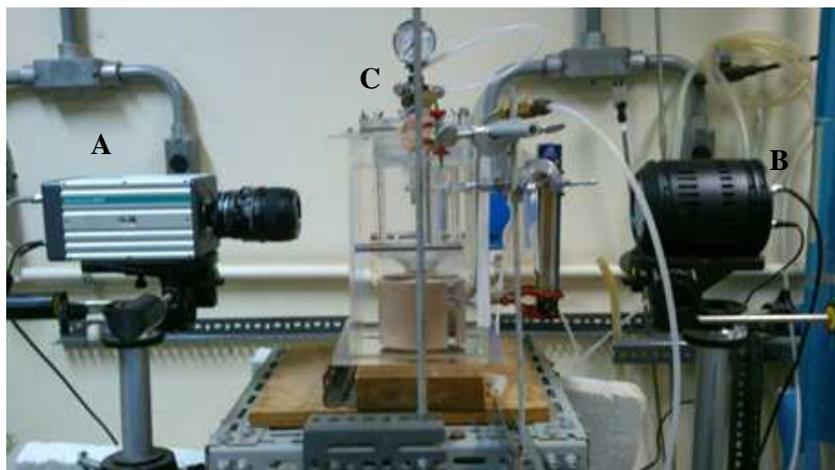


**Figura 3.7:** Coluna de borbulhamento de um processo convencional de ozonização.

A coluna foi fechada no topo para canalizar o ozônio, não transferido para o líquido, para um tanque contendo iodeto de potássio onde foi neutralizado para evitar a oxidação indesejada. O líquido foi recirculado por uma bomba FloJet (de  $50 \text{ L.h}^{-1}$ ) através de uma serpentina mergulhada em um banho-maria para controlar a temperatura do teste, mantendo-a entre  $23,5^\circ$  e  $26,5^\circ\text{C}$ . Nesta mesma linha foi inserido um sensor (modelo AS-500 da Ozone Solutions) para determinação da concentração de  $\text{O}_3$  presente na corrente líquida. Alíquotas do líquido foram coletadas através de uma válvula contida na linha de reciclo durante os testes com contaminante para quantificação do mesmo.

### **3.6 – Análise da ascensão das bolhas da coluna de borbulhamento**

A análise da ascensão das bolhas teve por objetivo determinar o tamanho médio das bolhas geradas no difusor da coluna de borbulhamento, bem como suas áreas superficiais médias para transferência de massa e a velocidade média de ascensão das bolhas. As bolhas foram fotografadas, nas mesmas condições operacionais utilizadas nos ensaios de transferência, por uma máquina fotográfica SONY Mavica<sup>®</sup> com velocidade de obturação de 1/1000 segundos e flash de luz de alta frequência (60Hz). Para maior nitidez das fotos, a coluna de borbulhamento foi mantida mergulhada em um tanque quadrado de acrílico com glicerina para reduzir distorções pelo desvio da luz da passagem através do sistema. O sistema de análise está ilustrado na Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Sistema de fotografia da ascensão das bolhas em um processo convencional de ozonização. (A) Máquina fotográfica, (B) Flash de luz de alta frequência e (C) coluna de borbulhamento mergulhada em tanque quadrado com glicerina.

### 3.7 – Sistema de transferência de massa através de membranas

O processo com membranas proposto neste trabalho tem por objetivo reduzir perdas do ozônio gasoso. A alteração do método dispersivo para o não dispersivo pode proporcionar redução do custo do processo e possibilitar um fácil controle e reutilização do ozônio não transferido.

Neste estudo, optou-se em utilizar um contactor com membranas para controlar a transferência entre as fases gasosa e líquida. O contactor com membranas de PP foi adquirido da empresa Minntech Corporation, modelo FiberFlo<sup>®</sup> com área de membrana de 2 ft<sup>2</sup> (0,19 m<sup>2</sup>), que apresenta 0,03 µm de diâmetro de poro. Os diâmetros interno e externo das fibras foram medidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) chegando-se aos valores médios de 251,4 µm e 279,2 µm, respectivamente. Com estes dados, foi possível estimar a quantidade de 2120 fibras em um dispositivo. O número de Reynolds das correntes foi obtido utilizando o diâmetro médio interno da fibra para a corrente gasosa e o diâmetro hidráulico do dispositivo (como detalhado no Anexo B) para a fase líquida. A Figura 3.9 ilustra o dispositivo contactor utilizado.



**Figura 3.9:** Módulo comercial com membranas de PP utilizado no processo não dispersivo.

### 3.7.1 – Experimentos de transferência de oxigênio com membranas

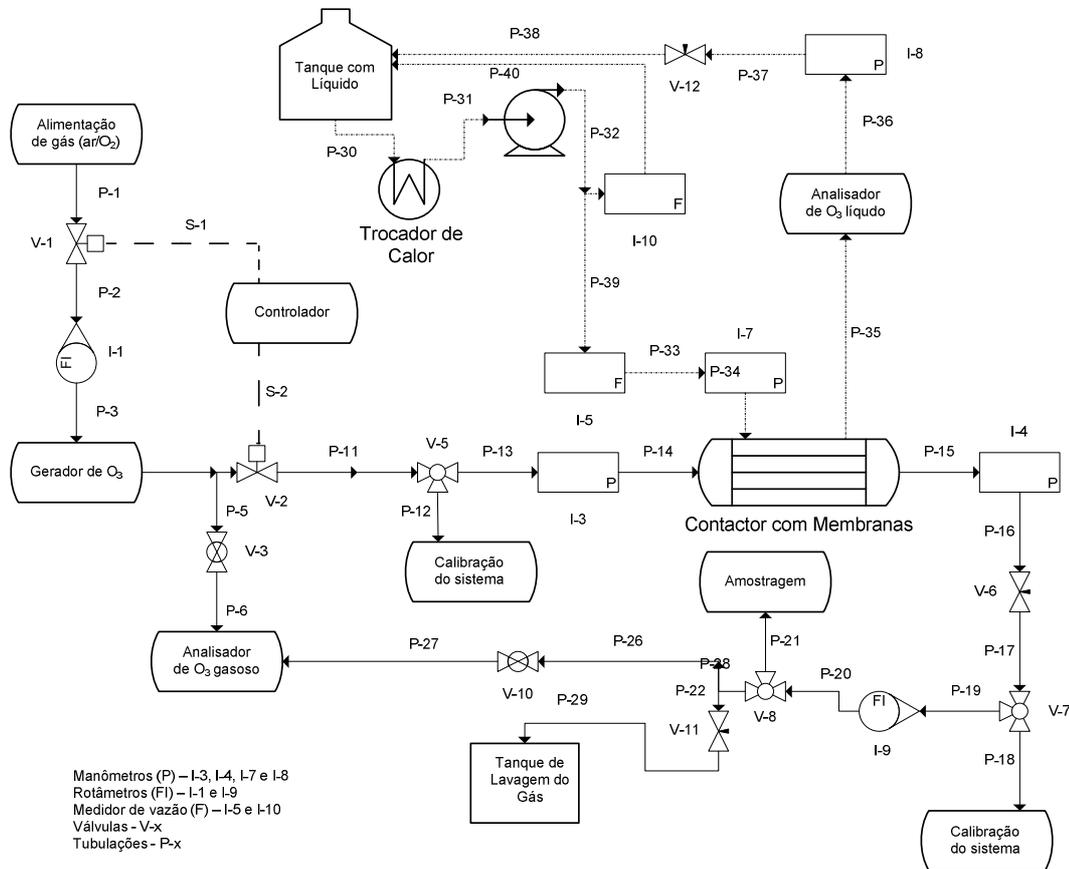
Para verificação da influência dos parâmetros concentração de sequestrante, vazão de líquido e vazão de gás no processo, realizaram-se ensaios para a transferência de  $O_2$  de forma a não afetar a integridade do dispositivo e pelo  $O_2$  ser um gás “mais amigável” para se manipular. Como sequestrante, utilizou-se o sulfito de sódio para representar um sistema de transporte de massa com reação, onde o composto captura o  $O_2$  que foi dissolvido na fase líquida. A pressão de 3 bar foi mantida na alimentação do gás em todos os experimentos. A partir disto, montou-se um planejamento de experimentos, conforme descrito na Tabela 3.2, para estudar o efeito de cada parâmetro na resposta concentração de  $O_2$  observada no líquido através da medição com um oxímetro localizado no tanque contendo o líquido.

**Tabela 3.2:** Planejamento dos experimentos de transferência de  $O_2$  com as faixas de cada parâmetro.

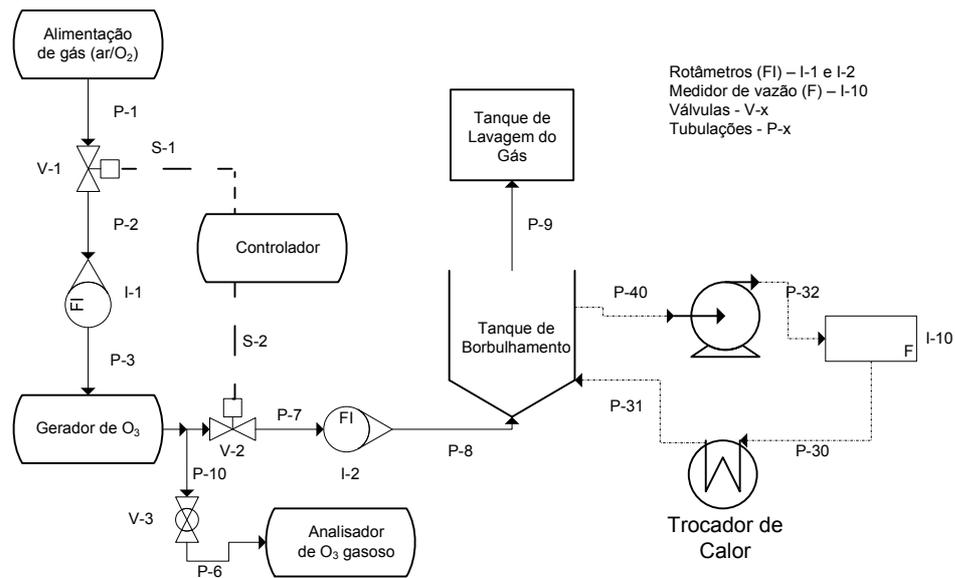
Experimento	Variável			Experimento	Variável		
	$[Na_2SO_3]$ (g.L <sup>-1</sup> )	$Re^{gás}$	$Re^{líq}$		$[Na_2SO_3]$ (g.L <sup>-1</sup> )	$Re^{gás}$	$Re^{líq}$
1	0,0	378	492	16	0,0	1402	492
2	0,5	378	492	17	0,5	1402	492
3	1,0	378	492	18	1,0	1402	492
4	1,5	378	492	19	1,5	1402	492
5	2,0	378	492	20	2,0	1402	492
6	0,0	378	861	21	0,0	1402	861
7	0,5	378	861	22	0,5	1402	861
8	1,0	378	861	23	1,0	1402	861
9	1,5	378	861	24	1,5	1402	861
10	2,0	378	861	25	2,0	1402	861
11	0,0	378	1230	26	0,0	1402	1230
12	0,5	378	1230	27	0,5	1402	1230
13	1,0	378	1230	28	1,0	1402	1230
14	1,5	378	1230	29	1,5	1402	1230
15	2,0	378	1230	30	2,0	1402	1230

### 3.7.2 – Processo de transferência de massa com membranas

Nos fluxogramas das Figuras 3.10 e 3.11 estão ilustrados ambos os processos estudados neste trabalho, tanto para os testes de transferência de massa com membranas quanto para os testes convencionais de borbulhamento, respectivamente, utilizando a transferência do  $O_3$  ou do  $O_2$ .



**Figura 3.10:** Fluxograma ilustrativo do processo com membranas.



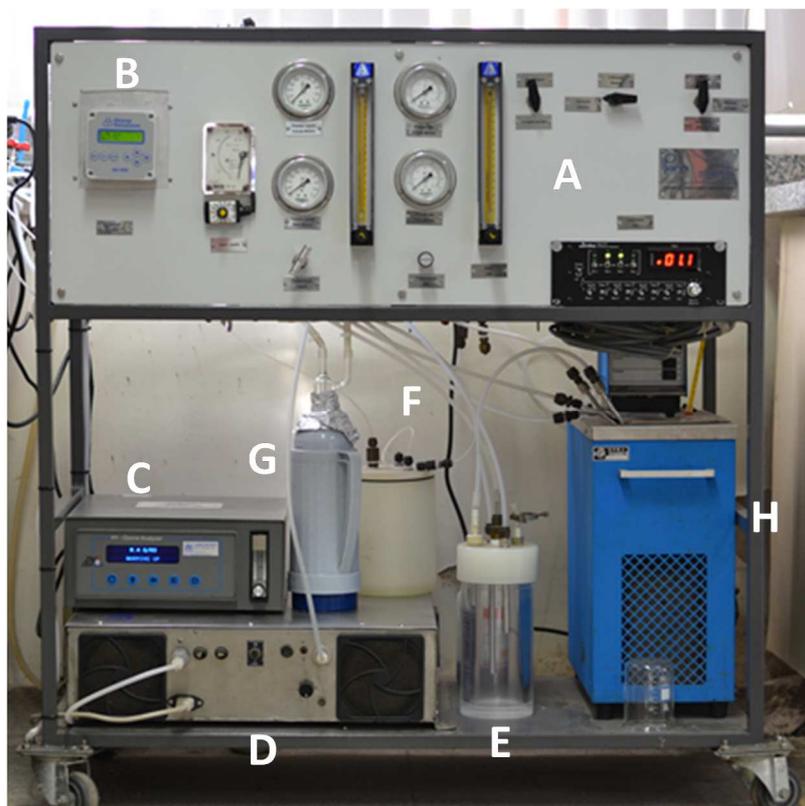
**Figura 3.11:** Fluxograma ilustrativo do processo de borbulhamento.

A alimentação dos processos ocorreu através de um cilindro de gás oxigênio puro ou por um compressor de ar com uma subsequente etapa de secagem da corrente (representada graficamente pelo bloco “alimentação de gás”) para não prejudicar a conversão no gerador. Esta corrente (P-1) passou por uma válvula pneumática (V-1) controlada por um sistema de controle eletrônico e medida através de um rotômetro (I-1) antes de ser alimentada no sistema de geração de  $O_3$ . Nos testes envolvendo a transferência de  $O_2$ , a etapa inicial de geração do  $O_3$  não foi utilizada (não houve uso do bloco “gerador de  $O_3$ ”).

Para os testes de transferência pelo processo convencional de borbulhamento (Figura 3.11), a corrente gasosa proveniente do gerador (de P-6 a P-10) foi direcionada para o sistema de dispersão passando por um rotômetro (I-2) para quantificação da vazão de entrada do sistema. Já para o sistema com membranas (Figura 3.10), a corrente gasosa (P-4) localizada após o gerador seguiu através de uma válvula pneumática (V-2) de controle de vazão para o dispositivo contactor com membranas. Antes e após deste dispositivo havia manômetros (I-3 e I-4) que mediam a pressão da corrente na entrada e na saída para determinação da perda de carga. As correntes gasosas de entrada e saída dos processos podem ser direcionadas para o analisador de  $O_3$  para quantificação no gás. As correntes de P-30 a P-40 ilustram o trajeto da corrente líquida utilizada para absorver o  $O_3$  ou o  $O_2$ . Nesta etapa foram utilizados medidores de vazão de líquido (I-5 e I-10), manômetros (I-7 e I-8), válvula agulha (V-12), bomba de

diafragma, trocador de calor e analisador de  $O_3$ , para realizar a recirculação da corrente, além dos controles de temperatura, pressão e quantificação do  $O_3$ .

A corrente gasosa foi injetada no contactor com vazões de 64,9 e 237,0 mL.min<sup>-1</sup>, enquanto na corrente líquida a vazão no teste com  $O_3$  foi de 7,0 L.h<sup>-1</sup> (para que houvesse detecção do analisador de  $O_3$  no líquido) e no teste com  $O_2$  foram de 20,0 a 50,0 L.h<sup>-1</sup>. Um “trap” foi mantido mergulhado em nitrogênio líquido para reduzir ainda mais a quantidade de vapor d’água na corrente gasosa. As pressões das correntes líquida e gasosa foram de aproximadamente 0,5 bar e o gradiente de pressão entre as fases mantido em no máximo 0,1 bar, sendo a pressão da fase gasosa ligeiramente maior. Os testes foram conduzidos com a temperatura do líquido em 25°C, com os medidores de  $O_3$  no gás e no líquido como descritos nos itens 3.2 e 3.5, respectivamente, e o gás que foi purgado do processo passou em um tanque com iodeto de potássio antes de ser descartado no ambiente a fim de evitar a emissão de ozônio. Na Figura 3.12 está ilustrado o sistema experimental utilizado.



**Figura 3.12:** Sistema de transferência de massa não dispersivo com membranas. (A) Painel de controle; (B) Analisador de  $O_3$  no líquido; (C) Analisador de  $O_3$  no gás; (D) Gerador de  $O_3$ ; (E) Tanque da corrente de líquido; (F) Tanque de iodeto de potássio; (G) *Trap* com nitrogênio líquido; e (H) Banho-Maria.

### 3.7.3 – Processo de secagem e desobstrução dos poros da membrana

Após cada processo de transferência do ozônio, o dispositivo contactor passou por um processo de remoção do líquido que, porventura, tenha entrado no poro da membrana. Este processo consistiu em isolar o dispositivo fechando a entrada e saída da corrente gasosa (extremidades das fibras de PP) e conectar a entrada e saída da corrente líquida (que dão acesso ao casco do dispositivo) em um sistema de vácuo. O sistema de vácuo foi composto por uma bomba gerando um vácuo de 760 mmHg e um “*trap*” para recolhimento do líquido retirado do dispositivo. Cada processo de secagem funcionou por 1h para garantir o máximo de remoção de líquido. Este período foi estipulado após a realização de alguns testes de verificação de retorno da permeabilidade do módulo em função do tempo.

### 3.7.4 – Teste do ponto de bolha

Devido ao problema observado nas membranas em relação ao ataque do O<sub>3</sub>, foram realizados testes para verificação da integridade das fibras quando se julgou necessário. Para tal, o dispositivo foi preenchido completamente com água destilada (no lúmen da fibra e no casco) e um gás inerte (nitrogênio) foi injetado lentamente em um dos lados do lúmen da fibra (a outra ponta da fibra e a entrada da corrente líquida no casco permaneceram fechadas). O processo consiste em o gás injetado empurrar o líquido para fora do dispositivo, com o aumento lento e contínuo da pressão do gás injetado, até ser possível observar a saída da 1ª bolha. A pressão que é observada no ato de saída desta bolha é chamada de ponto de bolha (pressão necessária para gerar uma bolha).

O ponto de bolha teórico para o contactor com membranas de PP utilizado pode ser estimado pela equação 3.3. Deste modo, se houver o surgimento da 1ª bolha em pressões abaixo de 47,98 bar, significa que houve o rompimento da fibra, e/ou alguma parte do dispositivo, permitindo a mistura das correntes (a linha de líquido do sistema passa para a linha de gás) e caracterizando a inutilidade do contactor.

$$F^{gás} = P \times \pi \times r^2 \quad \text{Equação 3.1}$$

$$F^{líq} = \gamma \times p = \gamma \times 2 \times \pi \times r \quad \text{Equação 3.2}$$

$$P = 2 \times \frac{\gamma}{r} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde  $F^{gás}$  e  $F^{líq}$  são as forças exercidas pelas correntes gasosa e líquida, respectivamente;  $P$  é a pressão na corrente gasosa;  $r$  é o raio do poro; e  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido. A equação 3.3 é obtida igualando as equações 3.1 e 3.2.

### 3.8 – Identificação e quantificação do contaminante modelo

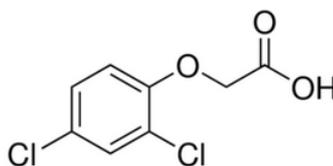
Para estudar a transferência de massa do ozônio com reação, optou-se em utilizar a molécula de um contaminante como modelo. Assim, foi necessário realizar análises para identificação e quantificação desta molécula durante o processo de ozonização.

#### 3.8.1 – Contaminante modelo

O contaminante modelo escolhido para ser utilizado neste trabalho foi o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D) da empresa Fluka (Padrão analítico PESTANAL<sup>®</sup>) e adquirido na Sigma-Aldrich em uma concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> com variação de aproximadamente 1 mg.L<sup>-1</sup>. Algumas características deste composto, bem como sua estrutura encontram-se na Tabela 3.3 e Figura 3.13, respectivamente.

**Tabela 3.3:** Características do composto modelo 2,4D.

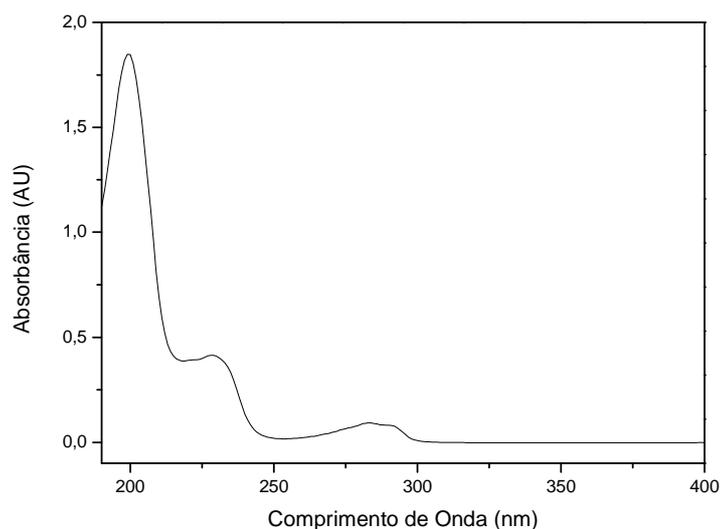
<b>Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D)</b>	
<b>Fórmula</b>	$\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
<b>Massa molecular</b>	221,04 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Número CAS</b>	94-75-7
<b>Densidade</b>	1,42 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Solubilidade</b>	600 mg.L <sup>-1</sup> (20°C)
<b>Ponto de fusão</b>	136-140°C
<b>Pressão de vapor</b>	0,4 mmHg (160°C)
<b>Aspecto</b>	Pó castanho claro
<b>Toxicidade em peixes (CL50)</b>	100 mg.L <sup>-1</sup> – 96 h



**Figura 3.13:** Estrutura química do 2,4D.

### 3.8.2 – Espectrofotometria

Para realizar a identificação e quantificação da molécula do 2,4D na solução, realizou-se uma varredura na faixa de absorção entre os comprimentos de onda 190 e 400 nm (Figura 3.14). Desta forma, foi possível determinar um comprimento de onda para ser utilizado na detecção e quantificação do composto na análise cromatográfica. O comprimento de onda de 283 nm foi escolhido devido à boa absorção nesta região do ultravioleta e à possibilidade da existência no meio líquido de outras moléculas (produtos da degradação) que apresentem absorção na região entre 190 e 250 nm, podendo causar distorções na identificação e quantificação do herbicida.

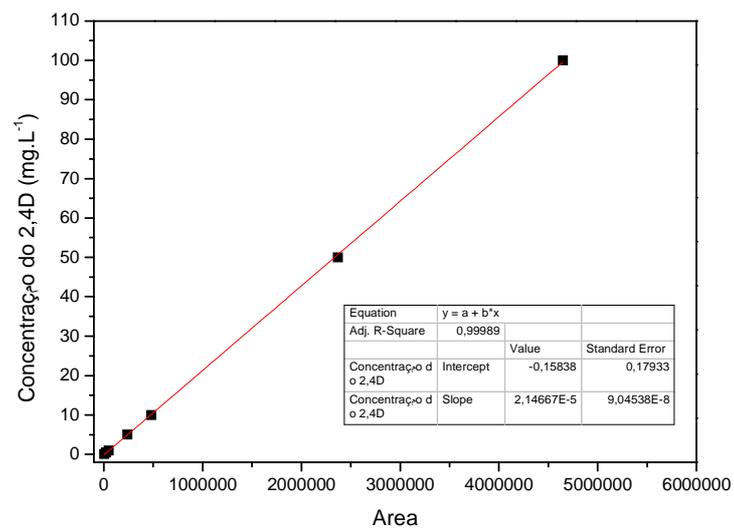


**Figura 3.14:** Espectro de absorção do composto 2,4D.

### 3.8.3 – Cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

A concentração do 2,4D na fase líquida foi determinada por cromatografia líquida, utilizando um cromatógrafo HPLC (Shimadzu Corporation) equipado com uma coluna de fase reversa tipo sílica gel (Supelco<sup>®</sup>, C-18) e pré-coluna com o mesmo material. A fase móvel foi composta por 30% acetona e 70% ácido orto-fosfórico 5 mM passando pela coluna com vazão de 0,9 mL.min<sup>-1</sup> a 40°C. O volume de 10 µL da amostra foi injetado em cada análise passando por um detector ultravioleta UV-20AC (Shimadzu Corporation) que realizou a quantificação em 283nm. A concentração do 2,4D na amostra foi determinada segundo a curva de calibração ilustrada da Figura 3.15. Esta curva relaciona a área obtida para o pico do herbicida com a concentração do mesmo na solução. Através da equação 3.4 é possível obter a concentração do 2,4D no meio líquido de acordo com a resposta cromatográfica.

$$\text{Concentração de 2,4D} = 2,147 \times 10^{-5} * \text{Área} - 0,158 \quad \text{Equação 3.4}$$



**Figura 3.15:** Curva de calibração do composto 2,4D para determinação da concentração por HPLC.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

*No presente capítulo, faz-se apresentação dos resultados obtidos durante o desenvolvimento da tese e discutindo-os de maneira a fundamentar, na melhor forma possível, as conclusões deste trabalho que visa estudar o acoplamento dos processos de separação por membranas (PSM) e de ozonização para redução de custos no tratamento de águas.*

### 4.1 – Avaliação do efeito do ozônio sobre os materiais poliméricos

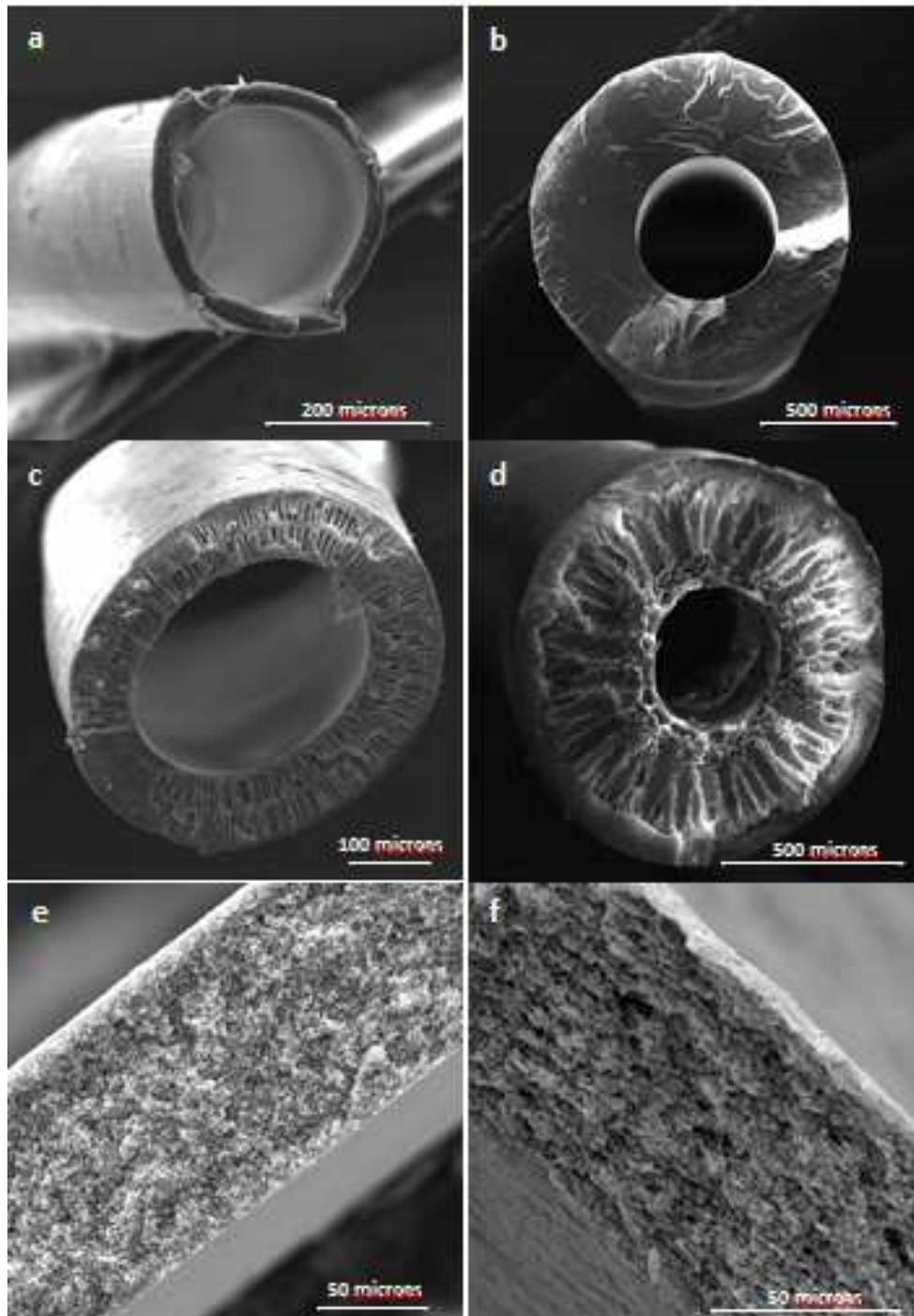
A transferência não dispersiva do ozônio para a fase líquida pode ser realizada por contactores com membranas, cuja área de contato do gás com a fase líquida é definida, assim como possibilita melhor controle das condições reacionais. Entretanto, os contactores com membranas, em geral, são constituídos de materiais poliméricos que podem reagir com o ozônio, reduzindo as propriedades mecânicas das membranas.

Para investigar a estabilidade e durabilidade de diferentes materiais poliméricos quando expostos ao ozônio, realizou-se ensaios para verificar o efeito do tempo de contato com o agente oxidante sobre as propriedades térmicas, químicas e mecânicas dos polímeros selecionados. O contato com o agente oxidante foi realizado em uma câmara, como apresentado no Capítulo 3, seção 3.1. Nesta câmara, amostras de membranas poliméricas permaneceram em contato com o ozônio gasoso por períodos de exposição definidos.

Após a exposição ao ozônio, as amostras das membranas foram analisadas em relação ao seu aspecto e integridade, bem como caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial por varredura (DSC) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A identificação de modificações, químicas e/ou morfológicas que possam ocorrer durante o processo de oxidação, auxiliam na elucidação do ataque do ozônio aos materiais selecionados.

A Figura 4.1 apresenta as foto-micrografias das seções transversais das membranas antes da exposição ao agente oxidante. Nota-se que as morfologias são distintas, conferindo diferentes propriedades mecânicas as membranas poliméricas. Observa-se que as membranas em fibra-oca de PP (Figura 4.1 (a)) possuem uma espessura de parede muito fina com poros abaixo da resolução utilizada, enquanto as fibras de PES e PEI (Figuras 4.1 (c) e (d)),

respectivamente) exibem poros na forma de macro-vazios em suas seções transversais. A Figura 4.1(b) ilustra que a membrana de fibra-oca de PDMS não possui poros visíveis, caracterizando-se como membrana de morfologia densa. Já as Figuras 4.1 (e) e (f) ilustram, respectivamente, as seções transversais das membranas de PVDF e PTFE, apresentando morfologias típicas de esponja com poros interconectados.

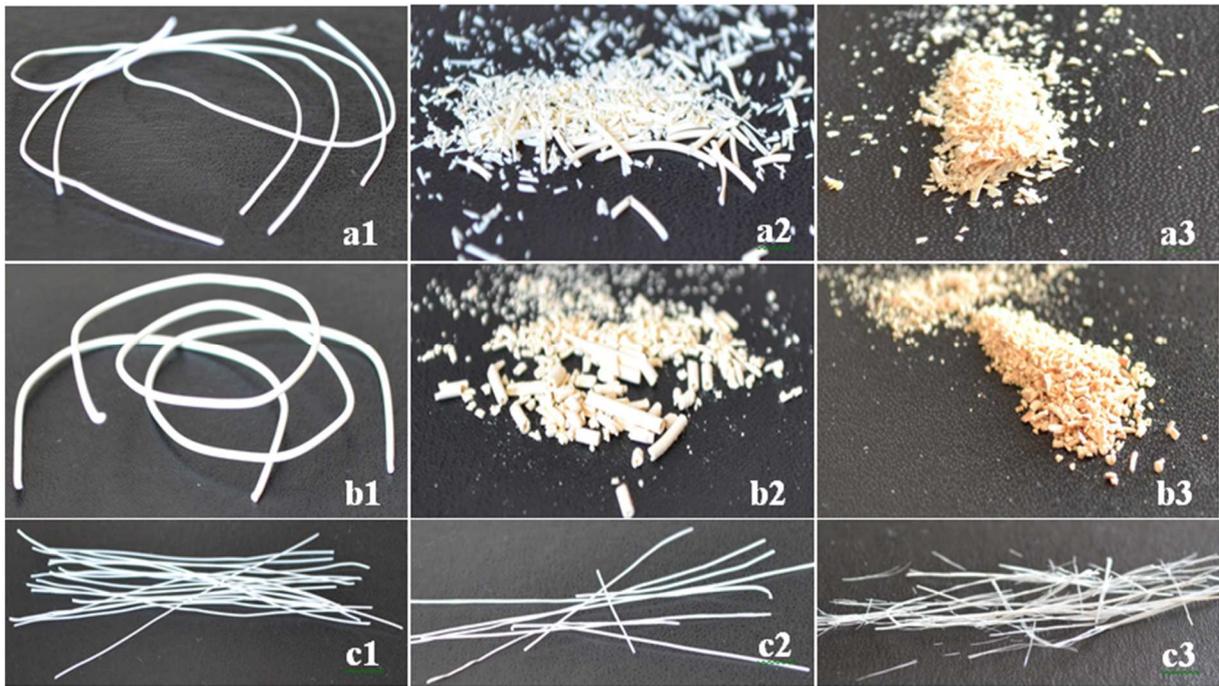


**Figura 4.1:** Fotomicrografias eletrônica de varredura das seções transversais das membranas poliméricas antes do contato com o ozônio. (a) PP; (b) PDMS; (c) PES; (d) PEI; (e) PVDF e (f) PTFE.

Após o contato com o ozônio, os materiais investigados apresentaram diferentes comportamentos. As membranas de PEI e PES foram severamente atacadas pelo ozônio em pouco tempo de contato, perdendo completamente suas propriedades mecânicas como ilustrado nas fotografias (a) e (b) da Figura 4.2. A destruição estrutural das membranas ocorreu de forma rápida devido à presença de duplas ligações entre carbonos na estrutura polimérica, como por exemplo, as existentes nos anéis aromáticos. A deterioração dos materiais quando em contato com o ozônio ocorre mais rapidamente quando estas duplas ligações estão presentes na cadeia polimérica principal. Mais especificamente, devido à natureza eletrofílica do ozônio atuar fortemente sobre as estruturas estáveis com grande densidade eletrônica, o que as tornam suscetíveis ao ataque pelo agente oxidante, gerando a abertura da ligação e rompimento da estrutura ou fragilização do material.

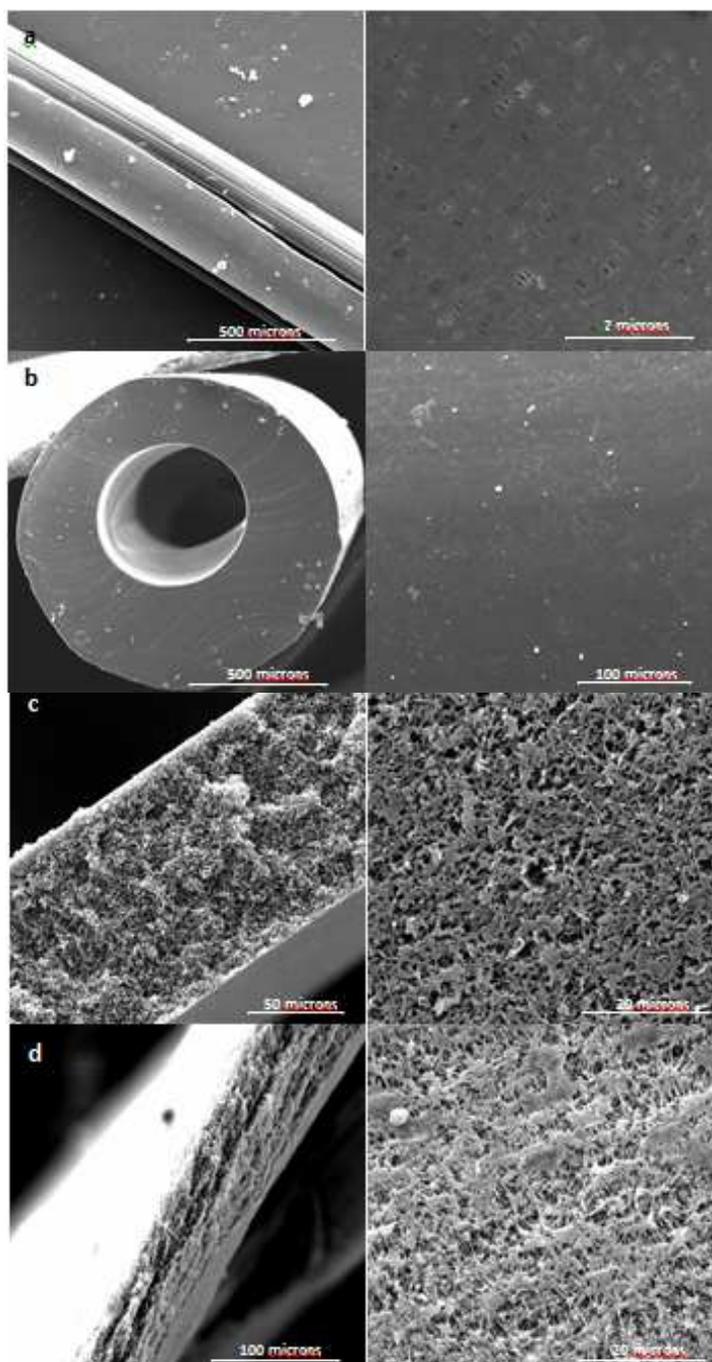
Na fotografia (c) da Figura 4.2 é possível verificar que a membrana de PP apresentou maior resistência à oxidação pelo ozônio que as outras duas amostras. Contudo, a membrana de PP também apresentou perda mecânica como as membranas de PES e PEI, mas a redução foi significativa somente após 4 horas de contato com ozônio, quando foi possível observar algum efeito visualmente. Desta forma, pôde-se confirmar a preferência do ataque às duplas ligações pelo ozônio.

As amostras das membranas de PDMS, PVDF e PTFE não apresentaram alterações macroscópicas significativas após 4 horas de exposição ao ozônio. As amostras de membranas de PP, PDMS, PTFE e PVDF foram novamente analisadas por MEV para observar qualquer modificação morfológica nestes materiais (Figura 4.3). Como as membranas de PEI e PES foram facilmente degradadas após pequeno tempo contato com o ozônio, a análise por MEV não foi realizada nestas amostras.



**Figura 4.2:** Fotografias das membranas poliméricas antes e após a exposição ao ozônio. Condições: antes do contato com o ozônio (a1) PES; (b1) PEI e (c1) PP. Após 2h de exposição ao ozônio: (a2) PES; (b2) PEI e (c2) PP. Após 4h de exposição ao ozônio: (a3) PES; (b3) PEI e (c3) PP.

As membranas de PP foram afetadas pela oxidação com o ozônio somente após 4 horas de exposição, como discutido anteriormente, e na Figura 4.3(a) observa-se sua superfície externa em duas diferentes magnitudes. Na menor magnitude pode-se observar uma fratura longitudinal na fibra, o que pode ser atribuído a degradação do polímero. Com uma maior aproximação, observam-se os poros típicos da membrana de PP, entretanto estes poros estão ligeiramente alargados, quando comparados com os poros originais. Os poros alargados aumentam a transferência de massa do ozônio para a fase líquida, mas também podem ocasionar perda da resistência mecânica. É importante ressaltar que as condições do teste de exposição ao ozônio foram muito mais severas que as encontradas em uma operação real de um contactor com membranas, ou seja, o uso de membrana de PP ainda pode ser considerado, desde que seja em condições moderadas de exposição ao ozônio.



**Figura 4.3:** Fotomicrografias eletrônica de varredura das membranas poliméricas após 4h de exposição ao ozônio. (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF e (d) PTFE. À esquerda, fotos da seção transversal, e à direita, fotos da superfície externa.

As Figuras 4.3 (b), (c) e (d) ilustram as seções transversais das membranas de PDMS, PTFE e PVDF, respectivamente. Nas fotomicrografias destas membranas não é possível observar modificações da estrutura, indicando alta resistência à oxidação pelo ozônio, quando comparado com os outros polímeros investigados.

A resistência à oxidação que estes materiais apresentaram pode ser explicada pela presença de pelo menos um átomo eletrofílico presente na estrutura polimérica, gerando uma deformação da densidade eletrônica. Esta deformação dificulta o ataque da molécula de ozônio à estrutura do material, impedindo o acesso do ozônio aos elétrons da ligação.

Com o objetivo de averiguar modificações moleculares nas estruturas poliméricas, realizaram-se análises de TGA e DSC. As temperaturas de degradação e fusão foram medidas antes e após o contato dos materiais com o ozônio para observar a estabilidade térmica das membranas poliméricas selecionadas.

Os resultados das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) das amostras de PP, PTFE e PVDF estão apresentados na Tabela 4.1, as quais são similares aos resultados reportados na literatura (MARK, 2007). Após o contato com o ozônio somente a membrana de PP apresentou uma redução significativa na  $T_m$ , a qual deve ser relacionada ao início da degradação da cadeia polimérica.

**Tabela 4.1:** Temperatura de fusão das amostras de membrana antes e após a exposição ao ozônio.

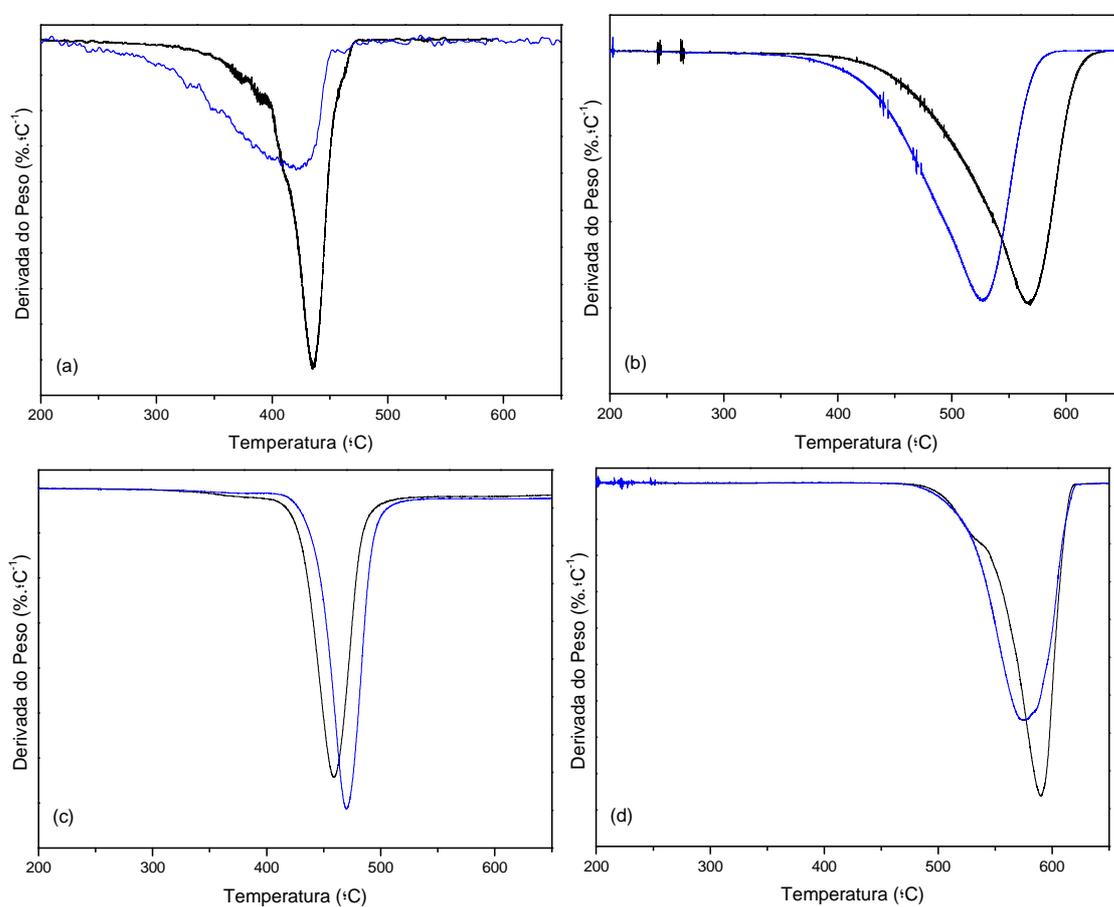
<i>Polímero</i>	$T_m$ (°C)		
	<i>Sem contato</i>	<i>2 horas de contato</i>	<i>4 horas de contato</i>
<b>PP</b>	162,2	159,2	152,4
<b>PTFE</b>	326,7	326,9	327,2
<b>PVDF</b>	159,5	159,5	159,5

Cada material possui uma faixa de  $T_m$  característica e por este motivo a alteração da temperatura de fusão de materiais poliméricos significa que a estrutura sofreu alguma modificação química. No caso do contato entre o PP e o  $O_3$ , a ligação entre carbonos é atacada, na ramificação ou na cadeia principal, ocorrendo uma adição de um oxigênio na estrutura. Se essa oxidação ocorre na cadeia principal, a estrutura polimérica é rompida com a formação de uma carbonila, tornando o material quebradiço como apresentado na Figura 4.2 (c3).

Um polímero é termicamente estável até este alcançar sua temperatura de decomposição característica. O processo de decomposição ocorre de duas formas, como despolimerização em cadeia ou decomposição aleatória. No primeiro processo, há a liberação

de uma unidade polimérica do final da cadeia ou de um elo mais fraco. No outro processo, há rupturas na cadeia em localizações aleatórias, gerando uma mistura dispersa de fragmentos. Ambos os processos proporcionam perda de massa e, conseqüentemente, redução da massa em determinada temperatura. A redução da temperatura de degradação significa maior flexibilidade do polímero e menor resistência térmica.

Na Figura 4.4 estão ilustrados os comportamentos da derivada da perda de massa das amostras de PP, PDMS, PVDF e PTFE em função da temperatura nas análises de termogravimetria. O ponto de inflexão da derivada (na “banda”) corresponde à temperatura mais representativa da degradação térmica do polímero.



**Figura 4.4:** Análise Termogravimétrica do (a) PP, (b) PDMS, (c) PVDF e (d) PTFE. As linhas pretas são relativas às amostras sem contato com ozônio e as linhas azuis são às amostras após 4h de ozonização.

Na Figura 4.4 (a) é possível observar que o PP apresenta uma variação considerável no ponto de inflexão da derivada e na temperatura de início de degradação após 4 horas de contato com o O<sub>3</sub>. Este dado corrobora a análise morfológica realizada anteriormente.

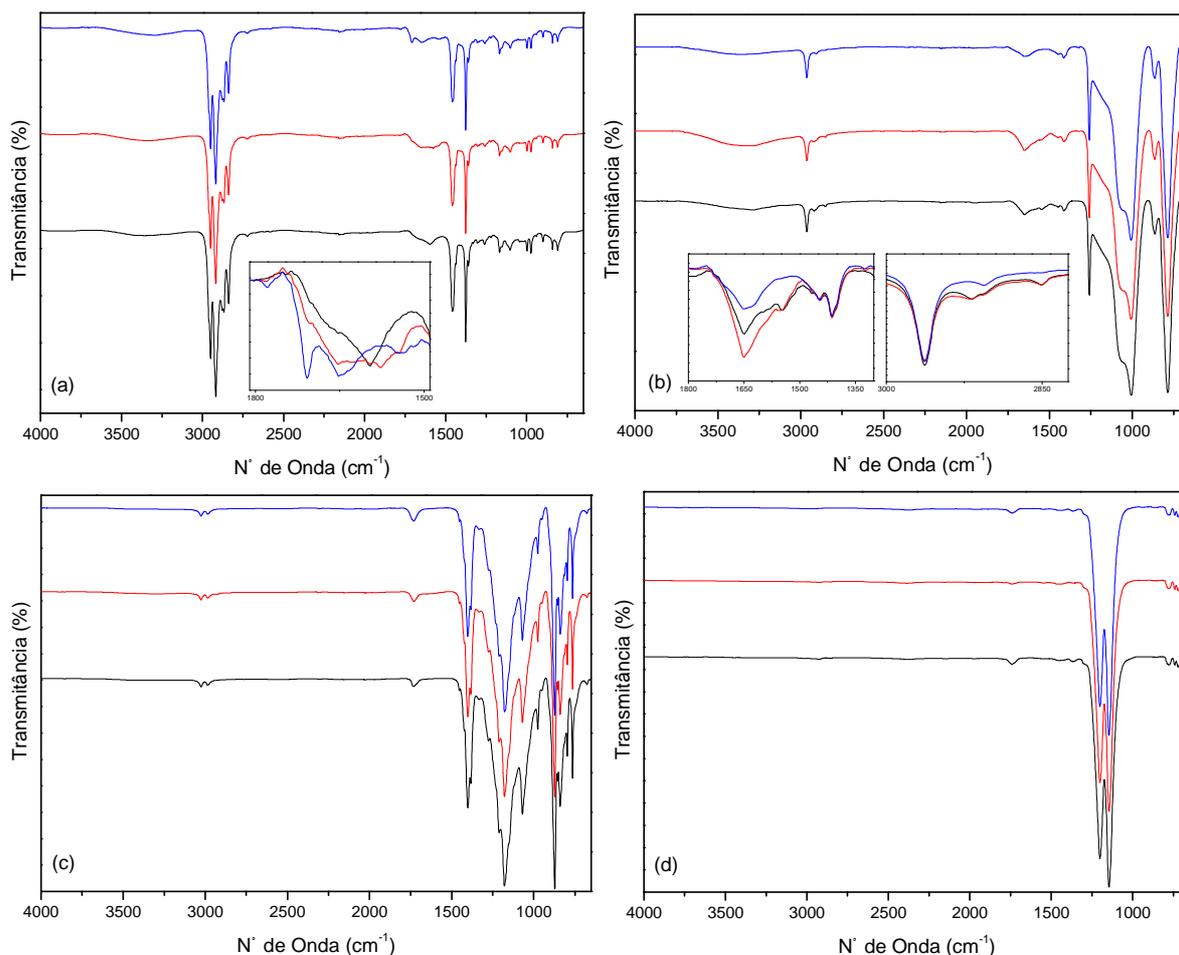
Como ilustrado na Figura 4.4 (b), a membrana de PDMS apresentou uma pequena mudança na faixa de temperatura onde ocorre a degradação. Esta mudança pode ser atribuída à formação de uma fina camada de dióxido de silicone como proposto por OUYANG *et al.* (2000), tornando o material de PDMS mais frágil pela redução da espessura da membrana.

As amostras de PVDF e PTFE, respectivamente na Figura 4.4 (c) e (d), não apresentaram modificações significativas da faixa de temperatura de degradação, indicando que o contato com o ozônio não afetou a estabilidade térmica destes materiais.

Espectros de FTIR das amostras poliméricas foram obtidos para investigar o efeito da exposição ao ozônio. A Figura 4.5 apresenta os espectros de FTIR das membranas de PP, PVDF, PDMS e PTFE antes do contato com o ozônio e após 2 e 4 horas de exposição.

O espectro de FTIR da membrana de PP é retratado na Figura 4.5 (a), sendo possível observar alterações nas bandas carbonila (C=O) e alquila (C-H), as quais são relacionadas a reação com o ozônio. O aparecimento de uma banda em 1708 cm<sup>-1</sup>, região de grupos carbonila de cetona, também exprime estas alterações ocorridas na estrutura polimérica.

Modificações similares também foram observadas para as membranas de PDMS (Figura 4.5 (b)). Além destas, observou-se alterações na região espectral de 2990-2855 cm<sup>-1</sup> e 1485-1415 cm<sup>-1</sup>, de grupamentos alquila de cadeia longa com deformação axial (simétrica e assimétrica) e deformação angular assimétrica, respectivamente (SILVERSTEIN *et al.*, 2005). Após duas horas de exposição ao ozônio, um aumento na banda em 1645 cm<sup>-1</sup>, relativa às duplas ligações, também é observado na Figura 4.5 (b). Este dado está relacionado ao grupamento carbonila formado pela ozonização do grupo alquila do PDMS. Entretanto, após 4 horas de exposição ao ozônio é observado uma redução dessa banda, significando uma remoção da ligação C=O na forma de óxido de silicone (OUYANG *et al.*, 2000). Isso é importante para realçar que nenhuma modificação foi observada nas bandas relacionadas às ligações Si-O-Si (865 cm<sup>-1</sup>) ou -CH<sub>3</sub> na ligação Si-CH<sub>3</sub> (785 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 4.5:** Espectros de FTIR das membranas selecionadas. (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF e (d) PTFE. As linhas pretas são relativas às amostras sem contato com ozônio. As linhas vermelhas e azuis são relativas às amostras após 2h e 4h de ozonização, respectivamente.

As Figuras 4.5 (c) e (d) ilustram os espectros das membranas de PTFE e PVDF, respectivamente. Nenhuma modificação foi observada nas amostras após 4 horas de exposição ao ozônio, confirmando a resistência das membranas à oxidação e que estes materiais são os mais apropriados para utilização em contactores com membranas para o processo de ozonização.

## 4.2 – Verificação das condições na geração de ozônio

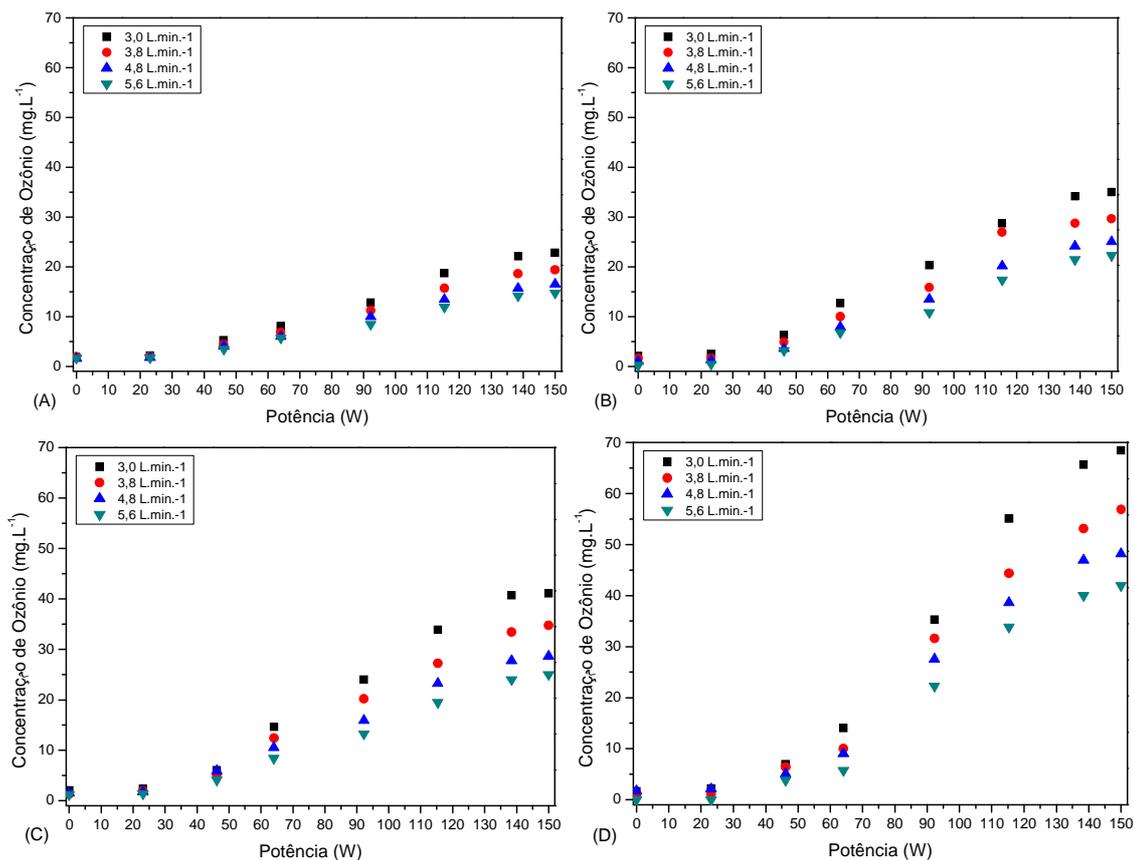
Para determinar a quantidade de energia necessária para uma concentração específica de ozônio dissolvida na fase líquida, bem como para estudar as condições de conversão do

oxigênio ao ozônio, investigou-se o efeito da concentração de oxigênio e da vazão da corrente de alimentação sobre a geração de ozônio. A análise desta etapa é fundamental para a compressão do desempenho dos contactores com membranas acoplados ao gerador de ozônio, alvo desta tese.

Inicialmente, investigou-se a relação entre a vazão de alimentação (tempo de residência do gás no equipamento) e a geração de ozônio na saída do equipamento. Em seguida, os testes foram realizados com concentrações de oxigênio distintas na alimentação a fim de verificar a possibilidade de reduzir os custos do processo. Para isto, todos os testes de geração foram realizados variando a potência consumida entre 0 e 150 W.

Na Figura 4.6 estão ilustrados os comportamentos das variações de vazão da corrente gasosa de alimentação em concentrações fixas de oxigênio. Nas quatro vazões estudadas foi possível observar um comportamento sigmoidal para a concentração de ozônio em função da potência consumida pela descarga elétrica (descarga corona). A concentração de ozônio apresenta uma variação aproximadamente linear apenas na região de potência entre 40 a 140 W.

Considerando na análise somente valores entre 40 e 140 W de potência consumida, podemos observar que quanto menor a vazão de alimentação, maior é a concentração gerada de  $O_3$  em uma mesma potência. A maior concentração de  $O_3$  obtida nas vazões menores é explicada pelo fato da redução da vazão proporcionar o aumento do tempo de contato entre o gás e o sistema dielétrico do equipamento (local onde há a descarga elétrica para a conversão do  $O_2$  em  $O_3$ ). Para o equipamento utilizado, a redução da vazão de gás somente pode ser realizada até um determinado ponto (45% do valor ótimo, determinado pelo fabricante), pois abaixo deste ponto o equipamento poderá sofrer superaquecimento e perda da eficiência de conversão, pois o gás serve também como agente refrigerante.



**Figura 4.6:** Influência da vazão de gás ( $O_2$ ) na geração de ozônio. (A) Corrente com 21% de oxigênio; (B) corrente com 40% de oxigênio; (C) corrente com 70% de oxigênio; e (D) corrente com 99,9% de oxigênio.

Na Tabela 4.2 estão descritos os coeficientes angulares das retas obtidas nos testes (em  $mg.L^{-1}.W^{-1}$ ), no intervalo entre 40 e 140W, que podem ser usados para analisar a influência das variáveis envolvidas. Nota-se que a sensibilidade do sistema de geração de ozônio é menor para a variável vazão da corrente de alimentação que para a concentração de oxigênio, visto a menor variação observada. Isto significa que a alteração provocada pela vazão influencia menos na geração de ozônio que a provocada pela concentração. Desta forma, pode-se reduzir a vazão de alimentação para diminuir a perda com o gás não convertido sem que haja uma alteração acentuada no processo de geração de ozônio e no comportamento do equipamento.

**Tabela 4.2:** Coeficientes angulares da geração de ozônio em  $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$  para cada conjunto de variáveis (percentual de oxigênio e vazão).

		Vazão de Alimentação			
		$3,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	$3,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	$4,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$	$5,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Quantidade de $\text{O}_2$	21%	0,535	0,568	0,602	0,621
	40%	0,861	0,971	1,006	1,047
	70%	1,052	1,083	1,105	1,133
	99,90%	1,794	1,865	2,045	2,132

Ao analisar o efeito da concentração de oxigênio na corrente de alimentação, observa-se que a variação do coeficiente linear se torna maior com o aumento na concentração de  $\text{O}_2$  na corrente. Isto ocorre devido ao acúmulo das moléculas de  $\text{O}_2$  na câmara de conversão ocasionado pelo aumento da pressão parcial deste gás e, conseqüentemente, a menor distância dentre moléculas e a maior presença do  $\text{O}_2$  em contato com a superfície do sistema dielétrico. A maior pressão parcial do oxigênio na câmara aumenta a probabilidade de choques entre os átomos de oxigênio e as moléculas do gás após a ruptura gerada pela descarga elétrica.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os dados de conversão obtidos em cada experimento, sendo o mínimo correspondente à menor tensão gerada para conversão no ensaio e o máximo a maior tensão. A baixa conversão em  $\text{O}_3$  apresentada nos testes corroboram as informações encontradas na literatura (FOLLER, 1993 *apud* QUISPE, 2010; DI BERNARDO e PAZ, 2008). O aumento na eficiência de conversão obtidos no processo é um indicativo que a redução da vazão de gás de alimentação deve ser utilizada.

**Tabela 4.3:** Determinação da conversão de oxigênio em ozônio com diferentes vazões e concentrações de oxigênio de alimentação.

Vazão de gás		$5,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$				$4,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$				$3,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$				$3,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$			
Concentração de $\text{O}_2$		99,9%	70%	40%	21%	99,9%	70%	40%	21%	99,9%	70%	40%	21%	99,9%	70%	40%	21%
Conversão (%)	Máximo	1,08	0,92	1,43	1,81	1,24	1,05	1,61	2,03	1,46	1,28	1,91	2,38	1,76	1,51	2,25	2,79
	Mínimo	0,27	0,12	0,04	0,57	0,12	0,16	0,18	0,53	0,08	0,14	0,28	0,63	0,12	0,21	0,37	0,67
Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Máximo	42,0	25,0	22,3	14,8	48,3	28,7	25,1	16,6	56,9	34,8	29,7	19,4	68,5	41,1	35,0	22,8
	Mínimo	3,8	1,2	0,2	1,7	1,7	1,6	1,0	1,6	1,1	1,4	1,6	1,9	1,7	2,1	2,1	2,0
Vazão mássica ( $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Máximo	14,11	8,40	7,49	4,97	13,91	8,27	7,23	4,78	12,97	7,93	6,77	4,42	12,33	7,40	6,30	4,10
	Mínimo	1,28	0,40	0,07	0,57	0,49	0,46	0,29	0,46	0,25	0,32	0,36	0,43	0,31	0,38	0,38	0,36

De acordo com YANALLAH *et al.* (2006), em sistemas de geração de ozônio através do processo de descarga corona, somente a camada do gás que está em contato com a

superfície do sistema dielétrico recebe a descarga elétrica, na qual, conseqüentemente, haverá a conversão do gás para ozônio. Isto explica os resultados observados na Tabela 4.3 onde a maior conversão foi obtida em testes com a corrente com menor concentração de oxigênio no interior da câmara de reação. Para uma mesma vazão de gás e tensão aplicada pelo equipamento, obtiveram-se conversões crescentes de  $O_3$  com a diminuição do percentual de  $O_2$  na alimentação.

A exceção para este comportamento foram os testes com alta concentração de oxigênio (99,9%). Isto ocorreu possivelmente devido à ausência de partículas de vapor d'água na corrente gasosa, visto que a mesma usada nos ensaios foi injetada a partir de um cilindro de  $O_2$  puro e seco (99,9% de  $O_2$ ), diferentemente das demais correntes que foram injetadas a partir do enriquecimento do ar comprimido com o gás  $O_2$  puro e seco. A presença de partículas de vapor d'água na geração de ozônio promove a redução da área de contato entre o sistema dielétrico e as moléculas de  $O_2$  e, conseqüentemente, a redução da conversão do oxigênio gasoso em  $O_3$ .

### 4.3 – Processo de transferência de massa para a fase líquida

Para investigar a transferência de componentes da fase gasosa para a fase líquida nos contactores com membranas, optou-se pelas fibras ocas de polipropileno. Esta escolha foi devido à alta relação área/volume apresentada pelo mesmo e ao custo do material. Embora o PP tenha apresentado alguma alteração de suas propriedades pela reação com o ozônio, deve-se ressaltar que as condições de exposição foram extremas (c.a.  $80 \text{ mg.L}^{-1}$  por 4 horas), não impedindo seu uso nos testes de ozonização com contactores.

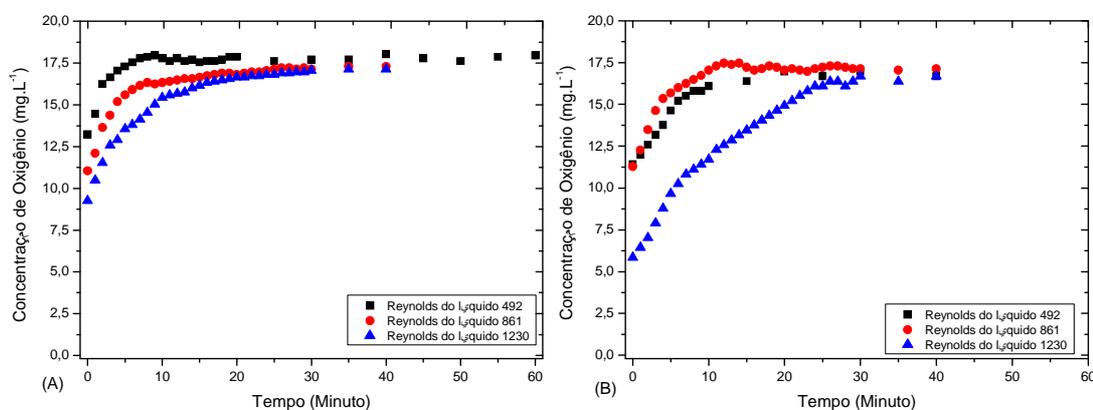
Para avaliar o processo de transferência de massa gás-líquido com e sem reação química, optou-se primeiramente por conduzir os experimentos utilizando ar comprimido como corrente gasosa para transferência de  $O_2$ , visto a maior facilidade de se trabalhar com este tipo de sistema. A reação de consumo de oxigênio na fase líquida ocorreu com o uso de sulfito de sódio. Desta forma, pode-se determinar a taxa de reação (considerando reação de *pseudo*-1ª ordem) e o coeficiente de transferência de massa do sistema para o oxigênio, e posteriormente relacioná-lo ao sistema utilizando o ozônio.

### 4.3.1 – Transferência de oxigênio

Inicialmente, utilizando água pura em equilíbrio com o ar ambiente, estudou-se a transferência de oxigênio do ar comprimido para a fase líquida, utilizando-se o planejamento de experimentos apresentado na seção 3.7.1. Os parâmetros do processo, concentração de sequestrante de oxigênio ( $[Na_2SO_3]$ ) e o número de Reynolds das correntes gasosa ( $Re^{gás}$ ) e líquida ( $Re^{líq}$ ), foram utilizados para avaliar a influência sobre os fluxos de massa e a taxa de reação. A fase gasosa foi alimentada por dentro das fibras, enquanto que a fase líquida foi alimentada externamente. A pressão de alimentação da fase gasosa foi mantida em 3 bar e a diferença de pressão através da membrana foi mantida próxima a zero.

#### 4.3.1.1 – Transferência de oxigênio sem reação

Os resultados obtidos para a concentração de  $O_2$  dissolvido na fase líquida sem a presença do sulfito de sódio encontram-se representados na Figura 4.7. Nesta figura pode-se observar a influência das condições de escoamento das fases gasosa e líquida na transferência de  $O_2$  e na concentração de equilíbrio do  $O_2$ . Nos menores números de Reynolds nas fases gasosa e líquida, obteve-se mais rapidamente a concentração de equilíbrio do  $O_2$  na fase líquida quando comparado com o maior Reynold estudado. Isto decorre do molhamento da membrana causando uma redução da transferência de massa entre as fases gasosa e líquida. Para todas as condições estudadas, o equilíbrio foi atingido após 30 minutos.



**Figura 4.7:** Influência da corrente líquida na transferência de massa. (A) Corrente gasosa com Reynolds 378 ( $65\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e (B) corrente gasosa com Reynolds 1402 ( $237\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

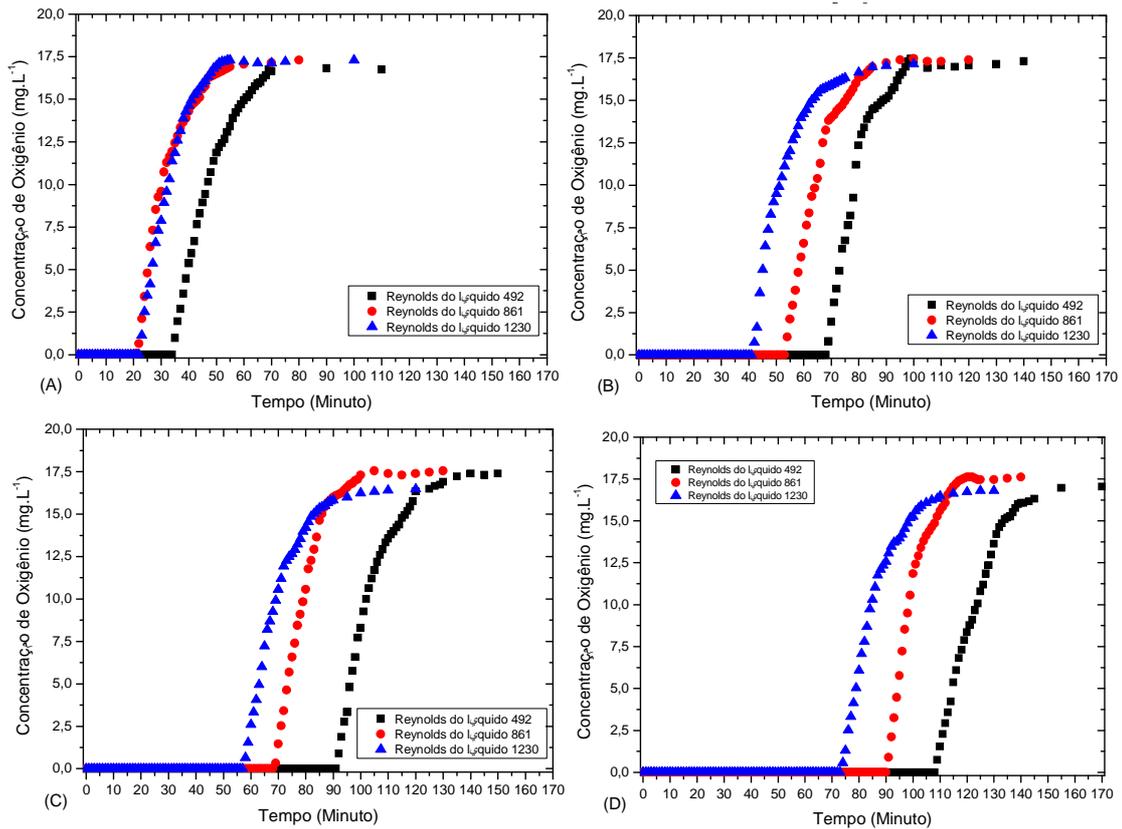
As concentrações de equilíbrio de O<sub>2</sub> encontradas nos experimentos sem reação foram superiores a estimada através da correlação estabelecida por BLANCH e CLARCK (1997) (8,12 mg.L<sup>-1</sup>), para a pressão atmosférica e na mesma temperatura usadas no processo (25°C). Isto possivelmente ocorreu devido ao fato da pressão da corrente de líquido ser ligeiramente maior que a pressão atmosférica (P = 1,5 barg) e da possibilidade de supersaturação da fase líquida no interior das fibras. Cabe ressaltar que a fase líquida é recirculada, passando por um tanque em que é efetuada a medida do oxigênio dissolvido.

Considerando a variação inicial da concentração de oxigênio na fase líquida, observadas nas curvas apresentadas na Figura 4.7, pode-se verificar que a corrente líquida exerce maior influência na transferência de O<sub>2</sub>. Fato explicado pela redução da espessura da camada limite de difusão na fase líquida, decorrente do aumento da vazão de líquido. Na fase gasosa a mobilidade das moléculas (difusividade) é maior, minimizando o efeito da vazão sobre a camada limite mássica.

#### 4.3.1.2 – Transferência de oxigênio com reação

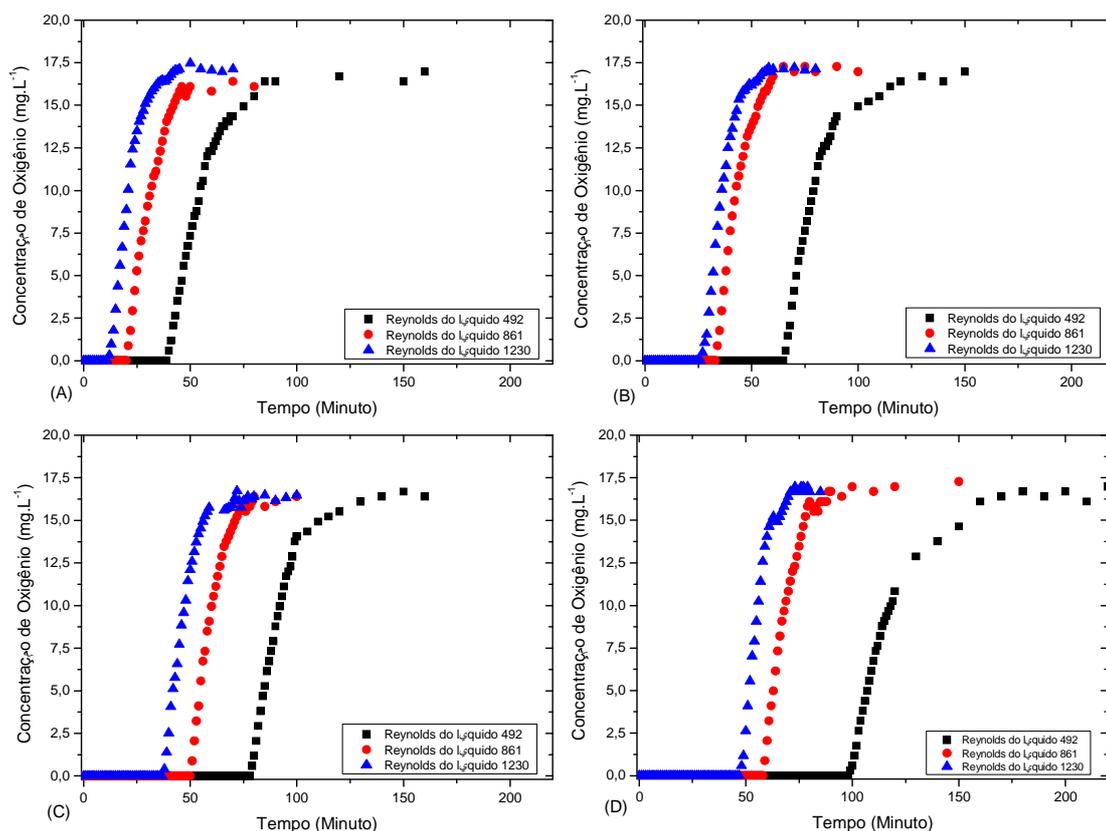
Testes de transferência de O<sub>2</sub> com reação foram conduzidos como descrito na seção 3.7.1, para verificar a influência da taxa de reação na transferência de massa. Para cada condição experimental utilizada, o perfil de concentração do oxigênio na fase líquida em função do tempo foi similar, diferindo somente na fase *lag* de cada curva. Esta diferença foi atribuída a reação de consumo do oxigênio, que depende da concentração do sulfito de sódio e da transferência de oxigênio para a solução. Os perfis obtidos podem ser observados nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

O perfil de concentração apresentado pelo sistema com membranas é similar ao obtido através do processo convencional de borbulhamento. Nos primeiros minutos do processo a concentração de O<sub>2</sub> permaneceu nula devido ao excesso do sequestrante e ao fato da reação com o sulfito poder ser considerada instantânea. A concentração do O<sub>2</sub> somente aumenta quando há consumo total do sulfito de sódio presente na solução. O aumento da concentração do O<sub>2</sub> prossegue até atingir a concentração de equilíbrio.



**Figura 4.8:** Influência das condições de escoamento da fase líquida na transferência de O<sub>2</sub>. Fase gasosa com Reynolds igual a 378 (65 mL.min<sup>-1</sup>). Concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na fase líquida (g.L<sup>-1</sup>): (A) 0,5; (B) 1,0; (C) 1,5; e (D) 2,0.

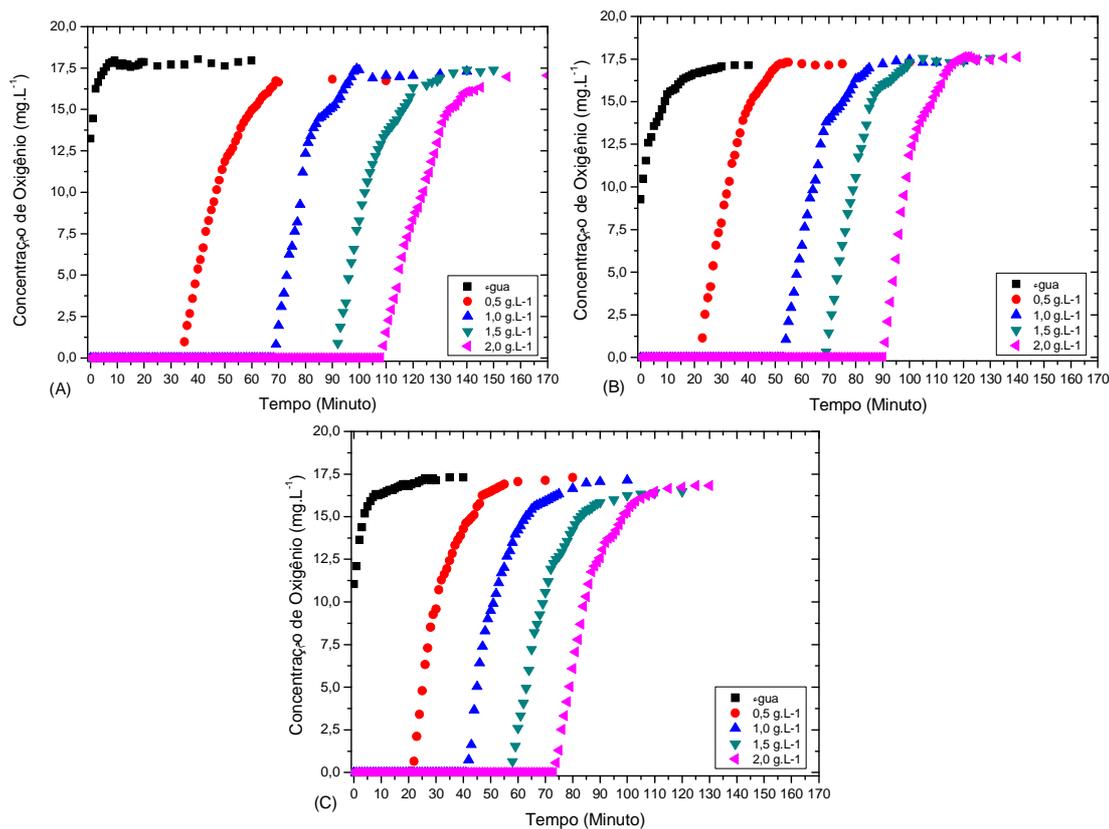
Observando os dados apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9, com concentrações reduzidas de sulfito, nota-se que o aumento do  $Re^{gás}$  de 378 para 1402 não apresentou alteração significativa na transferência de oxigênio, visto que os tempos da fase *lag* das curvas foram similares. Em soluções com maior concentração de sulfito de sódio a força motriz para o transporte do oxigênio permanece elevada por um período mais prolongado, levando a ligeiros desvios no perfil da concentração de O<sub>2</sub> dissolvido.



**Figura 4.9:** Influência das condições de escoamento da fase líquida na transferência de O<sub>2</sub>. Fase gasosa com Reynolds igual a 1402 (237 mL.min<sup>-1</sup>). Concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na fase líquida (g.L<sup>-1</sup>): (A) 0,5; (B) 1,0; (C) 1,5; e (D) 2,0.

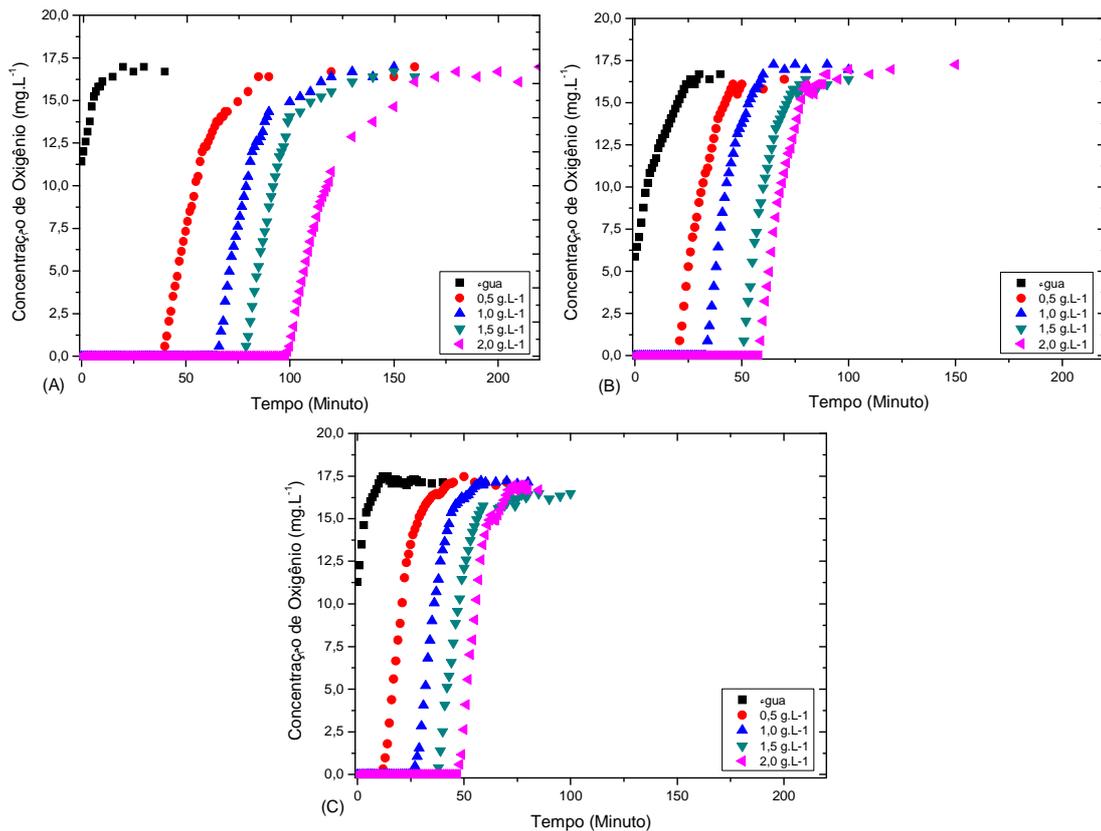
Considerando o aumento do  $Re^{liq}$  nas Figuras 4.8 e 4.9, observa-se que houve alterações significativas no perfil de concentração do O<sub>2</sub>, especialmente com concentrações de sulfito de sódio mais elevadas, o que pode ser atribuído a redução na espessura da camada limite mássica. Esta afirmação está mais evidente na Figura 4.8 (a), onde não há diferenças significativas para o início do aumento (*lag*) da concentração de O<sub>2</sub> com concentração de sulfito de sódio menor que 1,0 g.L<sup>-1</sup> e o  $Re^{liq}$  de 861 e 1230.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 os dados obtidos são organizados para melhor evidenciar o efeito da concentração de sequestrante. Na Figura 4.10 (a), por exemplo, observa-se claramente que o aumento da concentração de sequestrante resulta em maiores intervalos para o início da detecção da concentração de oxigênio dissolvido, atribuído ao incremento na taxa de reação.



**Figura 4.10:** Influência da concentração de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> na transferência de O<sub>2</sub> com Reynolds na fase gasosa de 378 (65 mL.min<sup>-1</sup>).  $Re^{liq}$  : (A) 492; (B) 861; e (C) 1230.

Pode-se observar nas Figuras 4.10 e 4.11 que o aumento dos valores de Reynolds nas fases gasosa e líquida resultaram em uma redução no tempo para o início da detecção da concentração de oxigênio dissolvido (*lag*), equivalente ao tempo para que haja total consumo do sequestrante. Este efeito é menos evidente quando observado em baixos valores de Reynolds, tanto na fase gasosa como líquida.



**Figura 4.11:** Influência da concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  na transferência de  $\text{O}_2$  com Reynolds na fase gasosa de 1402 ( $237 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ).  $Re^{liq}$  : (A) 492; (B) 861; e (C) 1230.

#### 4.3.1.3 – Coeficientes de transferência de massa e taxas de reação

Os dados obtidos nos ensaios de transferência de oxigênio, com e sem reação, foram utilizados na determinação do coeficiente de transferência de massa ( $K_L$ ), obtido a partir do balanço de massa do sistema como descrito pela equação 4.1. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5.

$$-\ln(C_{eq} - C) = K_L \times a \times t \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde  $C$  é a concentração de oxigênio dissolvido na fase líquida,  $C_{eq}$  a concentração de oxigênio dissolvido em equilíbrio com a fase gasosa,  $a$  é a área específica ( $\text{A} \cdot \text{V}^{-1}$ ) do sistema gás-líquido correspondente a área dos poros da membrana e  $t$  é o tempo de processo.

Para determinação da taxa de reação dos sistemas estudados, utilizou-se a quantidade de O<sub>2</sub> reagido, obtida com base em uma reação de *pseudo-1<sup>a</sup>* ordem entre o oxigênio e o sulfito de sódio, e o tempo da fase *lag* dos perfis de concentração de O<sub>2</sub>. Estes resultados também estão apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5:** Coeficientes de transferência de massa e taxas de reação.

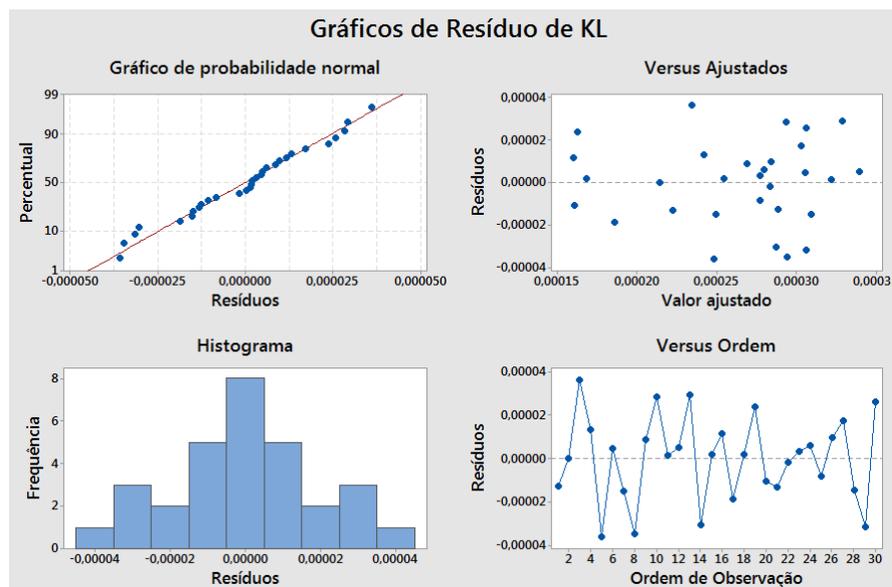
$Re^{Liq}$		Taxa de reação ( $mol.L^{-1}.min^{-1}$ )					
		492	861	1230	492	861	1230
Concentração de sequestrador de O <sub>2</sub>	0,0 g.L <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-
	0,5 g.L <sup>-1</sup>	1,17x10 <sup>-4</sup>	1,80 x10 <sup>-4</sup>	1,98 x10 <sup>-4</sup>	1,02 x10 <sup>-4</sup>	1,98 x10 <sup>-4</sup>	3,61 x10 <sup>-4</sup>
	1,0 g.L <sup>-1</sup>	1,17 x10 <sup>-4</sup>	1,50 x10 <sup>-4</sup>	1,94 x10 <sup>-4</sup>	1,22 x10 <sup>-4</sup>	2,40 x10 <sup>-4</sup>	3,05 x10 <sup>-4</sup>
	1,5 g.L <sup>-1</sup>	1,31 x10 <sup>-4</sup>	1,75 x10 <sup>-4</sup>	2,09 x10 <sup>-4</sup>	1,53 x10 <sup>-4</sup>	2,38 x10 <sup>-4</sup>	3,22 x10 <sup>-4</sup>
	2,0 g.L <sup>-1</sup>	1,47 x10 <sup>-4</sup>	1,76 x10 <sup>-4</sup>	2,17 x10 <sup>-4</sup>	1,62 x10 <sup>-4</sup>	2,74 x10 <sup>-4</sup>	3,38 x10 <sup>-4</sup>
Média		1,28 x10 <sup>-4</sup>	1,70 x10 <sup>-4</sup>	2,05 x10 <sup>-4</sup>	1,35 x10 <sup>-4</sup>	2,38 x10 <sup>-4</sup>	3,31 x10 <sup>-4</sup>
Desvio Padrão		1,44 x10 <sup>-5</sup>	1,39 x10 <sup>-5</sup>	1,07 x10 <sup>-5</sup>	2,77 x10 <sup>-5</sup>	3,08 x10 <sup>-5</sup>	2,36 x10 <sup>-5</sup>
$Re^{gás}$		378			1402		
$Re^{Liq}$		Coeficiente de transferência de massa - $K_L$ ( $mol.m^{-2}.min^{-1}$ )					
		492	861	1230	492	861	1230
Concentração de sequestrador de O <sub>2</sub>	0,0 g.L <sup>-1</sup>	2,75x10 <sup>-3</sup>	3,10x10 <sup>-3</sup>	3,23x10 <sup>-3</sup>	1,72x10 <sup>-3</sup>	2,09x10 <sup>-3</sup>	2,94x10 <sup>-3</sup>
	0,5 g.L <sup>-1</sup>	2,14x10 <sup>-3</sup>	2,34x10 <sup>-3</sup>	3,44x10 <sup>-3</sup>	1,67x10 <sup>-3</sup>	2,81x10 <sup>-3</sup>	3,20x10 <sup>-3</sup>
	1,0 g.L <sup>-1</sup>	2,70x10 <sup>-3</sup>	2,59x10 <sup>-3</sup>	3,57x10 <sup>-3</sup>	1,71x10 <sup>-3</sup>	2,80x10 <sup>-3</sup>	2,94x10 <sup>-3</sup>
	1,5 g.L <sup>-1</sup>	2,55x10 <sup>-3</sup>	2,77x10 <sup>-3</sup>	2,57x10 <sup>-3</sup>	1,86x10 <sup>-3</sup>	2,85x10 <sup>-3</sup>	2,74x10 <sup>-3</sup>
	2,0 g.L <sup>-1</sup>	2,13x10 <sup>-3</sup>	3,22x10 <sup>-3</sup>	2,57x10 <sup>-3</sup>	1,50x10 <sup>-3</sup>	2,69x10 <sup>-3</sup>	3,32x10 <sup>-3</sup>
Média		2,46x10 <sup>-3</sup>	2,80x10 <sup>-3</sup>	3,08x10 <sup>-3</sup>	1,69x10 <sup>-3</sup>	2,65x10 <sup>-3</sup>	3,03x10 <sup>-3</sup>
Desvio Padrão		3,02x10 <sup>-4</sup>	3,59x10 <sup>-4</sup>	4,81x10 <sup>-4</sup>	1,30x10 <sup>-4</sup>	3,19x10 <sup>-4</sup>	2,30x10 <sup>-4</sup>
$Re^{gás}$		378			1402		

Na Tabela 4.5 observa-se que para números de Reynolds fixos na fase gasosa e líquida, os valores de  $K_L$  permaneceram praticamente constantes com o aumento da concentração de sequestrante. Verificou-se também que o efeito da variação do  $Re^{gás}$  no valor de  $K_L$  foi menor quando comparado com a variação do  $Re^{Liq}$ , fato esperado devido à difusividade na fase gasosa ser maior que na líquida (no gás a interação entre as moléculas da fase é menor que no líquido). Desta forma, a variável  $Re^{Liq}$  possui maior influência no processo de transferência de massa do oxigênio.

Em relação à taxa de reação para o sistema estudado, o mesmo comportamento pôde ser observado com a variação do  $Re^{Liq}$ . Conforme esperado, um incremento na concentração de sequestrante resultou no aumento da taxa de reação, comprovando a existência de uma relação proporcional entre ambas. O incremento na taxa observado para o  $Re^{gas}$  foi proporcionado devido à permanente renovação do gás, mantendo a concentração de  $O_2$  no interior da fibra próximo ao valor de entrada. Estas afirmações podem ser feitas, pois a reação do  $O_2$  com o componente presente no líquido ocorre de forma instantânea, mantendo a diferença de potencial para transferência de massa entre as fases constante.

Com objetivo de averiguar a relevância de cada parâmetro, utilizou-se o *software* estatístico Minitab 17 como ferramenta, inserindo-se no programa os dados da Tabela 4.5 com um intervalo de 95% de confiança. Os termos com menor representatividade foram desconsiderados para obter um melhor ajuste do modelo.

A avaliação pelo *software* apresentou um coeficiente de correlação de 88,0%, demonstrando que há uma boa predição da variável resposta. Entretanto, observou-se valores grandes de resíduos, como pode ser observado na Figura 4.12. O resíduo é a diferença entre um valor observado e o seu valor ajustado correspondente e indica o quanto um modelo leva em consideração a variação nos dados observados. Ou seja, os resíduos grandes observados sugerem que há uma grande variabilidade entre os dados de  $K_L$  medido e estimado.



**Figura 4.12:** Gráficos dos resíduos da análise de variabilidade.

Em relação ao gráfico de probabilidade normal apresentado na Figura 4.12, observa-se a proximidade entre os pontos e a linha de regressão ajustada, mostrando que o modelo é satisfatório, pois indica uma normalidade para os erros. Quanto mais o modelo de regressão é responsável pela variância, mais próximos da linha de regressão ajustada estarão os dados. Além disto, o gráfico de valores ajustados na Figura 4.12 ilustra a aleatoriedade dos pontos, aclarando que o modelo de regressão linear utilizado é adequado aos dados. Observando o histograma presente também na Figura 4.12, percebe-se que o perfil apresentado é semelhante a uma distribuição normal, corroborando com o que foi observado no gráfico de probabilidade normal, citado anteriormente. O gráfico de ordem de observação (Figura 4.12) possibilita afirmar que há independência entre os resíduos, pois não existe comportamento sistemático entre os pontos.

Partindo dos resultados apresentados nesta seção, conclui-se que o  $Re^{Liq}$  é o parâmetro que apresenta a maior influência tanto na transferência de massa quanto na taxa de reação do processo com contactor com membranas.

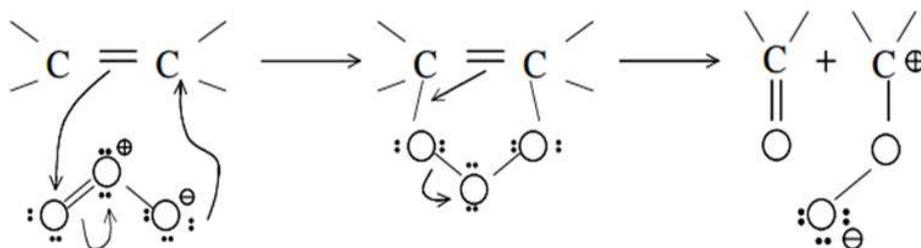
#### **4.3.2 – Transferência de massa do ozônio**

A partir do conhecimento das condições de geração de ozônio e do comportamento da transferência de massa no contactor com membranas, da fase gasosa para a fase líquida, desenvolveu-se as condições para os ensaios de acoplamento da geração de ozônio com o processo com membranas. Para fins comparativos, realizou-se também o processo convencional de ozonização através de borbulhamento em coluna.

Todos os ensaios de ozonização foram realizados com o ar comprimido (21% de  $O_2$ ) na alimentação, devido ao baixo custo deste gás, utilizando aproximadamente 62,5% da potência do equipamento de geração. Para reduzir a interferência do vapor d'água presente no ar comprimido, antes de entrar no ozonizador, a corrente de alimentação percolava por uma coluna recheada com sílica gel.

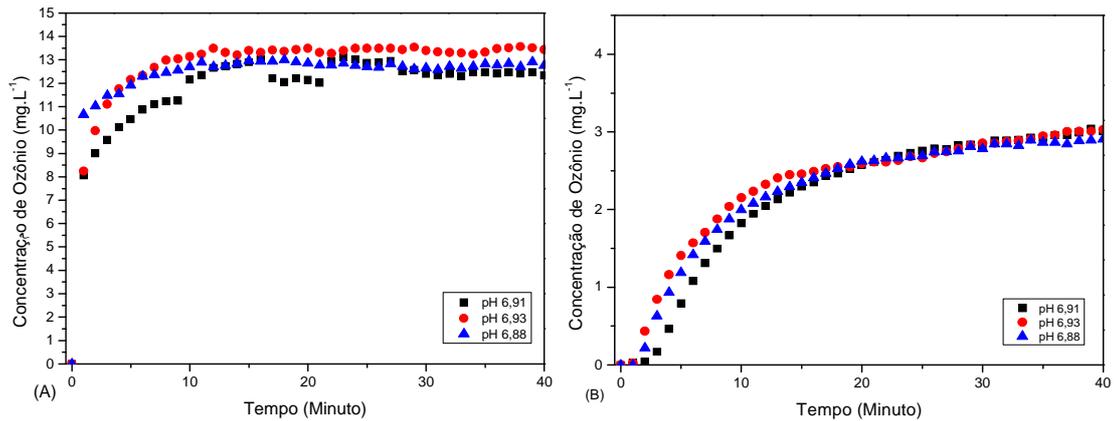
#### 4.3.2.1 – Coluna de borbulhamento sem reação

Para os testes de ozonização com processo convencional de borbulhamento, utilizou-se vazão de gás de  $3,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e água com, aproximadamente, pH 2 (solução de ácido sulfúrico  $1,88 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) e pH 7 (solução tampão de fosfato  $0,05 \text{ M}$ ). A utilização de valores diferentes de pH teve o intuito de observar o comportamento da transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida quando o meio é propício a sua decomposição ou não. Quando o pH está igual ou menor que 2, o ozônio permanece na forma molecular e, desta maneira, na presença de contaminantes na fase aquosa a reação ocorre pelo mecanismo molecular (Figura 4.13). Em pH próximo da neutralidade, parte do  $\text{O}_3$  presente na fase aquosa se decompõe em  $\text{O}_2$  e radical, que na presença da água forma radical hidroxila, agente fortemente oxidante, não seletivo e instável (BELTRÁN, 2004). Devido a pouca seletividade do radical hidroxila é difícil prever seu mecanismo de ataque sobre um composto específico. A decomposição parcial do  $\text{O}_3$  possibilita o ataque ao contaminante tanto pelo mecanismo molecular quanto pelo mecanismo radicalar.

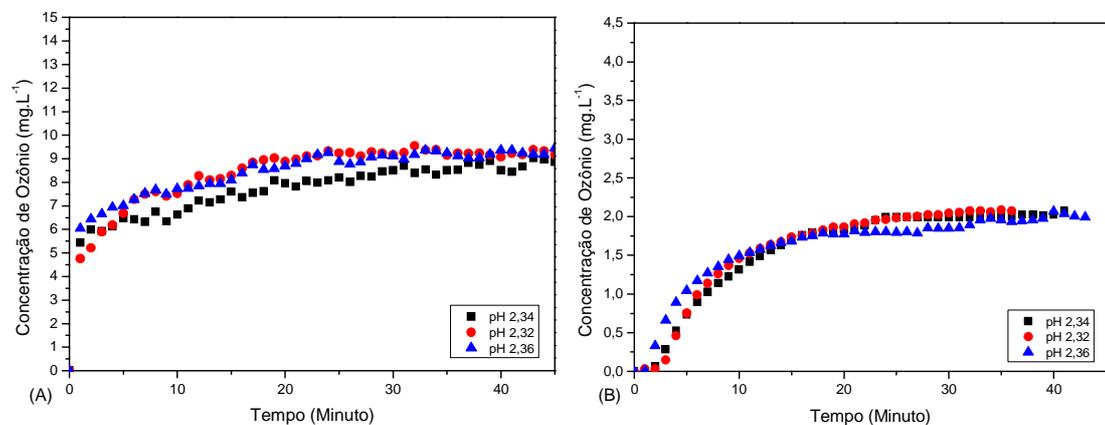


**Figura 4.13:** Mecanismos de reação do ozônio em meio líquido (mecanismo de Criegee).

As Figuras 4.14 e 4.15 ilustram, para fase líquida com pH aproximadamente 7 e 2, respectivamente, a variação da concentração de ozônio em ambas as fases, líquida e gasosa, em função do tempo do experimento. Com estes resultados, observa-se que a concentração de  $\text{O}_3$  gerada na fase gasosa para ambos os casos não foi a mesma, possivelmente devido a presença de uma maior quantidade de vapor d'água no ar comprimido. Entretanto, na condição de equilíbrio, a razão entre a concentração de ozônio nas fases gasosa e líquida foi de  $4,31 \pm 0,18$  e  $4,47 \pm 0,23$  para pH 7 e 2, respectivamente, podendo se considerar estatisticamente iguais.



**Figura 4.14:** Perfil de concentração de ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e sem reação. Ensaio em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.



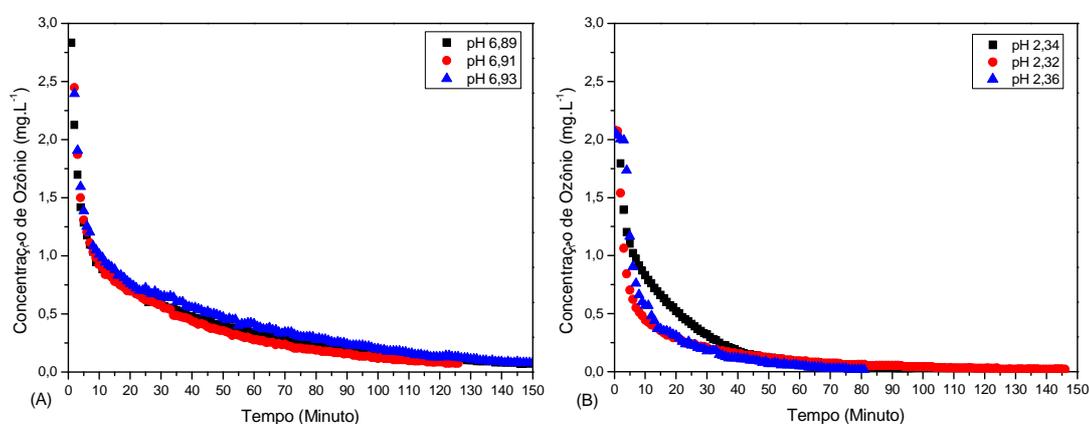
**Figura 4.15:** Transferência do ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e sem reação. Ensaio em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.

No ensaio com pH 7, parte do  $O_3$  se decompõe (NEMES *et al.*, 2000), fazendo com que a concentração detectada na fase líquida seja ligeiramente menor que a concentração relativa a quantidade transferida. Esta condição propicia maior gradiente de concentração para a transferência de massa entre as fases, quando comparado com o ensaio com o pH 2. Os valores dos coeficientes de transferência de massa, ligeiramente superior para a fase líquida neutra ( $1,54 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ) quando comparado a fase líquida ácida ( $1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ), confirma esta hipótese.

No final de cada ensaio, a geração de ozônio foi interrompida para verificar o decaimento na concentração do oxidante na fase líquida (Figura 4.16). Com isto, observou-se

um decaimento gradativo da concentração de ozônio, atingindo valores próximos de zero após uma e duas horas em pH 2 e 7, respectivamente.

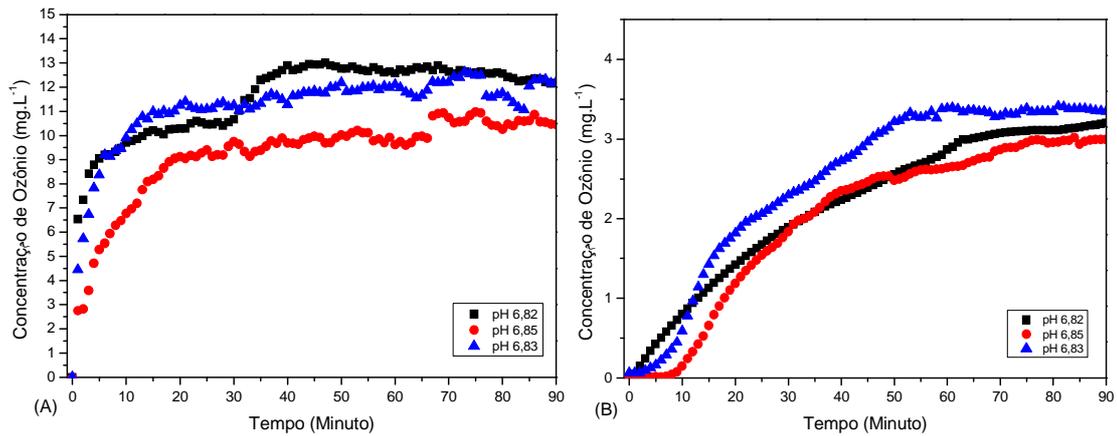
A variação inicial da concentração com o tempo foi utilizada para determinar o coeficiente de decomposição do  $O_3$  em cada condição. Este coeficiente, assim como o coeficiente de transferência de massa, apresentou valor ligeiramente maior para a fase líquida com pH 7. Nesta condição, a decomposição do ozônio é potencializada pela formação de radical hidroxila e  $O_2$ . Em pH 2 a redução na concentração do ozônio na fase líquida ocorre apenas pela transferência para a fase gasosa.



**Figura 4.16:** Redução da concentração do ozônio na fase líquida após interrupção de sua geração. Ensaio em triplicata. (A) pH 7 e (B) pH 2, aproximadamente.

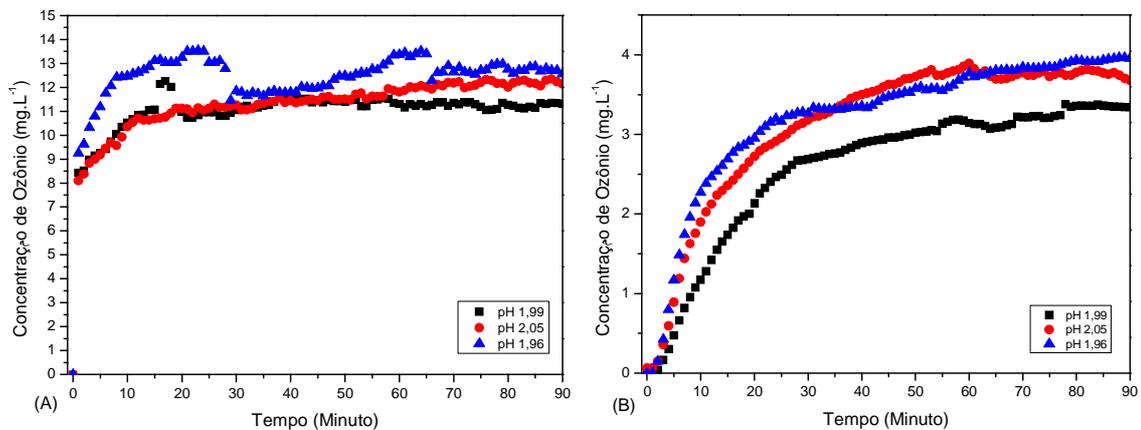
#### 4.3.2.2 – Coluna de borbulhamento com reação

As mesmas condições dos ensaios descritos na seção anterior foram repetidas adicionando o herbicida 2,4D na fase líquida, observando-se o comportamento do processo de ozonização na presença de reação. As Figuras 4.17 e 4.18 ilustram a variação da concentração de  $O_3$  nas fases gasosa e líquida, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e 2, respectivamente.



**Figura 4.17:** Transferência do ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e com adição de herbicida 2,4D. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.

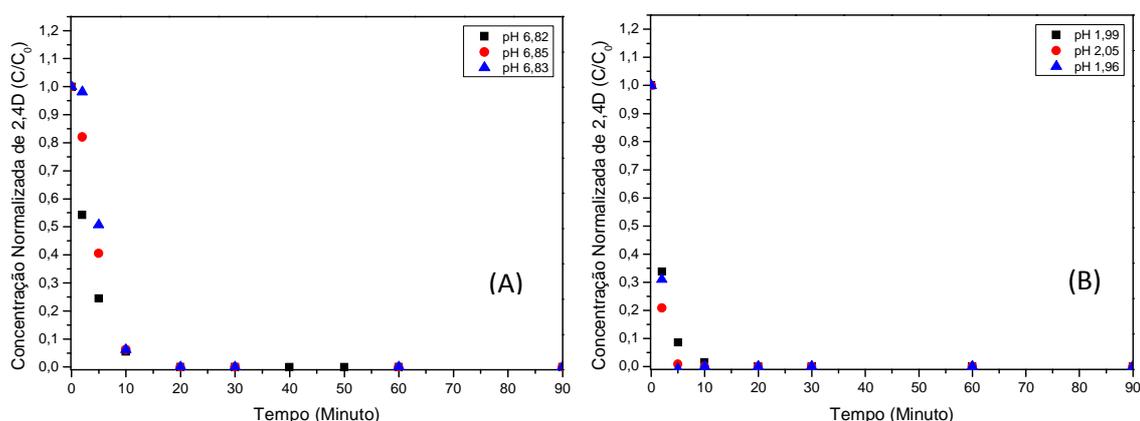
Na Figura 4.17 pode-se observar um período no qual a concentração de ozônio aumenta gradativamente na fase líquida (*lag*), diferentemente do que foi observado nos experimentos em que não havia consumo do  $O_3$  na reação com o herbicida 2,4D. Por este motivo a concentração de  $O_3$  na fase líquida foi menor em um mesmo tempo de processo e pH. O  $O_3$  detectado neste teste é oriundo do excesso do gás fornecido pelo sistema de borbulhamento e, por isso, a concentração de  $O_3$  detectado é menor que o transferido, já que parte reage com o herbicida ao mesmo tempo. Este excesso se perde por não ter reagido com o contaminante.



**Figura 4.18:** Transferência do ozônio mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e com adição do herbicida 2,4D. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.

Na condição de pH 2 para a fase líquida, como ilustrado pela Figura 4.18, observa-se um período *lag* similar aos experimentos em que não havia reação. Este aumento mais acentuado ocorre devido à presença do ozônio exclusivamente na forma molecular para a reação com o contaminante.

A degradação do herbicida 2,4D no meio líquido em diferentes pHs foi quantificada, monitorando-se sua concentração ao longo do experimento, conforme apresentado na Figura 4.19. Em pH 7, Figura 4.19 (a), a velocidade inicial de degradação do herbicida é menor ( $3,87 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ ) do que em pH 2 ( $6,41 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ ), Figura 4.19 (b), provavelmente, devido a uma competição pelo radical formado entre o herbicida e o material do tanque de borbulhamento (Poli-metil-metacrilato). Para atingir o limite de detecção do herbicida no equipamento (ou seja, levar a concentração a praticamente zero), injetou-se 0,30 g de  $\text{O}_3$  para pH 2 e 0,51 g para pH 7, sendo somente parte destas quantidades reagidas no sistema.



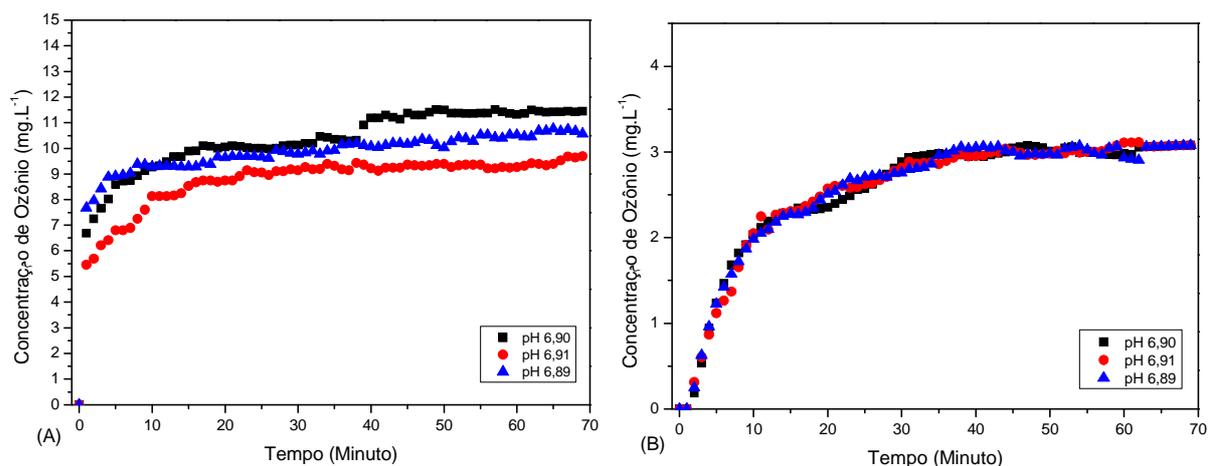
**Figura 4.19:** Redução da concentração do herbicida 2,4D na fase líquida em (A) pH 7 e (B) pH 2, aproximadamente. Ensaio realizado em triplicata.  $C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

#### 4.3.2.3 – Contactor com membrana sem reação

Para avaliar a transferência do  $\text{O}_3$  para a fase líquida quando se utiliza o contactor com membranas, foram realizados ensaios sem que houvesse reação de consumo do ozônio. Assim, para a transferência do  $\text{O}_3$  utilizando o dispositivo com as membranas foi necessário

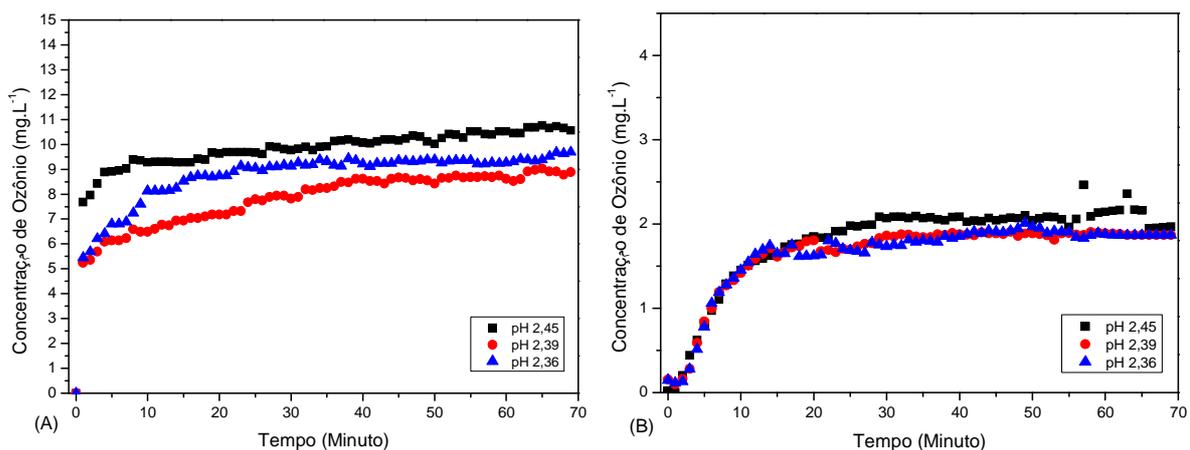
realizar um ajuste na vazão de líquido ( $Re^{líq} = 172$ ) devido a limitações do equipamento de geração de ozônio que foi concebido para operar em pressão atmosférica.

As Figuras 4.20 e 4.21 ilustram a variação da concentração de ozônio nas fases líquida e gasosa em função do tempo, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e 2, respectivamente, e sem a presença de reações de consumo do ozônio.



**Figura 4.20:** Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e sem reação. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.

Em pH 7, Figura 4.20 (b), a variação da concentração de ozônio na fase líquida até atingir a concentração de equilíbrio foi similar à obtida no teste de borbulhamento (Figura 4.14 (b)). Entretanto, é importante ressaltar que no sistema com borbulhamento pode ocorrer perda do  $O_3$  pela passagem de bolhas pela coluna de líquido, sem a transferência completa do gás para a fase líquida. A eficácia do sistema com membranas na otimização da transferência de  $O_3$  será melhor observada na seção 4.3.2.4.



**Figura 4.21:** Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e sem reação. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.

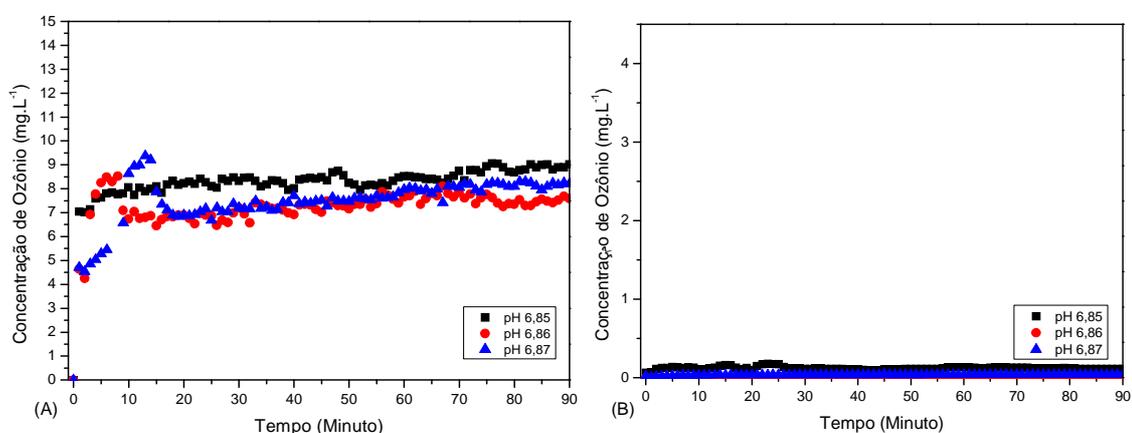
Na Figura 4.21 (b), mantendo a fase líquida em pH 2, observa-se que a concentração de equilíbrio do ozônio na fase líquida é inferior a observada no teste com a fase líquida em pH 7. Este fato foi atribuído a concentração de  $O_3$  ligeiramente menor na corrente gasosa. Os valores do coeficiente de transferência de massa ( $K_L$ ) para os experimentos em que a fase líquida foi mantida em pH 2 ou 7 foram  $3,66 \times 10^{-4}$  e  $5,17 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ , respectivamente. Similar ao observado para a ozonização por borbulhamento, sem reação de consumo de ozônio na fase líquida, os valores de  $K_L$  foram próximos nos dois pHs investigados. Uma melhor eficiência na transferência de massa foi obtida pelo processo com membranas em comparação com o borbulhamento por não haver perdas, apesar dos valores de  $K_L$  obtidos com os contactores serem menores que os observados na coluna de borbulhamento, devido à maior área de transferência de massa.

#### 4.3.2.4 – Contactor com membrana com reação

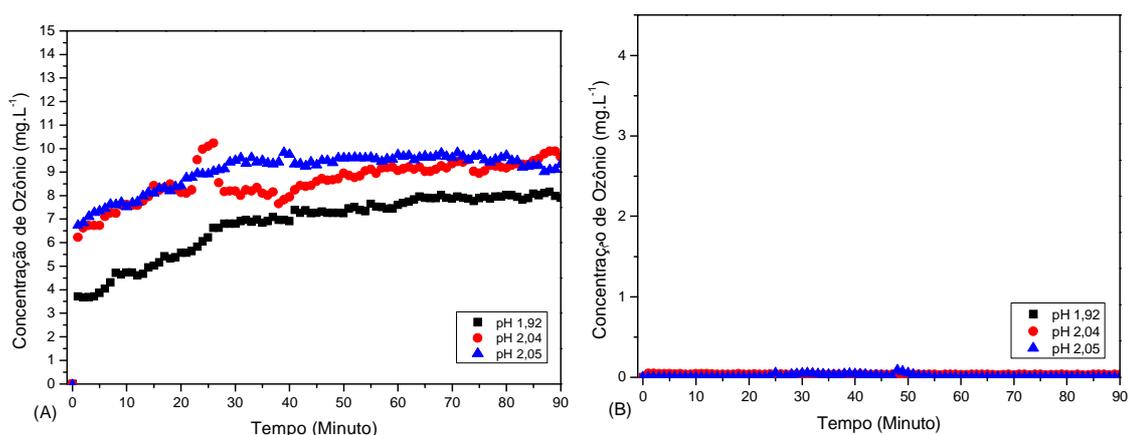
O objetivo principal desta tese é a aplicação do sistema de contactor com membranas em tratamento de correntes líquidas com a presença de contaminantes. Por este motivo, realizaram-se ensaios deste sistema na presença do herbicida 2,4D (concentração inicial com base no valor máximo permitido pela CONAMA 357/2005 de  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), como apresentado nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24, cujos resultados podem ser utilizados, juntamente com os

apresentados nas seções anteriores, para comparar o sistema convencional de borbulhamento de ozônio com o sistema proposto.

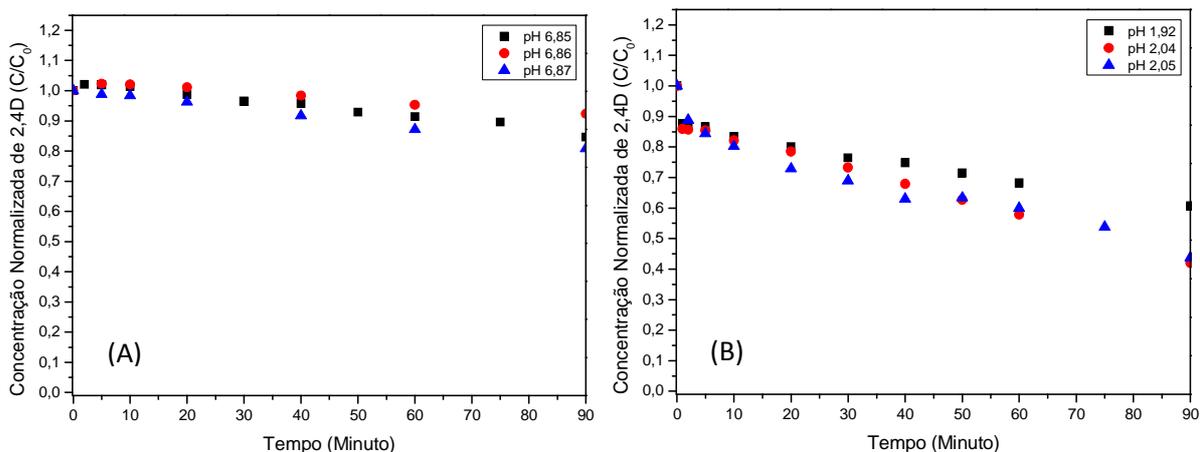
Com a fase líquida mantida em pH 7 ou em pH 2, Figuras 4.22 e 4.23, respectivamente, observa-se que a concentração de  $O_3$  na fase líquida permaneceu nula durante todo o ensaio. Uma hipótese para este fato é a rápida reação de consumo do  $O_3$  que passa para a fase aquosa, tornando impossível sua detecção. Na Figura 4.24 é possível observar o declínio da concentração do herbicida 2,4D nos pH's 2 e 7 durante o processo de transferência do  $O_3$  através do dispositivo.



**Figura 4.22:** Transferência do ozônio através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 7 e com presença do herbicida 2,4D. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.



**Figura 4.23:** Transferência do através do contactor com membranas, mantendo a fase líquida em pH aproximadamente 2 e com presença do herbicida 2,4D. Ensaios em triplicata. (A) concentração na fase gasosa e (B) concentração na fase líquida.



**Figura 4.24:** Redução da concentração na fase líquida durante o processo de transferência, mantendo a fase líquida em (A) pH 7 ou (B) pH 2, aproximadamente. Ensaios realizados em triplicata.  $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Comparando os gráficos da Figura 4.24, observa-se uma maior taxa de degradação do herbicida 2,4D em pH 2 (Figura 4.24b), onde há presença apenas de ozônio na forma molecular na fase líquida. Este fato ocorre devido ao  $O_3$  molecular atacar preferencialmente ligações duplas (VON GUNTEN, 2003), como as existentes na molécula do 2,4D. Em pH 7, além do  $O_3$  molecular, há a presença de radical hidroxila cujo o ataque ocorre tanto no contaminante, quanto na membrana, ou seja, sem seletividade. As taxas de reação do ozônio com o herbicida 2,4D, para pH 2 e pH 7, foram  $1,65 \times 10^{-7} \text{ mol.min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$  e  $8,12 \times 10^{-8} \text{ mol.min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ , respectivamente, utilizando 0,15 g para pH 2 e 0,14 g para pH 7 em 90 minutos de teste. Ao comparar estes resultados com os obtidos através do borbulhamento, verifica-se uma taxa 47% e 39% menor no contactor para pH 7 e 2, respectivamente. Estes dados ilustram a melhor eficiência do processo com membrana, onde ocorre transferência controlada, não havendo perda do  $O_3$  não reagido, apesar da degradação mais lenta.

#### 4.4 – Análise do processo de ozonização

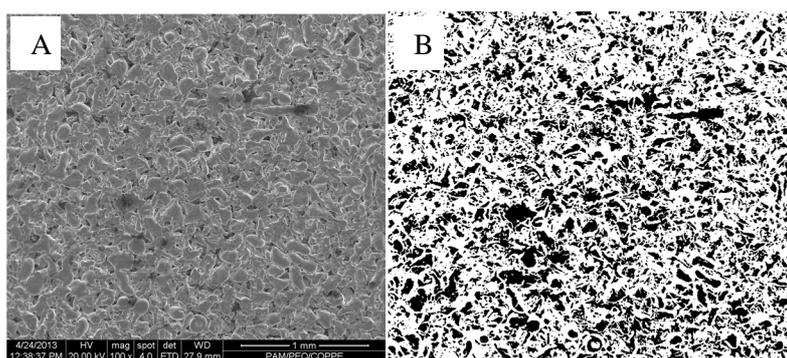
Para o melhor entendimento da diferença entre o processo convencional e o com membranas, realizaram-se experimentos de ozonização em coluna de borbulhamento visando analisar a eficiência da transferência de massa. Assim como, procedeu-se a modelagem

simplificada do processo de ozonização em contactores com membranas para permitir a comparação com o processo dispersivo.

#### 4.4.1 – Processo convencional dispersivo de ozonização

No processo convencional de ozonização há a dispersão de bolhas na fase líquida, ocorrendo a transferência do ozônio presente no interior das bolhas para a fase líquida. Para determinação do coeficiente de transferência de massa é necessário a medição da concentração de ozônio dissolvido na fase líquida e uma estimativa da área interfacial gás-líquido. Para isto, realizaram-se medições para a estimativa da área interfacial gás-líquido no processo de borbulhamento.

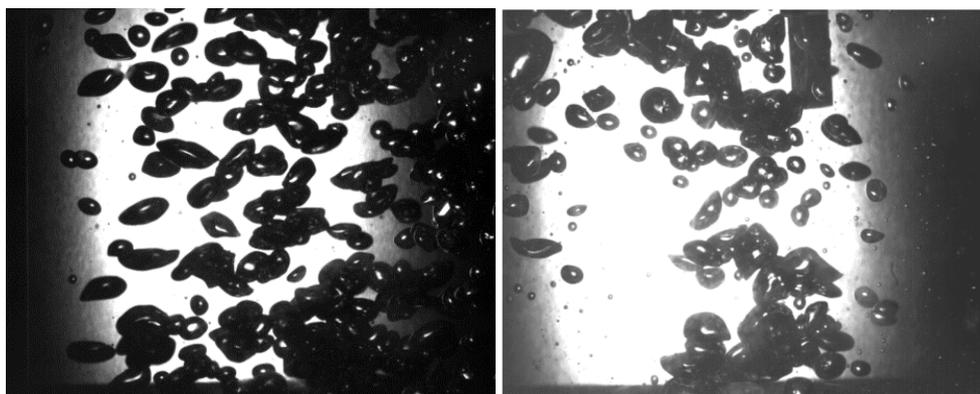
O processo de borbulhamento ocorre pela percolação da corrente gasosa oriunda do gerador de ozônio através de um meio poroso. Desta forma, efetuou-se a caracterização do meio poroso para obter subsídios para a análise da formação e distribuição de tamanho das bolhas. A Figura 4.25 (a) ilustra a foto-micrografia do meio poroso utilizado para a formação de bolhas e a Figura 4.25 (b) mostra a imagem processada para a estimativa do diâmetro dos poros.



**Figura 4.25:** Superfície do meio poroso utilizado para a dispersão de bolhas na fase líquida. (a) foto-micrografia por MEV e (b) Imagem processada para estimativa do tamanho de poros e porosidade.

Utilizando os códigos computacionais MathCad® e ImageJ®, processou-se a fotomicrografia do meio poroso (Figura 4.25 (a)), segmentando-a em regiões brancas e pretas, a qual é utilizada para estimar a área e o diâmetro médio dos poros. Com a porosidade de 34%, fornecida pelo fabricante do meio poroso, obteve-se para a área dos poros e para o diâmetro médio de poros os valores de  $1,85 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  e  $4,35 \times 10^{-5} \pm 2,27 \times 10^{-5} \text{ m}$ , respectivamente.

A partir de testes de borbulhamento com o meio poroso utilizando ar comprimido, obtiveram-se fotografias das bolhas geradas (Figura 4.26), como descrito na seção 3.6. Utilizando o código computacional ImageJ®, quantificou-se o diâmetro médio das bolhas formadas, possibilitando a estimativa da área interfacial gás-líquido. A Figura 4.26 ilustra duas fotografias obtidas durante um experimento, mostrando uma grande variação da quantidade de bolhas na coluna de líquido. Este fato decorre da coalescência das bolhas, promovida pela alta vazão de gás e trajetória irregular das bolhas, o que é inerente do processo dispersivo de ozonização.



**Figura 4.26:** Fotografias das bolhas dispersas na fase líquida e utilizadas para determinação do diâmetro médio de bolha e estimativa da área interfacial gás-líquido.

Na Tabela 4.6 estão descritos os valores médios do diâmetro das bolhas e da área interfacial gás-líquidos que foram determinados nos testes ilustrados na Figura 4.26. A área interfacial média gerada no processo de borbulhamento foi de aproximadamente  $1,40 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ , apresentando uma velocidade ascendente média de bolha de  $1,18 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , correspondendo a um tempo médio de retenção por bolha de 0,11s. Durante este tempo de retenção, nas condições operacionais estudadas, cerca de 650 bolhas passam pela coluna de líquido com 13cm de altura.

Nas condições operacionais estudadas, o contactor com membranas apresenta maior área interfacial gás-líquido ( $3,72 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ ) e tempo de retenção do líquido (13,8s), conforme descrito no Anexo A. Desta forma, observa-se que no processo com membranas é possível reduzir consideravelmente o volume operacional, mantendo igual ou maior área interfacial para transferência de massa. Além disto, possibilita a recirculação da corrente gasosa para a melhor utilização do  $\text{O}_3$ .

**Tabela 4.6:** Valores médios do diâmetro de bolhas e da área interfacial gás-líquido gerados no processo dispersivo convencional. Valores estimados pelo código computacional ImageJ®.

	Área da bolha ( $\text{m}^2$ )	Diâmetro equivalente (m)	Volume da Esfera ( $\text{m}^3$ )	Área da Esfera ( $\text{m}^2$ )
<i>Média</i>	$5,41 \times 10^{-6}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-8}$	$2,16 \times 10^{-5}$
<i>Desvio Padrão</i>	$3,84 \times 10^{-6}$	$9,21 \times 10^{-4}$	-	-
<i>Mínimo</i>	$6,91 \times 10^{-7}$	$9,38 \times 10^{-4}$	$4,32 \times 10^{-10}$	$2,76 \times 10^{-6}$
<i>Máximo</i>	$1,61 \times 10^{-5}$	$4,52 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-8}$	$6,43 \times 10^{-5}$

Uma forma de comparação do desempenho dos processos consiste em dimensionar os dispositivos de contato gás/líquido para atingir o esgotamento da concentração de  $\text{O}_3$  na fase gasosa. Para isso, o tempo de contato entre as fases deve aumentar e, conseqüentemente, o tamanho do equipamento necessário para completa utilização do oxidante. Com o intuito de comparar os processos, calculou-se o tamanho de coluna de borbulhamento e a área do contactor com membrana necessários para a completa transferência do ozônio, considerando uma concentração na fase gasosa de  $2,08 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Para o cálculo com o contactor foram utilizados os coeficientes de transferência de massa obtidos experimentalmente e, para o cálculo com a coluna de borbulhamento admitiram-se os valores determinados para o diâmetro médio e para a velocidade de ascensão das bolhas, não havendo coalescência das bolhas.

Considerando a velocidade de ascensão e a área interfacial média gás-líquido determinadas experimentalmente, para que haja o esgotamento do ozônio da fase gasosa para a fase líquida em pH 2 ou 7, o tempo de retenção é muito elevado (superior a 50 h), acarretando em uma elevada altura para a coluna de líquido (superior 1.000 m). De acordo com LANGLAIS *et al.* (2000), a maioria dos processos convencionais de borbulhamento são projetados com uma altura de coluna entre 5,49 a 7,31 m e com diâmetro entre 0,1 e 0,3 m, sendo inviável a construção de um equipamento com as dimensões calculadas. Em

contrapartida, para o processo com membranas, determinou-se uma área de 0,54m<sup>2</sup> e 0,38 m<sup>2</sup> para os processos com a fase líquida com pH 2 ou 7, respectivamente. Desta forma, demonstra-se claramente a maior eficiência de transferência de massa com a utilização do contactor com membranas, quando comparado com o processo convencional de borbulhamento.

#### **4.4.2 – Modelo para a transferência de massa em contactor com membranas**

Para representar matematicamente o comportamento do processo de transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida no contactor, com e sem reação, admitiu-se: (a) condições isotérmicas e isobáricas para as correntes envolvidas; (b) sistema em estado estacionário; (c) comportamento de gás ideal para a fase gasosa contendo o ozônio; (d) reação de *pseudo*-1<sup>a</sup> ordem do ozônio com o contaminante orgânico; e (e) membrana com propriedades uniformes (tamanho de poro, tortuosidade, porosidade, espessura, hidrofobicidade e distribuição do tamanho de poro). Além disto, com base na literatura, foram utilizados valores de difusividades e correlações para estimar o coeficiente de transferência de massa global do processo (BORIBUTH *et al.*, 2012; POLING *et al.*, 2004; FUTSELAAR, 1996; YANG e CUSSLER, 1986).

O transporte de massa entre a fase gasosa e fase líquida em um contactor com membranas envolve a transferência através da camada limite de concentração da fase gasosa, do poro da membrana e da camada limite de concentração da fase líquida. Para descrever o transporte de massa através das camadas limite, geralmente aplica-se o conceito de coeficiente de transferência de massa como descrito no capítulo 2. Em condição de estado estacionário, o modelo de resistências em série (Equações 2.14 a 2.18) é frequentemente usado para descrever o transporte de massa em contactor com membranas (PHATTANARAWIK *et al.*, 2005; GABELMAN e HWANG, 1999).

A concentração do O<sub>3</sub> varia no sentido axial da fibra devido à transferência que ocorre no sentido radial levando o oxidante para a fase líquida. Apesar disto, para simplificação do modelo matemático, considerou-se que a concentração do O<sub>3</sub> é constante ao longo da fibra. Esta consideração é razoável somente quando o comprimento do contactor é pequeno.

A vazão utilizada para a fase gasosa contendo O<sub>3</sub> foi de 3,84 L.h<sup>-1</sup>, o que implica em regime de escoamento laminar. O valor da difusividade do ozônio na corrente gasosa (1,1 x 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) foi baseado no trabalho de NAKAYAMA *et al.* (2015). Com densidade (1,292 kg.m<sup>-3</sup>) e viscosidade (1,844x10<sup>-5</sup> kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) da fase gasosa conhecidas, possibilitou-se determinar o valor do número adimensional de Sherwood ( $Sh = 340$ ) e o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $K_L^{gás} = 14,89$  m.s<sup>-1</sup>), conforme as Equações 4.2 e 4.3 (FUTSELAAR, 1993).

$$Sh^{gás} = 1,25 \times \left( \frac{Re^{gás} \times d_f^{int}}{L} \right)^{0,93} \times \left( \frac{\mu^{gás}}{\rho^{gás} \times D_{O_3}^{gás}} \right)^{0,33} \quad \text{Equação 4.2}$$

$$Sh = \frac{K_L \times d}{D} \quad \text{Equação 4.3}$$

Como a difusividade na fase gasosa é elevada em relação ao transporte nos poros e na fase líquida, pode-se considerar válida a afirmação que a concentração de O<sub>3</sub> no centro da fibra será a mesma encontrada na entrada dos poros. Desta forma, a contribuição da transferência de massa axial e radial na fase gasosa é pouco relevante, podendo desconsiderar a contribuição deste termo na Equação 2.14.

Com a difusividade de Knudsen para o ozônio em meio poroso (Equação 2.19), chega-se a uma difusividade efetiva no poro de 5,57x10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (Equação 4.4). Com isso, estimou-se o coeficiente de transferência de massa do gás no poro ( $K_L^{poro}$ ) de 0,20 m.s<sup>-1</sup> utilizando a Equação 2.13.

$$D_{ef}^{poro} = \frac{\epsilon \cdot D_{KO_3}^{poro}}{\tau} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde  $\epsilon$  e  $\tau$  são a porosidade e tortuosidade da membrana de PP.

O coeficiente de difusão do ozônio na fase líquida ( $D_{O_3-H_2O}^{Liq}$ ) foi medido por JONHSON e DAVIS (1996), que na temperatura de 298K relata o valor de  $1,89 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Utilizando as correlações descritas pelas Equações 4.5 e 4.3 (FUTSELAAR, 1993), o número de Sherwood e o coeficiente de transferência de massa ( $K_L^{Liq}$ ) calculados para a fase líquida foram 41,85 e  $4,28 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente. A equação descrita por FUTSELAAR (1993) relaciona os números de Sherwood e Reynolds para líquidos em contato com a área externa de fibras ocas.

$$Sh^{Liquido} = 3,66 + 1,62 \times \left( Re^{liq} \times Sc^{liq} \times \frac{d_f^{ext}}{L} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 4.5}$$

Comparando os valores das difusividades obtidas para o poro ( $5,57 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), o líquido ( $1,89 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) e o gás ( $1,10 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), verifica-se que na corrente gasosa as moléculas de  $O_3$  possuem maior facilidade de movimentação dentre as fases do sistema estudado. Esta observação corrobora com a consideração que não há contribuição significativa da transferência de massa, axial e radial, na fase gasosa, escoando por dentro das fibras do contactor.

Com os valores de  $D_{ef}^{Liq}$ , vazão da fase líquida ( $7,0 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ), comprimento da membrana (0,1m), diâmetro hidráulico do módulo ( $1,61 \times 10^{-2} \text{ m}$ ) e número de Reynolds, pode-se estimar a espessura da camada limite líquida ( $\delta$ ) através da Equação 2.12. Com a espessura da camada limite, determina-se tanto a concentração do  $O_3$  que haverá no seio do líquido, quanto o comportamento do perfil de concentração (Anexo B). Pela Equação 4.6 estimou-se o tempo de contato ( $t_{RH}$ ) entre as fases gasosa e líquida no processo de ozonização em contactor com membranas.

$$t_{RH} = \frac{\pi \times \left( \frac{d_h^2}{4} \right) \times L \times 2,78 \times 10^{-1}}{Q} \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde  $Q$  é a vazão da fase líquida ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Nas condições utilizadas nesta tese, obteve-se o valor de  $4,44 \times 10^{-4}$  m para a espessura da camada limite e de 13,78 s para o tempo de retenção hidráulica. Substituindo os termos calculados nas Equações 2.15 e 2.17, obtêm-se os valores de  $E = 1,07$  e  $Ha = 0,369$ , respectivamente.

Com os valores obtidos para os números de Sherwood das fases gasosa e líquida e para a difusividade de Knudsen, determinaram-se os valores dos coeficientes de transferência de massa no sistema gás/líquido:  $K_L^{gás} = 14,89 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $K_L^{poro} = 0,20 \text{ m.s}^{-1}$  e  $K_L^{líq} = 4,28 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ , o que possibilitou calcular o coeficiente global de transferência de massa ( $K_L^G$ ) que foi igual a  $4,81 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ .

Como há mudança de fase na transferência do ozônio, o perfil de concentração apresenta uma interrupção na interface de contato gás/líquido. Para estimar a concentração do ozônio na interface, igualam-se os fluxos do ozônio nos poros e na camada limite líquida, obtendo-se a Equação 4.7.

$$C_{O_3}^0 = \frac{P_{O_3}^0}{D_{ef}^{Líquido} \times R \times T \times e} \quad \text{Equação 4.7}$$

$$H + \frac{D_{ef}^{Poro} \times \delta}{D_{ef}^{Líquido} \times R \times T \times e}$$

Onde  $P_{O_3}^0$  é a pressão parcial do  $O_3$  na fase gasosa (atm),  $C_{O_3}^0$  é a concentração do  $O_3$  na interface gás-líquido ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $e$  é a espessura da fibra ( $2,76 \times 10^{-5}$  m),  $T$  é a temperatura (K),  $D_{ef}^{Poro}$  e  $D_{O_3}^{Líquido}$  são as difusividades efetiva no poro e no líquido em  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $H$  é a constante de Henry ( $2,016 \times 10^6 \text{ atm} \cdot (\text{mol.L}^{-1})^{-1}$ ) e  $R$  é a constante dos gases ideais ( $8314,5 \text{ m}^2.\text{kg.kgmol}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-2}$ ).

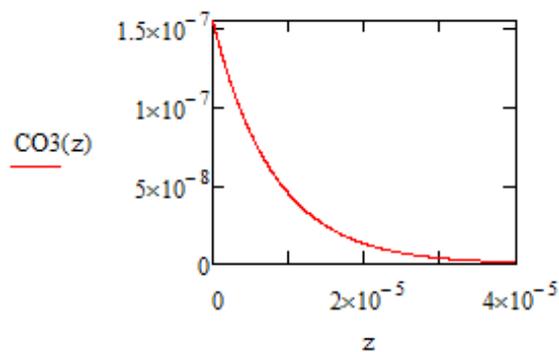
Com a resolução da Equação 4.7 chega-se a um valor de concentração de ozônio na interface entre as fases líquidas e gasosa, a uma pressão absoluta de 1,5 atm na fase gasosa, de  $1,543 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

O balanço de massa do gás no interior do poro da membrana resulta na Equação 4.8, que descreve o comportamento da pressão parcial do ozônio no poro. Este comportamento pode ser observado no Anexo B não apresentando alteração em função da espessura da membrana. Já a Equação 4.9 descreve, para a fase líquida, o comportamento da concentração

do ozônio para um sistema com reação instantânea de *pseudo-1<sup>a</sup>* ordem, conforme apresentado na Figura 4.27.

$$P_{O_3}(z) = \frac{(H \times C_{O_3}^0 - P_{O_3}^0)}{e} \times z + P_{O_3}^0 \quad \text{Equação 4.8}$$

$$C_{O_3}^1(z) = C_{O_3}^0 \times \left[ \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k \times \delta^2}{D_{O_3}^{\text{Líquido}}}} \times \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k \times \delta^2}{D_{O_3}^{\text{Líquido}}}}\right)} \right] \quad \text{Equação 4.9}$$

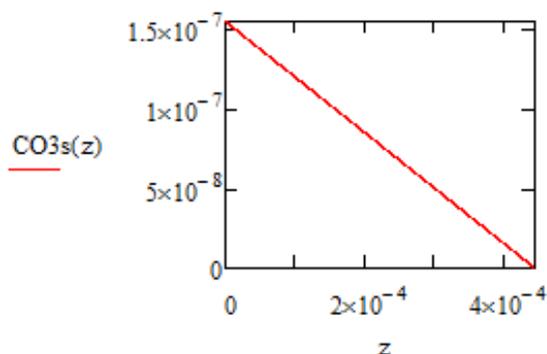


**Figura 4.27:** Perfil de concentração do ozônio na camada limite líquida com reação química, onde  $C_{O_3}(z)$  está em mol.L<sup>-1</sup> e  $z$  em m.

Pela resolução das Equações 4.8 e 4.9 para ambas as fases, obtêm-se os valores de 0,311 atm e 0 mol.L<sup>-1</sup> (zero) para o ozônio no lado gasoso da interface e no seio do líquido, respectivamente.

Para um sistema sem reação na fase líquida, o balanço de massa na camada limite desta fase resulta na Equação 4.10, a qual possibilita observar um perfil de redução linear da concentração do ozônio até não ser mais possível a sua detecção (Figura 4.28).

$$C_{O_3}^s(z) = \frac{-C_{O_3}^0}{\delta} \times z + C_{O_3}^0 \quad \text{Equação 4.10}$$



**Figura 4.28:** Perfil de concentração do ozônio na camada limite líquida sem reação química, onde  $C_{O_3s}(z)$  está em  $\text{mol.L}^{-1}$  e  $z$  em m.

Os coeficientes de transferência de massa foram determinados experimentalmente considerando a vazão molar do ozônio na fase gasosa. Para comparar os valores do coeficiente de transferência de massa, experimentais e os estimados pelo modelo, converteu-se as unidades do coeficiente obtido experimentalmente de  $(\text{mol.min}^{-1}.\text{m}^{-2})$  para  $(\text{m.s}^{-1})$ . A Tabela 4.7 apresenta os valores de ambos os coeficientes experimentais e o estimado, a partir dos quais se pode notar que o valor de  $K_L^G$  estimado é de quase uma ordem de grandeza maior que os obtidos experimentalmente. A diferença observada é, provavelmente, devida às aproximações utilizadas no desenvolvimento do modelo, sendo necessário um refinamento do mesmo. Outro fato que pode ter contribuído para a diferença entre o experimental e o estimado é o ataque do ozônio aos materiais do contactor com consequente redução da transferência do  $O_3$ .

**Tabela 4.7:** Coeficientes globais de transferência de massa experimentais e estimado para o ozônio.

<i>Processo</i>	$K_L^G (\text{m.s}^{-1})$		
	<i>pH 2</i>	<i>pH 7</i>	<i>Estimado</i>
Contactor sem reação	$1,37 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-7}$	$4,81 \times 10^{-6}$

#### 4.4.3 – Correlação entre os dados experimentais do oxigênio e do ozônio

Os resultados obtidos na análise de transferência de O<sub>2</sub> da fase gasosa para a fase líquida no contactor com membrana (seção 4.3.1.3) foram utilizados para auxiliar na obtenção de uma equação para estimação do  $K_L^G$  para a transferência de O<sub>3</sub>.

A Tabela 4.8 apresenta as taxas de reação do O<sub>3</sub> com o herbicida 2,4D, calculadas a partir dos resultados obtidos nos testes realizados com o contactor de membranas e a coluna de borbulhamento em pH 2 e 7.

A taxa de reação do processo convencional de borbulhamento apresentou variação média entre os pH 2 e 7 de  $2,54 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ , enquanto no processo com membranas foi de  $8,38 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$ . Estes dados corroboram com as hipóteses discutidas nas seções 4.3.2.2 e 4.3.2.4, respectivamente. Além disto, pode-se afirmar que apesar das taxas de reação no borbulhamento serem maiores, o sistema com contactor com membrana apresenta-se mais eficiente. Esta consideração é justificada pela perda de O<sub>3</sub> no processo convencional de borbulhamento devido a necessidade de utilizar vazões elevadas. Pelo mesmo motivo, o processo com membranas é um processo modular onde é possível ampliar a área interfacial pela adição de membranas, sendo possível aumentar a quantidade transferida sem que haja dispersão e perda do ozônio.

**Tabela 4.8:** Taxas de reação dos processos com ozônio.

<i>Processo</i>	<i>Taxa de Reação (mol.min<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>)</i>			
	<i>Teste 1</i>	<i>Teste 2</i>	<i>Teste 3</i>	<i>Média</i>
Borbulhamento com reação, pH 2	$7,10 \times 10^{-6}$	$8,10 \times 10^{-6}$	$4,03 \times 10^{-6}$	$6,41 \times 10^{-6}$
Borbulhamento com reação, pH 7	$2,78 \times 10^{-6}$	$4,44 \times 10^{-6}$	$4,39 \times 10^{-6}$	$3,87 \times 10^{-6}$
Contactor com reação, pH 2	$1,24 \times 10^{-7}$	$1,72 \times 10^{-7}$	$1,99 \times 10^{-7}$	$1,65 \times 10^{-7}$
Contactor com reação, pH 7	$8,49 \times 10^{-8}$	$5,11 \times 10^{-8}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$8,12 \times 10^{-8}$

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os valores de  $K_L^G$  calculados para os processos com membranas e de borbulhamento convencional em pH 2 e 7, respectivamente.

**Tabela 4.9:** Coeficiente global de transferência de massa do ozônio em pH 2.

<i>Processo em pH 2</i>	$K_L^G$ ( $mol.min^{-1}.m^{-2}$ )				$K_L^G$ médio ( $m.s^{-2}$ )
	<i>Teste 1</i>	<i>Teste 2</i>	<i>Teste 3</i>	<i>Média</i>	
Borbulhamento sem reação	1,188x10 <sup>-3</sup>	1,404x10 <sup>-3</sup>	1,475x10 <sup>-3</sup>	1,356x10 <sup>-3</sup>	5,07x10 <sup>-7</sup>
Borbulhamento com reação	9,392x10 <sup>-4</sup>	1,464x10 <sup>-4</sup>	1,754x10 <sup>-3</sup>	1,386x10 <sup>-3</sup>	5,18x10 <sup>-7</sup>
Contactador sem reação	3,406x10 <sup>-4</sup>	3,706x10 <sup>-4</sup>	3,876x10 <sup>-5</sup>	3,663x10 <sup>-4</sup>	1,37x10 <sup>-7</sup>
Contactador com reação	ND	ND	ND	ND	ND
Decomposição O <sub>3</sub>	1,722x10 <sup>-4</sup>	8,836x10 <sup>-5</sup>	7,493x10 <sup>-5</sup>	1,118x10 <sup>-5</sup>	4,18x10 <sup>-9</sup>

ND – não determinado

Na Tabela 4.9 se observa que não há variação significativa entre os coeficiente global de transferência de massa no processo convencional para os sistemas com e sem reação em pH 2. Neste pH o O<sub>3</sub> tende a permanecer na forma molecular. O  $K_L^G$  na coluna de borbulhamento com O<sub>3</sub> em pH 2 apresentou comportamento similar ao observado nos testes no contactador com membranas utilizado O<sub>2</sub>, cuja variação dos resultados, com e sem reação, também foi pouco significativa. Desta forma, nesta condição, pode-se inferir que a etapa limitante do processo de ozonização é a reação em fase líquida.

**Tabela 4.10:** Coeficiente global de transferência de massa do ozônio em pH 7.

<i>Processo em pH 7</i>	$K_L^G$ ( $mol.min^{-1}.m^{-2}$ )				$K_L^G$ médio ( $m.s^{-2}$ )
	<i>Teste 1</i>	<i>Teste 2</i>	<i>Teste 3</i>	<i>Média</i>	
Borbulhamento sem reação	1,340x10 <sup>-3</sup>	1,755x10 <sup>-3</sup>	1,517x10 <sup>-3</sup>	1,538x10 <sup>-3</sup>	5,75x10 <sup>-7</sup>
Borbulhamento com reação	4,403x10 <sup>-4</sup>	6,096x10 <sup>-4</sup>	9,772x10 <sup>-4</sup>	6,757x10 <sup>-4</sup>	2,53x10 <sup>-7</sup>
Contactador sem reação	5,152x10 <sup>-4</sup>	4,802x10 <sup>-4</sup>	5,543x10 <sup>-4</sup>	5,166x10 <sup>-4</sup>	1,93x10 <sup>-7</sup>
Contactador com reação	ND	ND	ND	ND	ND
Decomposição O <sub>3</sub>	1,167x10 <sup>-4</sup>	1,271x10 <sup>-4</sup>	1,334x10 <sup>-4</sup>	1,257x10 <sup>-4</sup>	4,70x10 <sup>-8</sup>

ND – não determinado

O processo de borbulhamento com reação em pH 7, como exige a Tabela 4.10, apresentou um  $K_L^G$  menor do que no teste sem reação. Este fato pode ser explicado considerando a decomposição do  $O_3$  em radical hidroxila e ao ataque a outros compostos presentes no líquido, como os produtos da degradação do 2,4D. Espera-se uma competição entre as reações de oxidação, visto que a reação radicalar não é seletiva.

Nos testes com reação em pH 2 e 7 do processo com membranas não foi possível determinar os valores de  $K_L^G$ , pois não pôde-se quantificar o oxidante na fase líquida devido às baixas concentrações de ozônio presentes nesta corrente, quando comparadas ao sistema de borbulhamento. Isto ocorreu porque a transferência de massa através da membrana passa a ser a etapa controladora do processo. Portanto, considerando a similaridade das moléculas de  $O_2$  e  $O_3$ , admitiu-se que valor de  $K_L^G$  obtido para os testes com  $O_2$  no contactor com membranas com reação seja equivalente ao processo com  $O_3$ .

Realizando a mesma análise descrita na seção 4.3.1.2, utilizando o código computacional estatístico Minitab 17, para o sistema com membrana e sem reação, obtém-se a Equação 4.11 para estimação do  $K_L^G$  no processo utilizando  $O_2$ .

$$K_L^G = 3,32 \times 10^{-3} - 2,4 \times 10^{-4} * Re^{gás} + 4,0 \times 10^{-5} * Re^{gás} * Re^{Liq} \quad \text{Equação 4.11}$$

Utilizando-se como base a Equação 4.18 e os valores descritos nas Tabelas 4.8 e 4.9 para o sistema com membranas e sem reação, pode-se obter a Equação 4.12 para estimação do coeficiente global de transferência de massa para o processo de ozonização.

$$K_L^G = 6,12 \times 10^{-4} - 4,0 \times 10^{-5} * Re^{gás} + 1,0 \times 10^{-5} * Re^{gás} * Re^{Liq} \quad \text{Equação 4.12}$$

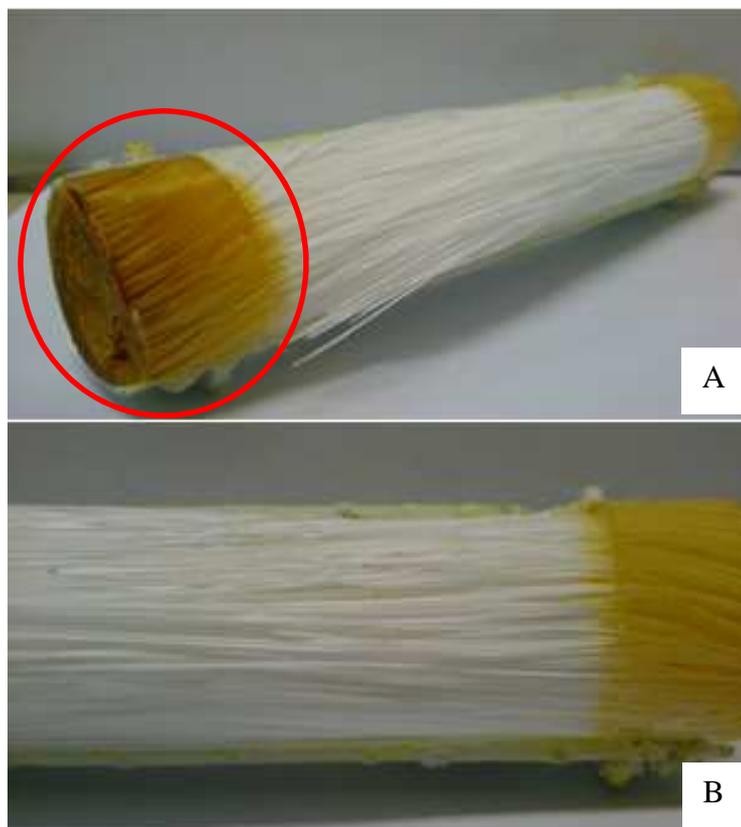
A Equação 4.12 se ajusta bem aos dados (coeficiente de correlação de 0,9698) com 95% de confiança. Além disto, com os valores das taxas de reação para o  $O_2$  e  $O_3$ , pode-se observar, em uma mesma condição, que o processo com  $O_3$  possui uma taxa de reação menor do que o processo com  $O_2$ . Este fato foi atribuído, em parte, ao ataque do  $O_3$  à membrana e pela decomposição do  $O_3$ , caracterizando a competição pelo agente oxidante no processo.

#### 4.5 – Fatores limitantes no processo de ozonização com membranas

O sistema de contactor com membrana para o processo de ozonização, proposto neste trabalho, ainda não é utilizado em larga escala devido à necessidade de estudos mais aprofundados para compreender e ampliar a eficiência do processo, bem como devido a algumas limitações apresentadas por este tipo de processo, tais como degradação da membrana por parte do O<sub>3</sub> e molhamento dos poros da membrana.

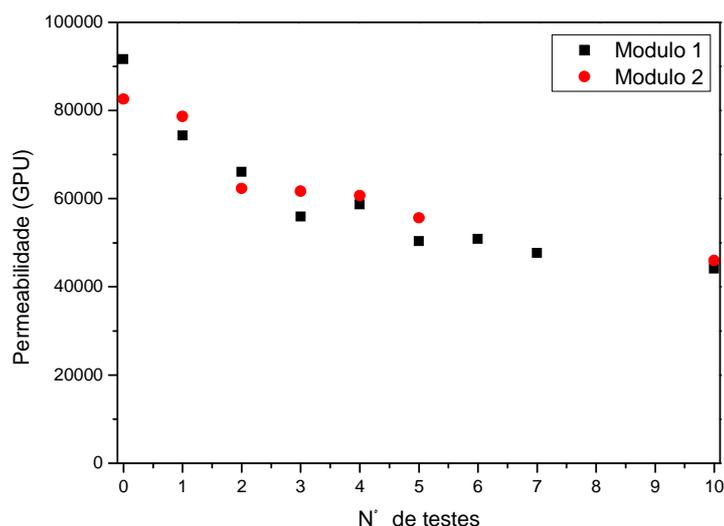
Conforme já descrito na literatura (VON GUNTEN, 2003; OUYANG *et al.*, 2000), o ozônio é um forte agente oxidante quando comparado com outros agentes, com potencial de oxidação em água de 2,07 eV (BELTRÁN, 2004; HARRISON e BLAZEK, 2000; JIANG e LLOYD, 2002). Por este motivo, o contactor com membranas está sujeito ao ataque químico que poderá modificar a estrutura das membranas (como mostrado na seção 4.1 deste trabalho), além de fragilizar o material do casco e da resina de fixação.

A Figura 4.29 indica o efeito do ozônio sobre a resina e as membranas, após 20 h de contato. A corrente gasosa contendo o ozônio foi alimentada no contactor pelo lúmen das fibras, como pode ser observado na Figura 4.29 (a), o que proporcionou uma alteração na cor da resina pelo contato com o ozônio. Entretanto, em relação ao manuseio, as propriedades mecânicas da resina foram mantidas. O efeito da exposição ao ozônio nas fibras foi discutido na seção 4.1 e pode ser observado na Figura 4.29 (b), onde algumas fibras apresentaram rompimento e/ou alteração na sua coloração original.



**Figura 4.29:** Estado do dispositivo após 20 h de contato com a corrente gasosa contendo ozônio. (A) detalhe da resina na extremidade do feixe por onde ocorre a alimentação e (B) alterações nas fibras do contactor.

Um efeito da exposição da membrana ao ozônio é a alteração do tamanho e forma dos poros, facilitando o molhamento da membrana e a mistura das fases gasosa e líquida. O primeiro efeito causa aumento da resistência à transferência de massa, enquanto no segundo ocorre a dispersão de uma fase na outra e a perda de eficiência do processo. O molhamento da membrana ocorre gradativamente e, com um longo tempo de processo, a membrana deve ser regenerada, removendo o líquido que esta impregnando os poros, para que permeabilidade seja parcialmente recuperada. A Figura 4.30 apresenta a queda da permeabilidade no contactor até o rompimento da fibra de PP, ocasionado pela ação do ozônio.



**Figura 4.30:** Redução da permeabilidade das membranas no contactor decorrente do molhamento dos poros.

Cada teste apresentado na Figura 4.30 corresponde a 90 minutos de exposição do contactor à corrente gasosa com  $O_3$ . Em testes sequenciais, pode-se observar uma redução da permeabilidade das membranas, tendendo a um patamar a partir de 450 minutos de contato com o ozônio (teste 5). O valor da permeabilidade neste patamar pode ser considerado como correspondendo ao diâmetro máximo que os poros podem atingir antes do colapso da membrana. A partir do 11º teste observou-se a mistura entre as correntes líquida e gasosa, com a passagem do líquido através da membrana, evidenciando a sua ruptura. O valor máximo de exposição ao ozônio foi de  $0,50 \pm 0,064$  mol de  $O_3 \cdot m^{-2}$  de membrana ou  $0,037 \pm 0,005$  mol de  $O_3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ .

Apesar das membranas de PP utilizadas neste trabalho se comportarem bem em baixas concentrações de  $O_3$  e serem de baixo custo, os resultados obtidos indicam que, para utilização em sistemas com ozônio em concentrações elevadas, é necessário o uso de materiais mais resistentes para a fabricação do contactor com membranas. Além disto, estudos sobre a quantidade máxima do oxidante suportada por área do material do dispositivo poderão ser realizados de modo a facilitar e garantir uma utilização prolongada e segura do processo.

#### 4.6 – Análise técnica preliminar do processo industrial

Apesar de os experimentos descritos nesta tese terem sido desenvolvidos para remoção de um determinado contaminante em água (2,4D), o processo de ozonização por contactor com membranas pode ser utilizado tanto para tratamento de efluentes, quanto para a desinfecção de água. Para uma análise técnica preliminar do processo de ozonização em escala industrial, utilizou-se um caso padrão de desinfecção em um sistema de abastecimento de água com capacidade de produção de aproximadamente  $240 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$  para o abastecimento de uma população de 100.000 habitantes (DI BERNARDO e PAZ, 2008). Esta capacidade é baseada em um consumo *per capita* de  $200 \text{ L}\cdot\text{habitante}^{-1}\cdot\text{dia}^{-1}$ , valor indicado como adequado para o consumo em regiões urbanas (GOMES (2004) *apud* DI BERNARDO e PAZ (2008)).

Esta avaliação visa, principalmente, a comparação em escala industrial dos gastos energéticos para a produção e transferência de ozônio nos processos convencional e com contactores com membranas. Nesta avaliação não serão considerados os custos com a aquisição/instalação dos equipamentos utilizados em ambos os processos, tais como gerador de ozônio, sistemas de secagem/compressão do ar e de bombeamento para a corrente líquida, etc.

De acordo com a portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde sobre potabilidade de água, recomenda-se para desinfecção de água por ozonização manter a relação entre a concentração e o tempo de contato (CT) em  $0,16 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$  para a temperatura média da água de  $15^\circ\text{C}$ . Quando a temperatura média da água estiver acima de  $15^\circ\text{C}$ , recomenda-se a divisão por 2 do CT, ou seja  $0,08 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para um sistema de tratamento de água para abastecimento, tomou-se por base um tempo de contato de 30 s (LANGLAIS *et al.*, 2000).

A partir do valor de CT recomendado pela legislação e do tempo de contato adotado, obtêm-se a concentração de  $0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{O}_3$  na fase líquida, correspondendo a  $138,2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$  de  $\text{O}_3$  transferido da fase gasosa. De acordo com os dados experimentais descritos nesta tese, tanto para o borbulhamento, quanto para o processo com membranas, considerou-se a concentração de  $\text{O}_3$  na fase gasosa como  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Admitindo uma conversão de  $\text{O}_2$  em  $\text{O}_3$  de 2,38%, utilizando ar comprimido e considerando comportamento de gás ideal para a corrente gasosa, estima-se a vazão de ar em  $3.456 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  para alimentar o gerador de ozônio.

Para determinar o consumo energético para a geração do ozônio, considerou-se a faixas entre 17,8 e  $26,7 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ , representativa de sistemas em escala industrial

(LANGLAIS *et al.*; 2000). Para a condição considerada, obtém-se um consumo energético variando entre 2,5 e 3,7 kWh. Estes valores são referentes ao consumo energético para geração do ozônio que será utilizado no caso base, tanto para borbulhamento, quanto para o processo com membranas.

No sistema convencional de borbulhamento, o ozônio não transferido é direcionado para uma etapa de destruição para que não haja liberação do mesmo na atmosfera. Conforme a orientação de LANGLAIS *et al.* (2000), os valores máximos de altura e diâmetro para colunas de borbulhamento em escala industrial são 7,31 e 0,3 m, respectivamente, seriam necessárias 14 colunas para atingir o CT de  $0,08\text{mg}\cdot\text{min}\cdot\text{L}^{-1}$  em um tratamento de  $240\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  de água. A perda de ozônio pode ser estimada como sendo 78 %, ou seja, o desperdício de energia ficaria na faixa de 1,9 a 2,9 kWh.

Para o sistema com membranas, utilizando o coeficiente de transferência de massa obtido experimentalmente, determinou-se uma área de membrana de  $4.181\text{ m}^2$  para a transferência do  $\text{O}_3$  requerido. Considerando-se um contactor de membranas industrial de com 2,4 m de comprimento, 0,24 m de diâmetro e mesmo fator de empacotamento do módulo de bancada, seriam necessários 8 módulos (com  $518,8\text{ m}^2$  por módulo) para atingir o CT determinado na legislação.

Pode-se concluir que o sistema com membranas possui vantagens com relação ao sistema convencional, como o melhor controle e a eficiência na transferência de massa do  $\text{O}_3$  com redução do consumo energético. Por não haver contato entre o gás e o líquido no processo com membranas, há a possibilidade de recirculação do ozônio não transferido para o líquido, reduzindo assim a geração do  $\text{O}_3$  na alimentação. Este fato não é possível no processo convencional, pois gera a necessidade de adição de uma etapa para remoção de partículas líquidas carregadas do contato entre as fases e que reduziriam a eficiência do processo de geração de  $\text{O}_3$  no equipamento. Além disto, no sistema com membranas, praticamente não seria necessária uma etapa de neutralização do ozônio.

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

*No presente capítulo estarão compiladas as conclusões obtidas ao longo desta tese, bem como sugestões relacionadas com o tema em questão para futuros trabalhos.*

### 5.1 – Conclusões

No presente trabalho foi utilizado um contactor com membranas poliméricas de PP para melhorar a transferência de massa do processo de ozonização. Esta investigação teve por objetivo propor um processo não dispersivo de ozonização, diferentemente do processo convencional de borbulhamento, para o tratamento de águas e efluentes. Assim, com base no que foi apresentado neste trabalho, pode-se chegar às conclusões apresentadas a seguir.

Nos testes de degradação com as membranas poliméricas comerciais, observou-se que os materiais que apresentavam duplas ligações entre carbonos, principalmente na forma de anéis aromáticos (PEI e PES), sofreram mais facilmente o ataque do ozônio quando comparados com os outros materiais investigados (PDMS, PTFE, PVDF e PP). De acordo com o que foi apresentado no capítulo 4, esta rápida deterioração ocorreu devido à natureza eletrofílica do ozônio e a grande densidade eletrônica existente em uma conformação do tipo anel aromático.

A membrana do material PDMS apresentou sutil alteração na sua estrutura após o contato com o ozônio, podendo ser explicado pela formação de uma fina camada de dióxido de silicone. Em relação aos materiais PTFE e PVDF, nenhuma alteração estrutural foi observada. Devido à facilidade de manuseio, construção do dispositivo e de aquisição das membranas de PP, optou-se pela utilização de membranas deste material, apesar do material ter apresentado moderada deterioração frente ao ozônio em condições severas. As condições obtidas em processos de tratamento de águas e efluentes são bem mais brandas que as observadas nos testes de degradação das membranas.

Na verificação da influência das variáveis do sistema na transferência de massa pelo contactor, conclui-se que a variável mais significativa foi a velocidade da corrente líquida (representada pelo  $Re^{líq}$ ), seguida da concentração do sulfito de sódio no meio líquido e, por

último, a velocidade da corrente gasosa (representada pelo  $Re^{gás}$ ). Chegou-se a esta conclusão a partir dos dados experimentais obtidos no sistema com membranas utilizando oxigênio ou ozônio e da sua avaliação estatística através do *software* Minitab 7. No caso do efeito da corrente líquida, a força motriz do sistema é ampliada devido à alta velocidade de escoamento, intensificando assim a transferência de massa. Da mesma forma, a concentração do composto apresenta impacto no gradiente de concentração do gás, porém com menor intensidade que a velocidade do líquido, reagindo rapidamente com a massa de gás que é transferida de forma controlada. Em relação ao gás, observou-se que a velocidade da corrente exibiu menor sensibilidade no gradiente e, conseqüentemente, na transferência de massa.

Na comparação da transferência do ozônio entre o sistema convencional de borbulhamento e o contactor com membranas, quantificaram-se os coeficientes de transferência de massa (Tabelas 4.9 e 4.10), onde se observou valores médios superiores aos observados no contactor. Isto ocorreu por causa da maior vazão de gás injetada na coluna de borbulhamento, com elevada dispersão no líquido e, conseqüentemente, grande perda de ozônio. Entretanto, este resultado era esperado devido ao processo não dispersivo apresentar menor valor de transferência de massa. Cabe ressaltar que no sistema com membrana a operação ocorre com menor vazão de gás, com transferência controlada e, por conseguinte, sem perda de ozônio (com a possibilidade de reciclo da corrente gasosa). Este comportamento foi observado tanto nos experimentos com pH 2, onde se priorizou a reação com ozônio na forma molecular, quanto com pH 7, onde há a atuação do ozônio molecular e do radical hidroxila, concomitantemente. Comparando-se os resultados obtidos nos testes com e sem reação com o composto 2,4D pode-se dizer que a limitação do processo de ozonização é a transferência do ozônio entre as fases. Assim, o processo com membrana apresenta maior controle sobre a transferência de massa, evitando perdas de  $O_3$  gasoso.

A título de comparação entre os processos, estimaram-se as dimensões dos dispositivos de transferência de massa necessárias para o completo esgotamento do ozônio na corrente gasosa. Para um caso base com pH 7, seriam necessárias 61 colunas de borbulhamento com dimensões máximas recomendadas (altura 7,31 m e diâmetro 0,3 m) ou 2 dos dispositivos com membranas comerciais em série, utilizados nos experimentos (comprimento das fibras de 0,10 m e área superficial de 0,19 m<sup>2</sup>). Desta forma, o processo com membranas se mostra mais atrativo pela possibilidade de utilização de um dispositivo compacto para a obtenção do mesmo resultado.

Na comparação entre os valores de coeficiente de transferência de massa estimado e experimental, concluiu-se que o valor de  $K_L^G$  estimado pelo modelo teórico foi maior que os obtidos experimentalmente devido ao desenvolvimento do modelo teórico sofrer inúmeras aproximações que foram assumidas para facilitar a modelagem do sistema. Entretanto, isto pode ter ocasionado a discrepância entre os valores de  $K_L^G$  estimado e medido experimentalmente. Além disso, o PP sofre ataque do ozônio, conforme comprovado nos testes de degradação das membranas comerciais, o que poderia resultar na diminuição da transferência de massa do gás.

Na comparação entre os processos de transferência de massa de  $O_2$  e  $O_3$  observou-se que a taxa de reação com ozônio foi menor do que no processo com oxigênio, em uma mesma condição. Este fato foi atribuído, em parte, ao ataque do  $O_3$  à membrana e pela decomposição do  $O_3$ , caracterizando a competição pelo agente oxidante no processo. Entretanto, o processo com membrana foi mais eficiente devido a maior relação área interfacial/volume e melhor consumo.

No estudo de caso para verificar a eficiência da transferência do  $O_3$ , concluiu-se que a junção dos processos de ozonização e de membranas é interessante, pois reduz em 78% a perda de  $O_3$  utilizado no processo convencional, proporcionando uma redução do gasto energético para geração de 2,9 para 1,9 kWh, além da diminuição do espaço ocupado pelas utilidades do processo.

## **5.2 – Sugestões para futuros trabalhos**

Os resultados obtidos por este trabalho mostraram o comportamento do processo de transferência de massa com membranas para ozonização de águas e efluentes. Entretanto, ainda há muito a ser investigado para possibilitar a utilização do processo não dispersivo proposto.

A utilização de contactores com membranas para realização do processo de transferência controlada de ozônio se mostrou uma boa alternativa para a redução do custo operacional, no que tange a redução no desperdício de ozônio. Entretanto, faz-se necessário o desenvolvimento de materiais mais resistentes ao ozônio e de baixo custo. Uma opção seria a utilização de polímeros cuja estrutura não apresente insaturações na cadeia, já que estas são os

pontos iniciais de ataque do ozônio. Outra possibilidade seria o recobrimento da membrana por um material resistente ao ozônio ou a modificação de estruturas poliméricas pela inclusão de átomos mais eletronegativos que o carbono, deslocando assim a nuvem eletrônica para reduzir a probabilidade do ataque do ozônio na estrutura. Além destas opções, a utilização de membranas com adição de materiais inorgânicos, denominadas como membranas de matriz mista, que vem sendo investigada para outros propósitos para facilitar a transferência de massa, poderiam ser utilizadas para este fim.

Após o desenvolvimento deste novo material, a fabricação de módulos de fibra oca precisa ser avaliada para obtenção de elevada razão entre área de contato e volume do dispositivo, a partir de fibras com o menor diâmetro externo possível. Um estudo mais aprofundado deve ser desenvolvido sobre o efeito da recirculação da corrente de gás exausto do sistema de membranas para a entrada no gerador de ozônio. Posteriormente, testes de *scale-up* do sistema acoplado devem ser conduzidos para verificação da sua eficiência em sistemas reais de tratamento de água e/ou efluentes.

Outro ponto que pode ser abordado em trabalhos futuros é o desenvolvimento de um sistema com membranas para a concentração do  $O_2$  a partir de ar atmosférico integrado ao sistema de geração de ozônio. Com este sistema, o gasto com insumos para o processo seria reduzido por causa da matéria prima abundante (oxigênio presente no ar). Desta forma, o custo operacional seriam reduzido e, conseqüentemente, obtendo maiores concentrações de  $O_3$ .

# CAPÍTULO 6

## REFERÊNCIAS

*Neste capítulo serão encontrados todos os trabalhos utilizados e citados para desenvolver e fundamentar a pesquisa descrita nesta tese.*

- ALMEIDA, E., ASSALIN, M.R., ROSA, M.A., RURAN, N., 2004, “Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio”, *Química Nova*, v. 27, n. 5, pp. 818-824.
- ALTMANN, J., RUHL, A. S., ZIETZSCHMANN, F., JECKEL, M., 2014, “Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment”, *Water Research*, v. 55, pp. 185-193.
- AMARAL, R.A., 2009, “Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do gás natural por contactores com membranas”, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- ATCHARIYAWUT, S., PHATTARANAWIK, J., LEIKNES, T., JIRARATANANON, R., 2009, “Application of ozonation membrane contacting system for dye wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, v. 66, pp. 153-158.
- BAKER, R. W., 2004, *Membrane Technology and Applications*, 2ª edição, Inglaterra, John Wiley & Sons.
- BALAKRISNAN, P.A., ARUNAGIRIA, A., ROA, P.G., 2002, “Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent”, *Journal of Electrostatics*, v. 56, pp. 77-86.
- BAMPERNG, S., SUWANNACHART, T., ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., 2010, “Ozonation of dye wastewater by membrane contactor using PVDF and PTFE membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 72, pp. 186-193.
- BELTRÁN, F., 2004, “Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems”, *Lewis publishers*, CRC Press.

- BERSON, A., CHOI, H.W., PHAROAH, J.G., 2011, “Determination of the effective gas diffusivity of a porous composite medium from the three-dimensional reconstruction of its microstructure”, *Physical Review E*, v. 83, 026310.
- BILA, D.M., 2005, “Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17 $\beta$ -estradiol pelo processo de ozonização”, *Tese de Doutorado*, Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- BLANCH, H. W. e CLARCK, D. S., 1997, “Biochemical engineering”, *Marcel Dekker Inc.*, ISBN: 0-8247-0099-6, New York, USA.
- BOEHLER, M., ZWICKENPFLUG, B., HOLLENDER, J., TERNES, T., JOSS, A., SIEGRIST, H., 2012, “Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon”, *Water Science & Technology*, v. 66, n. 10, pp. 2115-2121.
- BOLONG, N., ISMAIL, A. F., SALIM, M. R., MATSUURA, T., 2009, “A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal”, *Desalination*, v. 239, pp. 229-246.
- BORIBUTH, S., RONGWONG, W., ASSABUMRUNGRAT, S., *et al.*, 2012, “Mathematical modeling and cascade design of hollow fiber membrane contactor for CO<sub>2</sub> absorption by monoethanolamine”, *Journal of Membrane Science*, v. 401, pp. 175-189.
- CALZADO, L. E., GÓMEZ, C. O., FINCH, J. A., 2006, “Characterization of ozone mass transfer in a semi-batch bubble reactor”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 45, n. 1, pp. 103-110.
- CANNAROZZO, M., BORGHI, A.D., COSTAMAGNA, P., 2008, “Simulation of mass transport in SOFC composite electrodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 38 (7), pp. 1011-1018.
- CATH, T. Y., GORMLY, S., BEAUDRY, E. G., FLYNN, M. T., *et al.*, 2005a, “Membrane contactor process for wastewater in space. Part I Direct osmotic concentration as pretreatment for reverse osmosis”, *Journal of Membrane Science*, v. 257, pp. 85-98.
- CATH, T. Y., ADAMS, D., CHILDRESS, A. E., 2005b, “Membrane contactor process for wastewater in space. Part II Combined direct osmosis, osmotic distillation, and

membrane distillation for treatment of metabolic wastewater”, *Journal of Membrane Science*, v. 257, pp. 111-119.

CHAN, W. K., JOUËT, J., HENG, S., YEUNG, K. L., SCHROTTER, J. C., 2012, “Membrane contactor/separator for an advanced ozone membrane reactor for treatment for recalcitrant organic pollutants in water”, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 189, pp. 96-100.

CHANDRAKANTH, M. S., AMY, G. L., 1998, “Effects of NOM source variations and calcium complexation capacity on ozone-induced particle destabilization”, *Water Research*, v. 32, n. 1, pp. 115-124.

CHEN, Y.H., CHANG, C.Y., HUANG, S.F., *et al.*, 2002, “Decomposition of 2-naphthalene sulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation”, *Water Research*, v. 36, pp. 4144-4154.

CHEN, J., DAVIDSON, J.H., 2002, “Ozone production in the positive DC corona discharge: model and comparison experiments”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 22, n. 4, pp. 495-522.

CHEN, S., SUN, D., CHUNG, J., 2007, “Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, pp. 577-584.

CHOI, K. J., KIM, S. G., KIM, S. H., 2008, “Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration”, *Journal of Hazard Materials*, v. 151, pp. 38-43.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2005, Portaria 357, “Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento”, Ministério do Meio Ambiente, Brasil.

CRIEGEE, R., 1975, “Mechanism of ozonolysis”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 14, n. 11, pp.745-752.

DI BERNARDO, L., PAZ, L.P.S., 2008, “Seleção de tecnologias de tratamento de águas”, *LDiBe Editora*, v. 2, São Carlos, Brasil.

DRIOLI, E., CRISCOULI, A., CURCIO, E., 2005, “Membrane contactors: Fundamentals, applications and potentialities”, *Membrane Science and Technology Series*, Elsevier, v.11.

- EVANS, F.L., 1972, "Ozone in water and wastewater treatment", *Ann Arbor Science Publishers*, Michigan.
- FERREIRA, M.G.M., 2008, "Remoção da atividade estrogênica de 17 $\beta$ -etinilestradiol pelos processos de ozonização e O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Tese de Doutorado*, Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- FOLLER, P.C., KELSALL, G.H., 1993, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 23, pp 996.
- FUTSELAAR, H., 1993, "The transverse flow membrane module: Construction, performance and applications", *Tese de Doutorado*, Universidade de Twente, Enschede, Holanda.
- FUTSELAAR, H., 1996, "A techno-economical evaluation of potential applications of pervaporation – Influence of module design", *Research and development project final report*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- GABELMAN, A., HWANG, S.T., 1999, "Hollow fiber membrane contactors", *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 61-106.
- GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., 2004, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions", *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3-4, pp. 501-551.
- GOTTSCHALK, C., LIBRA, J.A., SAUPE, A., 2002, "Ozonation of water and wastewater – A practical guide for understanding ozone and its application", Wiley-Vch.
- GULYAS, H., 1992, "Secondary organic environmental pollutants which are generated during purification processes", *Workshop of Pollution prevention technologies for developing countries*.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, "Processos de separação por membranas", *E-papers*, 1ª edição, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HARRISON, J. F. e BLAZEK, P., 2000, "Ozone for point-of-use, point-of-entry and small water system water treatment applications: a reference manual", *Water Quality Association*, Lisle, Illinois, USA, pp. 86.

- HENG, S., YEUNG, K. L., DJAFER, M., SCHROTTER, J. C., 2007, "A novel membrane reactor for ozone water treatment", *Journal of Membrane Science*, v. 289, pp. 67-75.
- HERNANDÉZ-LEAL, L., TEMMINK, H., ZEEMAN, G., BUISMAN, C. J. N., 2011, "Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon", *Water Research*, v. 45, pp. 2887-2896.
- HINES, A. L., MADDOX, R. N., 1985, "Mass transfer – Fundamentals and applications", Prentice-Hall, Inc..
- HOLLENDER, J., ZIMMERMANN, S. G., KOEPKE, S., KRAUS, M., *et al.*, 2009, "Elimination of organic micropollutants in a municipal treatment plant, upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration", *Environmental Science & Technology*, v. 43, pp. 7862-7869.
- JANSEN, R. H. S., DE RIJK, J. W., ZWIJNENBURG, A., MULDER, M. H. V., *et al.*, 2005, "Hollow fiber membrane contactors: A means to study the reaction kinetics of humic substance ozonation", v. 257, n. 1-2, pp. 48-59.
- JANSEN, R. H., ZWIJNENBURG, A., VAN DER MEER, W. G., WESSLING, M., 2006, "Outside-In trimming of humic substances during ozonation in a membrane contactor", *Environmental Science & Technology*, v. 40, n. 20, pp. 6460-6465.
- JIANG, J.Q. e LLOYD, B., 2002, "Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment", *Water Research*, v. 36, pp. 1397-1408.
- JIAO, K., LI, X., 2011, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, pp 221-291.
- JOHNSON, P. N., DAVIS, R. A., 1996, "Diffusivity of ozone in water", *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 41, n. 6, pp. 1485-1487.
- JOSHI, A.S., PERACCHIO, A.A., GREW, K.N., CHIU, W.K.S., 2007, "Lattice Boltzmann method for multi-component, non-continuum mass diffusion", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 9, pp.7593-7600.

- JOVIC, M., MANOJLOVIC, D., STANKOVIC, D., DOJCINOVIC, B., *et al.*, 2013, “Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, pp. 1092-1099.
- KATSOYIANNIS, I. A., CANONICA, S. VON GUNTEN, U., 2011, “Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>”, *Water Research*, v. 45, n. 13, pp. 3811-3822.
- KIM, G. B., KIM, S. J., KIM, M. H., HONG, C. U., KANG, H. S., 2009, “Development of a hollow fiber membrane module for using implantable artificial lung”, *Journal of Membrane Science*, v. 326, pp.130-136.
- KREULEN, H., SMOLDERS, C. A., VERSTEEG, G. F., *et al.*, 1993, “Microporous hollow fiber membrane modules as gás/líquid contactors. Part I – Physical mass transfer processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 78, pp. 197-216.
- KRONEMBERGER, F.A., 2007, “Produção de ramnolipídeos por *Pseudomonas Aeruginosa* PA1 em biorreatores com oxigenação por contactores com membranas”, *Tese de Doutorado*, Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- KUKUZAKI, M., FUJIMOTO, K., KAI, S., OHE, K., *et al.*, 2010, “Ozone mass transfer in an ozone-water contacting process with shirasu porous glass (SPG) membranes – A comparative study of hydrophilic and hydrophobic membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 72, pp. 347-356.
- KUNZ, A., ZAMORA, P.P., MORAES, S.G., DURÁN, N., 2002, “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis”, *Química Nova*, v. 25, n. 1, pp. 78-82.
- LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A., BRINCK, D.R., 2000, “Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering”, *Lewis Publishers*, ISBN 0-87371-474-1, Boca Raton, Florida.
- LAPOLLI, F.R., SANTOS, L.F., HÁSSEMER, M.E.N., AISSE, M.M., PIVELI R.P., 2003, “Desinfecção de efluentes sanitários por meio de ozonização”, In: *PROSAB – Desinfecção de Efluentes Sanitários*, pp. 169-208, Vitória, Brasil.
- LEIKNES, T., PHATTARANAWIK, J., BOLLER, M., *et al.*, 2005, “Ozone transfer and design concepts for NOM decolourization in tubular membrane contactor”, *Chemical Engineering Journal*, v. 111, n. 1, pp. 53-61.

- LIDE, D.R., 2010, "CRC Handbook of chemistry and physics", *CRC Press*, 90ª edição, Florida, EUA.
- LILEY, P.E., THONSON, G.H., FRIEND, D.G., DAUBERT, T.E., BUCK, E., 1999, "Physical and Chemical Data", *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, *Mcgraw-Hill*, 7ª edição, Nova Iorque, EUA, Capítulo 2, pp. 1-374.
- LÓPEZ, A., 2004, "Etude du transfert et de la reactive de l'ozone appliques au traitement des eaux residuaires de l'industrie textile", *Tese de Doutorado*, INSA, Toulouse, França.
- LUNA, A. J., CHIAVONE-FILHO, O., MACHULEK JR., A., MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., 2012, "Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration", *Journal of Environmental Management*, v. 111, pp. 10-17.
- LUNA, A. J., NASCIMENTO, C. A. O., CHIAVONE-FILHO, O., 2006, "Photodecomposition of hydrogen peroxide in highly saline aqueous medium", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 3, pp. 341-349.
- LUO, Y., GUO, W., NGO, H. H., *et al.*, 2014, "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the Total Environment*, v. 473-474, pp. 619-641.
- MARGOT, J., KIENLE, C., MAGNET, A., WEIL, M., ROSSI, L., *et al.*, 2013, "Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?", *Science of the Total Environment*, v. 461-462, pp. 480-498.
- MARK, J. E., 2007, "Physical properties of polymers handbook". 2ª ed. *Springer Science*, ISBN: 978-0-387-31235-4.
- MASON, E.A., MALINAUSKAS, A.P., 1983, "Gas transport in porous media: The dusty-gas model", *In*: S.W. Churchill (Ed.), Amsterdam, Elsevier.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011, Portaria 2.914, "Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade", Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde, Brasil.

- MIWA, S., KIKUCHI, T., OHTAKE, Y., TANAKA, K., 2011, "Surface degradation of poly(ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornene)terpolymer by ozone in water", *Polymer Degradation & Stability*, v. 96, n. 8, pp. 1503-1507.
- MORAES, L., 2011, "Extração líquido-líquido de ácido succínico usando contactores com membranas de fibra-oca", *Dissertação de Mestrado*, Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- MULDER, M., 1996, "Basic principles of membrane technology", *Kluwer Academy Publishers*, Dordrecht, Holanda.
- NEMES, A., FABIAN, I., GORDON, G., 2000, "Experimental aspects of mechanistic studies on aqueous ozone decomposition in alkaline solution", *Ozone Science & Engineering*, 22, pp. 287-304.
- NAKAYAMA, M., ZHU, C., HIROKAWA, J., IRINO, T., YOSHIKAWA-INOUE, H., 2015, "Ozone depletion in the interstitial air of the seasonal snowpack in northern Japan", *Tellus Series B Chemical and Physical Meteorology*, v. 67, pp. 1-13.
- OLLER, I., MALATO, S., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A., 2011, "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decomposition – A review", *Science of the Total Environment*, v. 409, pp. 4141-4166.
- OLLIS, D.F., PELIZZETTI, E., SERPONE, N., 1989, "Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification", *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, pp. 604-637.
- ONO, R., ODA, T., 2004, "Spatial distribution of ozone density in pulsed corona discharges observed by two-dimensional laser absorption method", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 37, pp. 730-735.
- OUYANG, M., YUAN, C., MUISENER, R. J., BOULARES, A., KOBERSTEIN, J. T., 2000, "Conversion of some siloxane polymers to silicon oxide by UV/ozone photochemical processes", *Chemistry of Materials*, V. 12 (6), pp. 1591-1596.
- PABBY, A. K., RIZVI, S. S. H., SASTRE, A. M., 2009, "Handbook of membrane separations: Chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications", *CRC Press*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA.

- PABBY, A.K., SASTRE, A.M., 2013, "State of the art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes" *Journal of Membrane Science*, v. 430, pp. 263 – 303.
- PARASKEVA, P., GRAHAM, N. J., 2002, "Ozonation of municipal wastewater effluents", *Water Environment Research*, v. 74, n. 6, pp. 569-581.
- PELEG, M., 1975, "The chemistry of ozone in the treatment water: Review paper", *Water Research*, v. 10, pp. 361-365.
- PINES, D. S., MIN, K. N., ERGAS, S. J., RECKHOW, D. A., 2005, "Investigation of an ozone membrane contactor system", *Ozone Science & Engineering*, v. 27 (3), pp.209-217.
- PHATTARANWIK, J., LEIKNESS, T., PRONK, W., 2005, "Mass transfer studies in flat-sheet membrane contactor with ozonation", *Journal of Membrane Science*, v. 247, pp. 153-167.
- PRASAD, R., SIRKAR, K. K., 1988, "Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow fibers modules", *AIChE Journal*, v. 34, pp. 177-188.
- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G., 1999, "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", *Prentice Hall PTR*, Nova Jersey, EUA, 3ª edição.
- POLING, B.E., PRAUSNITZ, J.M., O'CONNELL, J.P., 2004, "The properties of gases and liquids", *McGraw-Hill*, 5ª edição, Nova Iorque, EUA.
- QIANG, Z., LIU, C., DONG, B., ZHANG, Y., 2010, "Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process", *Chemosphere*, v. 78, n. 5, pp. 517-526.
- QUISPE, P.R., 2010, "Estudo de aplicação de ozônio para degradação de Paraquat", *Dissertação de Mestrado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.
- RIVAS, J., GIMENO, O., BÉLTRAN, F., 2009, "Wastewater recycling: Application of ozone based treatment to secondary effluent", *Chemosphere*, v. 74, n. 6, pp. 854-859.

- ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A., PERDIGÓN-MELÓN, J. A., MEZCUA, A., *et al.*, 2008, “Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a biotreated municipal wastewater”, *Water Research*, v. 42, n. 14, pp. 3719-3728.
- SAHAR, E., DAVID, I., GELMAN, Y., CHIKUREL, H., *et al.*, 2011, “The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater”, *Desalination*, v. 273, pp. 142-147.
- SCHNEIDER, E. E., 2010, “Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme”, *Dissertação de Mestrado*, Programa de Engenharia Química/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- SHANBHAG, P. V., GUHA, A. K., SIRKAR, K. K., 1995, “Single-phase membrane ozonation of hazardous organic compounds in aqueous streams”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, n. 1, pp. 95-104.
- SHANBHAG, P. V., GUHA, A. K., SIRKAR, K. K., 1998, “Membrane-based ozonation of organic compounds”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 11, pp. 4388-4398.
- SILVA, S.B., LUVIELMO, M.M., GEYER, M.C., PRÁ, I., 2011, “Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos”, *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 32, n. 2, pp. 659-682.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C., 2005, “Infrared Spectrometry. In: Spectrometric identification of organic compounds”, 7<sup>a</sup> ed., *John Wiley & Sons*, USA, pp. 85-152.
- SIRKAR, K.K., 2008, “Membranes, phase interfaces, and separations: Novel techniques and membranes – An overview”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47 (15), pp. 5250-5266.
- STYLIANOU, S. K., SKLARI, S. D., ZAMBOULIS, D., ZASPALIS, V. T., ZOUBOULIS, A. I., 2015a, “Development of bubble-less ozonation and membrane filtration process for the treatment of contaminated water”, *Journal of Membrane Science*, v. 492, pp. 40-47.
- STYLIANOU, S. K., SZYMANSKA, K., KATSYIANNIS, I. A., ZOUBOULIS, A. I., 2015b, “Novel water treatment processes based on hybrid membrane-ozonation

- systems: A novel ceramic membrane contactor for bubbleless ozonation of emerging micropollutants”, *Journal of Chemistry*, v. 2015, ID 214927, pp. 1-12.
- VERA, Y. M., 2008, “Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente *in situ* para remediação de águas subterrâneas”, *Tese de Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.
- VIDAL, F. J. R., 2003, “Proceso de potabilización del agua y influencia del tratamiento de ozonización”, Editora: *Díaz de Santos*, Madrid, Espanha.
- VON GUNTEN, U., LAPLANCHE, A., 2000, “Oxidation and disinfection with ozone: An overview”, *International Specialized Symposium IOA-International Ozone Association*, Toulouse, França.
- VON GUNTEN, U., 2003, “Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation”, *Water Research*, v.37, pp.1443-1467.
- WANG, R., ZHANG, H. Y., FERON, P. H. M., *et al.*, 2005, “Influence of membrane wetting on CO<sub>2</sub> capture in microporous hollow fiber membrane contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 46, pp. 33-40.
- WENTEN, I. G., JULIAN, H., PANJAITAN, N. T., 2012, “Ozonation through ceramic membrane contactor for iodide oxidation during iodine recovery from brine water”, *Desalination*, v. 306, pp. 29-34.
- WEST, R.C., ASTLE, M.J., BEYER, W. H., 1985, “Handbook of chemistry and physics”, *CRC Handbook*, editado por WEST, R.C., ASTLE, M.J., BEYER, W. H., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- WICKRAMASINGHE, S. R., SEMMENS, M. J., CUSSLER, E. L., 1992, “Mass transfer in various hollow fibers geometries”, *Journal of Membrane Science*, v. 69, pp. 235-250.
- WITTMER, A., HEISELE, A., MCARDELL, C. S., BÖHLER, M., LONGREE, P., SIEGRIST, H., 2015, “Decreased UV absorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone”, *Water Science & Technology*, v. 71, n. 7, 980-985.
- YANALLAH, K., HADJ ZIANE, S. BELASRI, A., MESLEM, Y., 2006, “Numerical modeling of ozone production in direct current corona discharge”, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 777, pp. 125-129.

- YANG, M.C., CUSSLER, E.L., 1986, "Designing hollow-fiber contactors", *AICHE Journal*, v. 32, n. 11, pp 1910-1916.
- YUANG, J., SUNDÉN, B., 2014, "On mechanisms and models of multi-component gas diffusion in porous structures of fuel cell electrodes", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 69, pp. 358-374.
- ZHANG, H., WANG, R., LIANG, D., *et al.*, 2008, "Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO<sub>2</sub> absorption", *Journal of Membrane Science*, v. 308, pp. 162-170.
- ZHANG, H., ZHANG, J., LIU, F., ZHANG, D., 2009, "Decolorization of CI acid orange 52 by ozonation in a hollow fiber membrane reactor", *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 18, n. 3, pp. 275-279.
- ZHANG, H., WANG, W., 2011, "Oxidation of CI acid orange 7 with ozone and hydrogen peroxide in a hollow fiber membrane reactor", *Chemical Engineering Communications*, v. 198, n. 12, pp. 1530-1544.

# CAPÍTULO 7

## ANEXOS

Nesta parte da tese estarão demonstrados todos os cálculos e demais atividades utilizadas por trás deste trabalho que auxiliaram a chegar às conclusões descritas no Capítulo 5.

### Anexo A – Perfil de Velocidade do Líquido no Casco do Contactador

#### Perfil de Velocidade do Líquido no Casco

$$\delta := 1.414 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad \underline{w} := 2.76 \cdot 10^{-5} \text{ m} \quad d := 2.79 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad d_{mi} := 2.3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

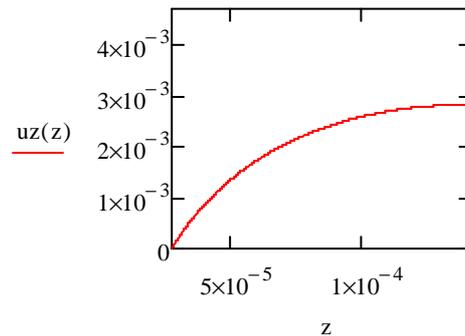
$$A_f := \pi \cdot \frac{(d^2)}{4} = 6.114 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \quad A_m := \pi \cdot \frac{(d_{mi}^2)}{4} = 4.155 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$A_t := A_m - A_f = 4.154 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad \text{Área de vazão do líquido pelo casco}$$

$$Q := 7 \cdot \frac{L}{h}$$

$$u_{max} := \frac{\frac{Q \cdot 10^{-3}}{3600}}{A_t} = 4.681 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad u := \frac{u_{max}}{2}$$

$$uz(z) := 2u \cdot \left[ 1 - \left( \frac{1}{\delta} \right)^2 \right] \cdot \left[ \frac{\left[ \left( \frac{z}{\delta} \right)^2 - \left( \frac{1}{\delta} \right)^2 + 2 \cdot \ln \left( \frac{1}{z} \right) \right]}{3 + \left( \frac{1}{\delta} \right)^4 - 4 \cdot \left( \frac{1}{\delta} \right)^2 + 4 \cdot \ln \left( \frac{1}{\delta} \right)} \right]$$



$$\underline{uz} := 2u \cdot \left[ 1 - \left( \frac{1}{\delta} \right)^2 \right] \cdot \left[ \frac{\left[ \left( \frac{\delta}{\delta} \right)^2 - \left( \frac{1}{\delta} \right)^2 + 2 \cdot \ln \left( \frac{1}{\delta} \right) \right]}{3 + \left( \frac{1}{\delta} \right)^4 - 4 \cdot \left( \frac{1}{\delta} \right)^2 + 4 \cdot \ln \left( \frac{1}{\delta} \right)} \right] = 2.816 \times 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

## Anexo B – Determinação do Coeficiente Global de Transferência de Massa e Perfis de Concentração

### Legenda e Unidades

$d_x$ - Diâmetro [m]	Q - Vazão [L.h <sup>-1</sup> ]
D - Diâmetro da bolha [m]	Sc - Número de Schmidt [adimensional]
L - Comprimento [m]	Re - Número de Reynolds [adimensional]
EspF - Espessura da fibra [m]	Gz - Número de Graetz [adimensional]
V - Volume [m <sup>3</sup> ]	$v_x$ - Velocidade [m.s <sup>-1</sup> ]
A - Área [m <sup>2</sup> ]	$\delta$ - Espessura da camada limite de difusão [m]
NF - Número de fibras [adimensional]	P - Pressão [atm]
$\mu$ - Viscosidade [Kg.(m.s) <sup>-1</sup> ]	$x_a$ e $y_a$ - Fração molar [adimensional]
$\rho$ - Densidade [Kg.m <sup>-3</sup> ]	H - Constante de Henry [atm.(mol.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]
$V_x$ - Volume molar [m <sup>3</sup> .Kgmol <sup>-1</sup> ]	H1 - Constante de Henry
Mx - Massa molar [Kg.Kg/mol]	[atm.(mol <sub>soluto</sub> .mol <sub>solução</sub> <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]
T - Temperatura [K]	C - Concentração [mol.L <sup>-1</sup> ]
R - Constante dos gases	kx - Constante de reação [s <sup>-1</sup> ]
[m <sup>2</sup> .Kg.(Kg/mol.K) <sup>-1</sup> .s <sup>-2</sup> ]	Trh - Tempo de retenção hidráulico [s]
R1 - Constante dos gases [L.atm.(K.mol) <sup>-1</sup> ]	Nx - Fluxo de transferência de massa
$D_x$ - Difusividade [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
Ha - Número de Hatta [adimensional]	ud - Coeficiente estequiométrico
E - Fator de enriquecimento [adimensional]	$\varepsilon$ - Fator de enriquecimento infinito
	[adimensional]

### Índices

a - O <sub>3</sub>	$\mu := 8.903 \cdot 10^{-4}$
b - Ar	
c - H <sub>2</sub> O	$\rho := 997.05$
d - 2,4D	$T := 298$
k - Knudsen	$R := 8314.5$
	$R1 := 8.2057 \cdot 10^{-2}$
	$T := 298.15$

### Dados

$V_a := 88.9 \cdot 10^{-3}$	$M_a := 47.998$
$V_b := 85.9 \cdot 10^{-3}$	$M_b := 28.846$
$V_c := 55.9 \cdot 10^{-3}$	$M_c := 18.0153$
$V_d := 122.5 \cdot 10^{-3}$	$M_d := 221.037$
$\phi := 2.6$	$k1 := 29.14$
$H := 2.0160 \cdot 10^6$	
$P := 1.49$	

### TM do O<sub>3</sub> com reação

<i>Fibra</i>	$dfe := 2.79 \cdot 10^{-4}$	$dp := 8.18 \cdot 10^{-8}$	$Atotal := 0.1858$	porosidade := 0.2
	$EspF := 2.76 \cdot 10^{-5}$	Lutil := 0.1	$Aporos := Atotal \cdot porosidade = 0.037$	

$$dfi := dfe - EspF = 2.514 \times 10^{-4}$$

$$Afibra := 2 \cdot \pi \cdot \left( \frac{dfe}{2} \right) \cdot Lutil = 8.765 \times 10^{-5}$$

$$Vf := \pi \cdot \left( \frac{dfe}{2} \right)^2 \cdot Lutil = 6.114 \times 10^{-9}$$

$$NF := \frac{Atotal}{Afibra} = 2.12 \times 10^3$$

$$\begin{aligned}
 \text{Módulo} \quad dme &:= 2.51 \cdot 10^{-2} & \text{Esp} &:= 2.6 \cdot 10^{-3} \\
 dmi &:= dme - \text{Esp} = 0.023 & Vm &:= \pi \cdot \left(\frac{dmi}{2}\right)^2 \cdot \text{Lutil} = 3.976 \times 10^{-5} \\
 dln &:= \frac{(dfe - dfi)}{\ln\left(\frac{dfe}{dfe}\right)} = 2.65 \times 10^{-4} & Am &:= \pi \cdot \frac{dmi^2}{4} = 3.976 \times 10^{-4} \\
 & & Afs &:= NF \cdot \pi \cdot \frac{dfe^2}{4} = 1.296 \times 10^{-4} \\
 & & Au &:= Am - Afs = 2.68 \times 10^{-4} \\
 & & dh &:= \sqrt{Au \cdot \frac{4}{\pi}} = 0.018
 \end{aligned}$$

### Estimação das difusividades

no Gás

$$\begin{aligned}
 \text{Dag} &:= 0.000011 \\
 Qg &:= 3.84 & \rho g &:= 1.292 & \mu g &:= 18.44 \cdot 10^{-6} \\
 vg &:= \frac{\left(4 \cdot \frac{Qg}{3600 \cdot 1000}\right)}{\pi \cdot dfi^2} = 21.489 & \text{Scg} &:= \frac{\mu g}{\rho g \cdot \text{Dag}} = 1.297 \\
 \text{Reg} &:= \rho g \cdot vg \cdot \frac{dfi}{\mu g} = 378.508 & \text{Gzg} &:= dfi^2 \cdot \frac{vg}{\text{Dag} \cdot \text{Lutil}} = 1.235 \\
 \text{Shg} &:= 1.25 \cdot \left(\text{Reg} \cdot \frac{dfi}{\text{Lutil}}\right)^{0.93} \cdot \text{Scg}^{0.33} = 340.289 & \text{KLg} &:= \frac{\text{Shg} \cdot \text{Dag}}{dfi} = 14.889
 \end{aligned}$$

no Poro

$$\begin{aligned}
 \text{Dak} &:= \left(\frac{8}{3}\right) \cdot \left(\frac{dp}{2}\right) \cdot \left(R \cdot \frac{T}{2 \cdot \pi \cdot \text{Ma}}\right)^{0.5} = 9.888 \times 10^{-6} \\
 \text{Dbk} &:= \left(\frac{8}{3}\right) \cdot \left(\frac{dp}{2}\right) \cdot \left(R \cdot \frac{T}{2 \cdot \pi \cdot \text{Mb}}\right)^{0.5} = 1.276 \times 10^{-5} \\
 \text{Defp} &:= \frac{1}{\left[\left(\frac{1}{\text{Dak}}\right) + \left(\frac{1}{\text{Dbk}}\right)\right]} = 5.57 \times 10^{-6} \\
 \text{KLp} &:= \frac{\text{Defp}}{\text{EspF}} = 0.202
 \end{aligned}$$

no Líquido

$$Dac := 7.4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{[(\phi \cdot Mc)^{0.5} \cdot T]}{\mu \cdot Va^{0.6}} = 7.246 \times 10^{-5} \quad Ddc := 7.4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{[(\phi \cdot Mc)^{0.5} \cdot T]}{\mu \cdot Vd^{0.6}} = 5.978 \times 10^{-5}$$

$$Dacl := 0.00000000189$$

$$Q := 7$$

$$v := \frac{\left(4 \cdot \frac{Q}{3600 \cdot 1000}\right)}{\pi \cdot dh^2} = 7.255 \times 10^{-3}$$

$$Re := \rho \cdot v \cdot \frac{dh}{\mu} = 150.091 \quad Scl := \frac{\mu}{\rho \cdot Dacl} = 472.452 \quad Gzl := dh^2 \cdot \frac{v}{Dacl \cdot Lutil} = 1.31 \times 10^4$$

$$Sh := 3.66 + 1.62 \cdot \left(Re \cdot Scl \cdot \frac{dh}{Lutil}\right)^{\frac{1}{3}} = 41.848 \quad Trh := \frac{\left[\pi \cdot \left(\frac{dh^2}{4}\right) \cdot Lutil \cdot 10^3\right]}{\left(\frac{Q}{3600}\right)} = 13.783$$

$$\delta := \frac{dh}{\left[3.66 + 1.61 \cdot \left(Re \cdot \frac{Scl \cdot dh}{Lutil}\right)^{\frac{1}{3}}\right]} = 4.439 \times 10^{-4} \quad KL := \frac{Sh \cdot Dacl}{dh} = 4.282 \times 10^{-6}$$

### Estimação do coeficiente de transferência de massa global

$$Cd := 4.524 \cdot 10^{-5} \quad Ca := 0 \quad \nu d := 1$$

$$Ha := \frac{\sqrt{k1 \cdot Dacl \cdot Cd}}{KL} = 0.369 \quad E := \sqrt{Ha^2 + 1} = 1.066$$

Modelo de resistências em série

$$\text{Com reação} \quad KLG := \frac{1}{dln \cdot \left(\frac{1}{E \cdot KL \cdot dfe} + \frac{1}{H \cdot KLp \cdot dln} + \frac{1}{H \cdot KLg \cdot dfi}\right)} = 4.805 \times 10^{-6}$$

$$\text{Sem reação} \quad KLGs := \frac{1}{dln \cdot \left(\frac{1}{KL \cdot dfe} + \frac{1}{H \cdot KLp \cdot dln} + \frac{1}{H \cdot KLg \cdot dfi}\right)} = 4.508 \times 10^{-6}$$

### Determinação do perfil de concentração

Na Interface

$$Pa0 := 0.311 \quad H1 := 7.2 \cdot 10^4$$

$$ya := \frac{Pa0}{P} = 0.209 \quad xa := \frac{Pa0}{H1} = 4.319 \times 10^{-6}$$

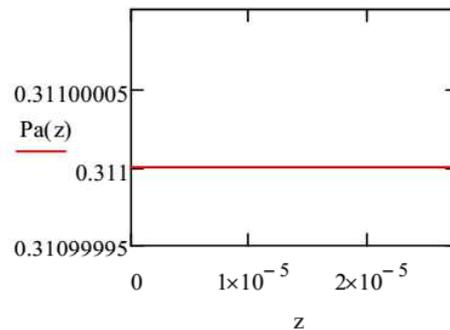
$$Ca0 := \frac{Pa0}{\left( H + \frac{Dacl \cdot R1 \cdot T \cdot EspF}{Defp \cdot \delta} \right)} = 1.543 \times 10^{-7}$$

$$Ca01 := Ca0 \cdot Ma = 7.404 \times 10^{-6}$$

$$C1 := \frac{Ca0}{xa} = 0.036 \quad \text{g.L}^{-1}$$

Difusão no Poro

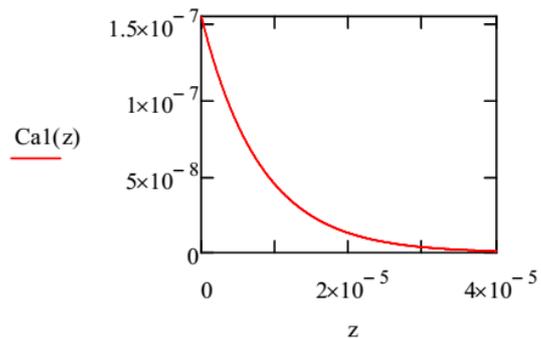
$$Pa(z) := \frac{(H \cdot Ca0 - Pa0)}{EspF} \cdot z + Pa0$$



$$Pa := \frac{(H \cdot Ca0 - Pa0)}{EspF} \cdot \delta + Pa0 = 0.311$$

Difusão no Filme Líquido (Para o processo com reação de pseudo 1ª Ordem)

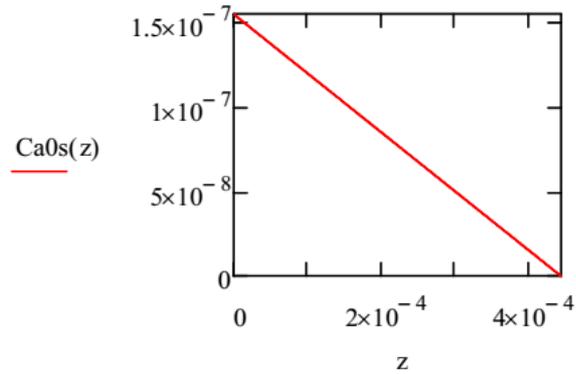
$$Ca1(z) := Ca0 \cdot \frac{\cosh\left[\sqrt{\frac{k1 \cdot \delta^2}{Dacl}} \cdot \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)\right]}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k1 \cdot \delta^2}{Dacl}}\right)}$$



$$Ca1 := Ca0 \cdot \frac{\cosh\left[\sqrt{\frac{k1 \cdot \delta^2}{Dacl}} \cdot \left(1 - \frac{\delta}{\delta}\right)\right]}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k1 \cdot \delta^2}{Dacl}}\right)} = 0$$

Difusão no Filme Líquido (Se o processo não tiver reação)

$$Ca0s(z) := \frac{-Ca0}{\delta} \cdot z + Ca0$$



### Fluxos de Transferência de Massa

$$Nap := \frac{-Defp}{R1 \cdot T} \cdot \frac{(H \cdot Ca0 - Pa0)}{EspF} = 6.568 \times 10^{-13}$$

$$NaL1 := Dacl \cdot \frac{Ca0}{\delta} = 6.568 \times 10^{-13}$$

$$z := \delta$$

$$NaL2 := -Dacl \cdot \frac{C1}{1 - xa} \cdot (1 - xa)^{1 - \frac{z}{\delta}} \cdot \frac{\ln(1 - xa)}{\delta} = 6.568 \times 10^{-13}$$

# Anexo C – Artigo publicado na Materials Research sobre o ataque do ozônio aos materiais poliméricos

Materials Research.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.016715>

©

## Polymeric Materials for Membrane Contactor Devices Applied to Water Treatment by Ozonation

Felipe Rodrigues Alves dos Santos<sup>a\*</sup>, Cristiano Piacsek Borges<sup>a</sup>, Fabiana Valéria da Fonseca<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Programa de Engenharia Química – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Av. Horácio Macedo, 2030, Cidade Universitária, CP 68502, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>b</sup>Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Cidade Universitária, CEP 21941-611, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Received: June 21, 2015; Revised: August 11, 2015

In water treatment process ozone is applied to disinfection and to remove organic pollutants. Membrane contactor devices are used as a physical barrier to separate two fluids without phase dispersion and it can be used to improve the ozonation efficiency. Polymeric materials are used in membrane contactors and they can react with ozone, suffering degradation and losing its mechanical properties. In this work, commercial polymeric membranes were selected to investigate their interaction with ozone in gaseous phase. It was evaluated changes in polymer structures and in membrane morphology by FTIR, DSC, TGA and SEM. It was observed preferential ozone attack to double carbon-carbon bonds in the main polymer chain for polyimide and polysulphone membranes. Polypropylene has single carbon-carbon bonds and its reaction with ozone was less intensive. For polydimethylsiloxane membranes the ozone attack seems to occur in the carbon-silicon bond, leading to loss of mechanical and thermal properties.

**Keywords:** ozone, membrane contactor, polymer degradation, water treatment

### 1. Introduction

Ozone is a gas of triatomic oxygen molecule with great oxidative power, characteristic odor and colorless, and it can react with a number of organic compounds. In water treatment process it has been frequently used to disinfection and to destroy contaminants. The oxidation reaction can occur by either or both modes in aqueous solution: direct oxidation by molecular ozone and oxidation by hydroxyl free radicals produced during the decomposition of ozone<sup>1-4</sup>. Ozone is an unstable molecule and it is generated *in situ* by electrical discharges, converting part of gaseous oxygen from dry air or liquid oxygen<sup>5</sup>.

Although many authors proposed a variety of ozonolysis mechanism in the last century<sup>6</sup>, the ozonolysis mechanism proposed by Criegee<sup>7-10</sup> is the one currently used, where polymers with double carbon-carbon bonds in the main chain can easily react with ozone. In this mechanism, an ozone molecule attacks a double bond of carbons in a dipolar cycloaddition process forming an unstable primary ozonide (molozonide). The molozonide cleaves the bond to form a carbonyl oxide (zwitterions) and a carbonyl compound. However, both generated molecules can be recombined creating a secondary ozonide, a trioxolane ring<sup>11,12</sup>. This last step leads to cross-linking or decomposition of the polymeric materials.

Cataldo<sup>12</sup> investigation indicated that polymers composed by molecules with single bonds in their structure exhibit good resistance against ozone attack. Nevertheless, some authors proposed a simple mechanism of initiation and propagation for ozone attack of single bonds structures where various

groups, as carboxyl, ketone, etc., are created with elevated ozone concentrations<sup>13-15</sup>.

Goto et al.<sup>16</sup> evaluated the chemical reactivity between ozone and different polymers through material thickness reduction. The authors confirmed a faster structural change in polymers with carbon-carbon double bond in main chain than polymer with carbon-carbon double bond in the side chain. According to the authors, polymeric structures without carbon-carbon double bond did not exhibit significant changes by ozone attack.

Ouyang et al.<sup>17</sup> studied the effect of ozone on siloxane polymers and verified the formation of a silicon oxide film at the surface of the material. They observed shifts in the binding energies of siloxane groups to values very close to the binding energy of silicon oxide. Furthermore, they observed that there action rate is a function of the siloxane group and the superficial film has limited thickness (e.g., 20 to 30nm for polydimethylsiloxane).

Ozone is also used to change the surface properties of polymers<sup>18-22</sup>. Macmanus et al.<sup>20</sup> studied surface modification of polypropylene through ozone and UV exposition, observing improvement in hydrophilicity. According to the authors, the presence of water vapor accelerates the oxidation process.

Usually, in water treatment process ozone is dispersed into aqueous phase with mass transfer limitations, leading to high energetic costs. Membrane contactors have been pointed out as a good alternative for gas transfer to the liquid phase. These devices enable a defined interfacial area and promote non-dispersive mass transfer, reducing gas losses. Advantages of membrane contactors are a high area/volume

\*e-mail: felipe@peq.coppe.ufrj.br

ratio and energetic efficiency, as well as it is modular and can be easily scale-up<sup>23-25</sup>.

Unlike most membrane processes, membrane contactors have no selectivity to the separation. The main purpose of these devices is to keep the involved phases separated, operating as an inert medium, which allows gas and liquid phases contact without dispersion<sup>26-29</sup>.

This work investigated the ozone resistance of polydimethylsiloxane, polypropylene, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyetherimide and polyethersulfone. These polymers are frequently used in membrane contactors.

## 2. Experimental

### 2.1. Polymeric membranes and ozone generation

Table 1 presents different commercial polymeric membranes selected to verify the ozone attack. Sample of these membranes were prepared with surface area of 158 to 2450mm<sup>2</sup> (depending of the membrane) and kept in a glass recipient where they were subjected to ozone gas for 2 and 4 hours at 5.25 g.h<sup>-1</sup> at room temperature. The ozone stream was generated from pure oxygen by an ozone generator (UTK-O-8, Unitek), and the ozone concentration in the gas phase was continuously measured by an ozone analyzer (HI, In USA).

### 2.2. Scanning electron microscopy (SEM)

In order to verify changes on membrane morphology after exposure to ozone, samples were observed by scanning electron microscope (QUANTA 200, FEI Co.). All samples were dried in vacuum at room temperature for 24 h, frozen in liquid nitrogen and then broken in middle. The surface

and cross section of the sample were then coated with a thin layer of gold by sputtering.

### 2.3. Thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA, Pyris 1, Perkin Elmer) and Differential Scanning Calorimetry (DSC, DSC-7, Perkin Elmer) were performed under nitrogen atmosphere. For TGA and DSC samples with weight in 5 to 10 mg range were heated at 10 °C.min<sup>-1</sup>, in the temperature range of 30 to 800 °C and -20 to 400 °C, respectively. The DSC was previously calibrated with In and Zn standards and the melting temperature ( $T_m$ ) data were measure in the second melting.

### 2.4. Infrared spectroscopy

Samples of the membranes were analyzed before and after ozone exposition by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer) with attenuated total reflectance (ATR). The IR spectra were collected in the range 4000 to 650 cm<sup>-1</sup> with 4 cm<sup>-1</sup> of resolution.

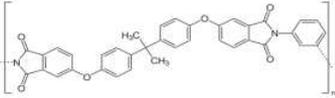
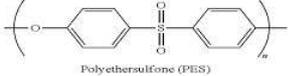
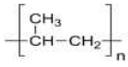
## 3. Results and Discussion

SEM, TGA, DSC, and FTIR analysis were used to characterize the samples and identify modifications that would be occurred by the oxidation process of the polymeric membranes, helping in the elucidation of ozone attack.

### 3.1. Morphological changes of membrane

Figure 1 shows photomicrographs of the membranes cross sections before exposition to ozone. One may note that polypropylene (PP) hollow fiber has a very thin wall thickness and small pores (Figure 1a), while polyethersulfone (PES) and polyetherimide (PEI) hollow fibers exhibit large

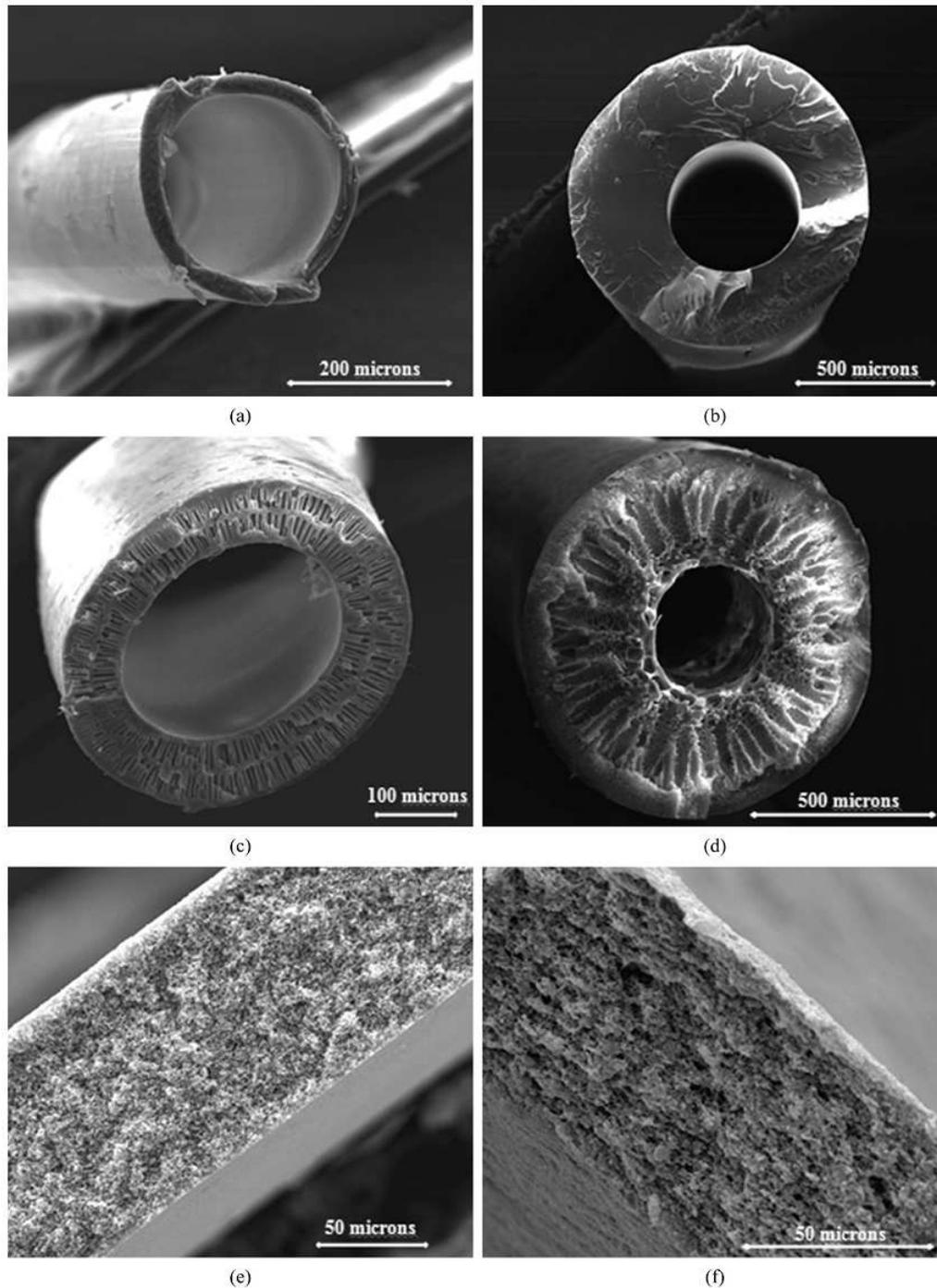
**Table 1.** Commercial membranes selected for ozone oxidation experiments.

Polymer	Structures	Porosity of membrane (%)	Geometry	Supplier
Polyetherimide (PEI)		75	Hollow fiber	PAM Membranas Seletivas Ltda.
Polyethersulfone (PES)	 Polyethersulfone (PES)	65	Hollow fiber	Praxair Co.
Polypropylene (PP)		30	Hollow fiber	Minntech Co.
Polytetrafluoro ethylene (PTFE)		85	Flat sheet	Millipore Ltda.
Polyvinylidene fluoride (PVDF)		70	Flat sheet	Millipore Ltda.
Polydimethylsiloxane (PDMS)		0	Hollow fiber	Medicone Ltda.

macrovoids in their cross sections (Figure 1c and Figure 1d, respectively). Polydimethylsiloxane (PDMS) hollow fiber has no visible pores, characterizing dense membrane morphology (Figure 1b). The cross sections of polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes

show typical sponge like morphology with interconnected pores (Figure 1e and Figure 1f).

After contact with ozone the membrane materials investigated present different behavior. PES and PEI membranes were severely attacked by ozone, losing completely their



**Figure 1.** SEM photomicrographs of the cross section of polymeric membranes before the contact with ozone. (a) PP; (b) PDMS; (c) PES; (d) PEI; (e) PVDF and (f) PTFE.

mechanical properties as illustrated in the photographs (a) and (b) of Figure 2, respectively. Probably, it is consequence of the presence of double carbon-carbon bonds in the polymer main chain in aromatic rings. PP membrane also presented mechanical loss (Figure 2c), but only after 4 hours of contact with ozone, which indicates higher resistance to ozone oxidation than PEI and PES. It was not observed any macroscopic changes for the others membranes, i.e., PDMS, PVDF and PTFE.

SEM analyses were performed with PP, PDMS, PTFE and PVDF membranes samples to observe any morphological changes and Figure 3 shows the photomicrographs. PEI and PES membranes were fully degraded after ozone contact, making unnecessary the SEM analysis.

PP membranes were affected by ozone oxidation as discussed and Figure 3a shows its external surface in two different magnitudes. In low magnification one may observe a longitudinal fracture in the fiber, indicating polymer degradation. At high magnification it is observed typical pores of PP membranes, however the pore diameter is somewhat larger than in the original membrane (data not shown). Larger pores may increase the ozone mass transfer to the liquid phase, but also may cause loss of mechanical resistance. It is important to stress that the conditions of ozone exposition was much severe than in a real operation of a membrane contactor and PP membrane could be considered to use in mild conditions.

Figures 3b, 3c and 3d show the cross sections of PDMS, PTFE and PVDF membranes, respectively. There was no

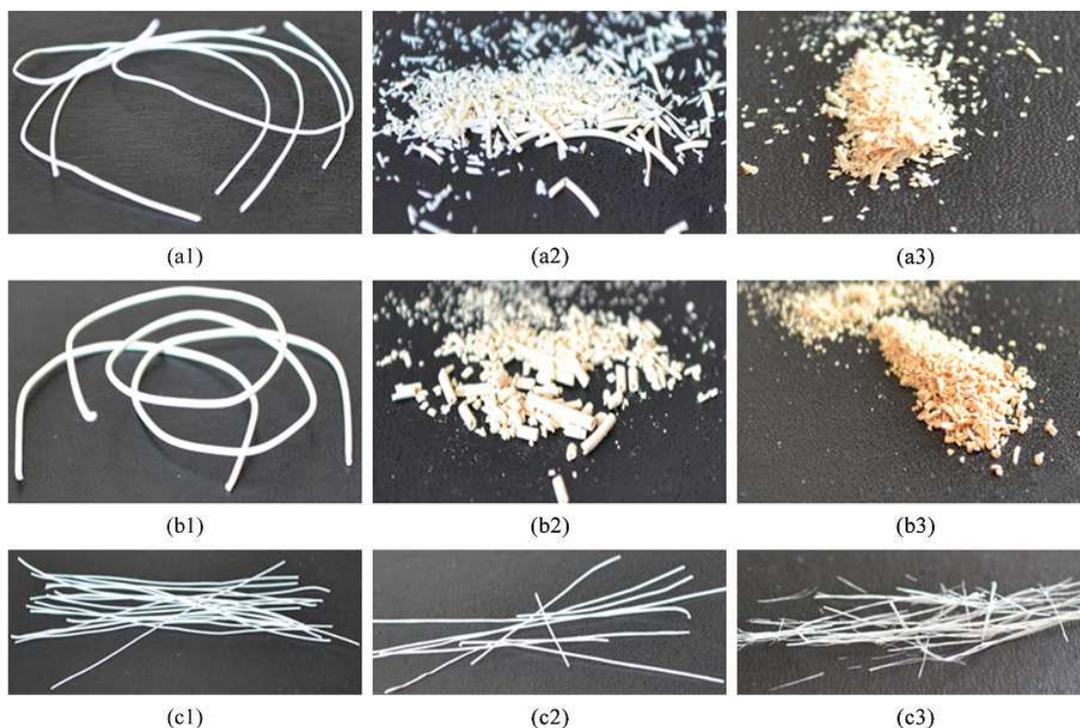
modification observed by SEM photomicrographs for these membranes, indication higher resistance to ozone oxidation than the other investigated polymers.

### 3.2. Thermal properties of polymers

Analyses of TGA and DSC were carried out to verify molecular modifications in the polymeric structures. Degradation and melting temperatures were verified before and after contact with ozone to observe the thermal stability of the selected polymeric membrane materials. Before ozone exposition, Table 2 shows that PP, PVDF and PTFE samples present similar melting temperature ( $T_M$ ) to those reported in literature<sup>30</sup>. After contact with ozone only PP membrane presented a reduction in  $T_M$ , which may be related to degradation of the polymeric chain. PEI and PES materials was not submitted to thermal analyzes due to intense fibers deterioration in a few minutes of contact test.

**Table 2.** Melting temperature of membrane samples before and after ozone exposition.

Polymer	$T_M$ (°C)		
	No contact	2 hours of contact	4 hours of contact
PP	162.2	159.2	152.4
PTFE	326.7	326.9	327.2
PVDF	159.5	159.5	159.5



**Figure 2.** Photographs of polymeric membranes before the contact with ozone: (a1) PES, (b1) PEI and (c1) PP; after 2h of ozone exposition: (a2) PES, (b2) PEI and (c2) PP; and after 4h of ozone exposition: (a3) PES, (b3) PEI and (c3) PP.

Figure 4 shows the derivative mass loss of PP, PDMS, PVDF and PTFE samples with increase in the temperature. The peak represents the temperature range where the polymer degraded. A polymer is thermally stable until it reaches its

own characteristic decomposition temperature. Decomposition process occurs in two ways, as chain depolymerization or random decomposition<sup>31</sup>. In the first process there is the release of monomer unit from chain end or at a weak link.

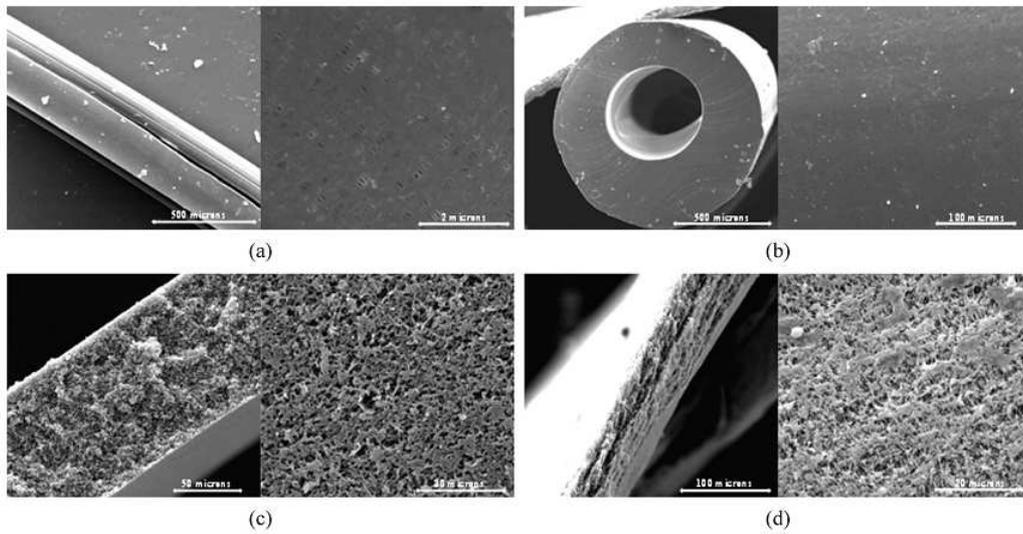


Figure 3. SEM photomicrographs of polymeric membranes after 4h of ozone exposition. (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF and (d) PTFE.

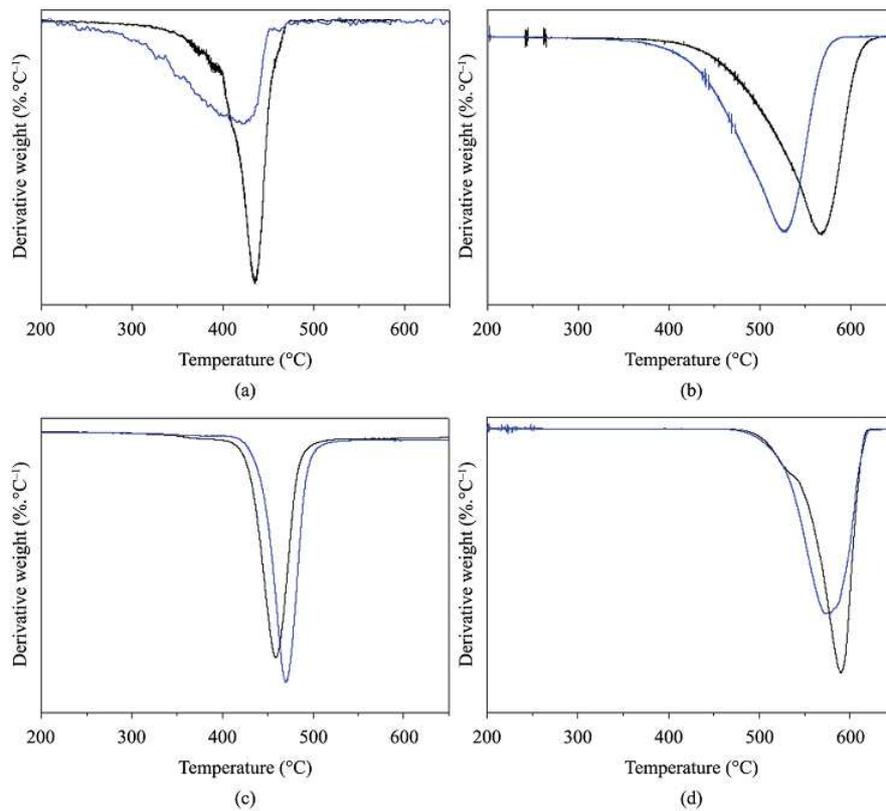


Figure 4. DTG analysis of (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF and (d) PTFE. Black line is relative to sample without contact with ozone and blue line to the sample after 4h of ozonation.

In the other one, there are chain ruptures at random locations, giving a disperse mixture of fragments. Both processes cause mass losses and, consequently, weight reduction at certain temperature. The reduction of degradation temperatures could mean changes in flexibility of polymer and lower thermal resistance.

In Figure 4a one may notice that PP presents a considerable reduction of thermal stability after 4 hours of contact with ozone characterized by a significant reduction in the initial degradation temperature. This result confirms the previous morphological analysis.

As shown in Figure 4b, PDMS membrane showed a small shift in the temperature range where degradation occurs. Ouyang et al.<sup>17</sup> reported that siloxane polymer are modified after ozone/UV exposition, which was related to removal of organic carbon and formation of silicon dioxide. Hence, change in degradation temperature could be a consequence of reduction in polymer molecular weight.

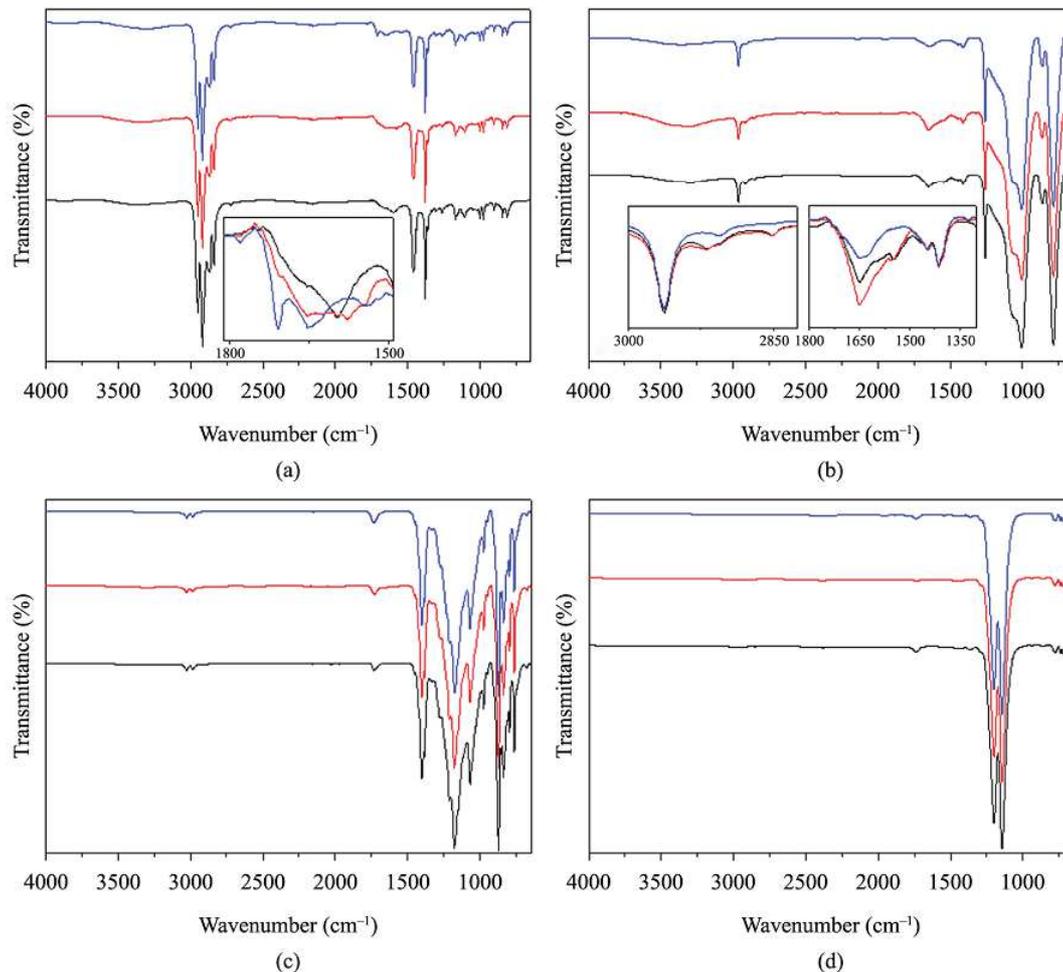
It was not observed significant modifications of the degradation temperatures range of PVDF and PTFE samples,

Figures 4c and 4d, respectively. It indicates that the ozone contact does not affect the thermal stability of these materials.

### 3.3. Infrared analysis of the polymers

FTIR spectra were obtained to investigate the qualitative effect of ozone exposition on the polymeric membranes. Figure 5 shows FTIR spectra of PP, PVDF, PDMS and PTFE membranes before ozone contact and after 2 and 4 hours of exposition.

The FTIR spectra of PP membrane is portrayed in Figure 5a and it is possible to observe changes in carboxyl (C=O) and alkyl (C-H) bands, which may be related to reaction with ozone. Appearance of a band in  $1708\text{ cm}^{-1}$ , region of ketone carboxyl groups (C=O), also reflects changes occurring in the polymer structure. Although Cataldo<sup>12</sup> had observed that materials with single bonds showed great resistance to ozone attack, in the present work two polymeric materials, PP and PDMS, have suffered break of the single bonds due to ozone attack at high concentrations used, as observed in the literature<sup>13-15</sup>.



**Figure 5.** FTIR spectra of selected membranes. (a) PP; (b) PDMS; (c) PVDF and (d) PTFE. Black line is relative to sample without contact with ozone, red and blue lines to the sample after 2h and 4h of ozonation, respectively.

Similar modifications were also observed for PDMS membranes (Figure 5b), moreover for prolonged exposition to ozone it was observed changes in the spectral region 2990–2855  $\text{cm}^{-1}$  and 1485–1415  $\text{cm}^{-1}$  of alkyl groups ( $-\text{CH}_3$ ) from long chain with stretching vibration (symmetric and asymmetric) and asymmetric bending vibration, respectively<sup>32</sup>. After two hours of ozone exposition an increase in the band at 1645  $\text{cm}^{-1}$  relative to double bonds is also observed in Figure 5b. It is probably related to carboxyl groups formed by ozonation of alkyl groups of the PDMS. However, after four hours of ozone exposition is it observed a reduction of this band, meaning a removal of  $\text{C}=\text{O}$  bonds to form silicon oxide as described in literature<sup>14</sup>. It is import to accentuate that no modifications were observed in bands relative to the  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (865  $\text{cm}^{-1}$ ) or to  $-\text{CH}_3$  in the bond  $\text{Si}-\text{CH}_3$  (785  $\text{cm}^{-1}$ ).

Figures 5c and 5d show spectra of PTFE and PVDF membranes, respectively, and no modifications were observed even after 4 hours of ozone exposition, confirming their resistance to ozone oxidation and as appropriated material for membrane contactors.

## References

1. Staehelin J and Hoigné J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology*. 1985; 19(12):1206-1213. <http://dx.doi.org/10.1021/es00142a012>. PMID:22280139.
2. von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*. 2003; 37(7):1443-1467. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8). PMID:12600374.
3. Valsania MC, Fasano F, Richardson SD and Vincenti M. Investigation of the degradation of cresols in the treatments with ozone. *Water Research*. 2012; 46(8):2795-2804. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.040>. PMID:22417742.
4. Katsoyiannis IA, Canonica S and von Gunten U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ . *Water Research*. 2011; 45(13):3811-3822. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.038>. PMID:21645916.
5. Ciardelli G, Capannelli G and Bottino A. Ozone treatment of textile wastewaters for reuse. *Water Science and Technology*. 2001; 44(5):61-67. PMID:11695484.
6. Oliveira ARM and Wosch CL. Ozonólise: a busca por um mecanismo. *Química Nova*. 2012; 35(7):1482-1485. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000700034>.
7. Rugg SJ. Ozone crack depth analysis for rubber. *Analytical Chemistry*. 1952; 24(5):818-821. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60065a015>.
8. Razumovsky SD, Podmasteriyev VV and Zaikov G. Kinetics of the growth of cracks of polyisoprene vulcanizates in ozone. *Polymer Degradation & Stability*. 1986; 16(4):317-324. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(86\)90088-1](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(86)90088-1).
9. Lewis PM. Effect of ozone on rubbers: counter measures and unsolved problems. *Polymer Degradation & Stability*. 1986; 15(1):33-66. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910\(86\)90004-2](http://dx.doi.org/10.1016/0141-3910(86)90004-2).
10. Criegee R. Mechanism of ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1975; 14(11):745-752. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.197507451>.
11. Miwa S, Kikuchi T, Ohtake Y and Tanaka K. Surface degradation of poly(ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornene) terpolymer by ozone in water. *Polymer Degradation & Stability*. 2011; 96(8):1503-1507. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.001>.
12. Cataldo F. The action of ozone on polymers having unconjugated and cross- or linearly conjugated unsaturation: chemistry and technological aspects. *Polymer Degradation & Stability*. 2001; 73(3):511-520. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00140-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00140-9).
13. Oueslati R and Roudesli S. Etude par RPE de la décomposition thermique des peroxydes dans la fibre de polypropylène ozonisé en vue d'un greffage. *European Polymer Journal*. 1991; 27(12):1383-1390. [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(91\)90239-K](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(91)90239-K).
14. Oueslati R and Catoire B. Ozonization et modifications morphologiques et physicochimiques de fibres de polypropylène. *European Polymer Journal*. 1991; 27(3):331-340. [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(91\)90114-4](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(91)90114-4).
15. Pezelj E and Cunko R. Influence of ozone as an air pollutant on polypropylene fiber properties. *Textile Research Journal*. 2000; 70(6):537-541. <http://dx.doi.org/10.1177/004051750007000611>.
16. Goto Y, Kitano K, Maruoka T, Yamamoto M, Kono A, Horibe H, et al. Removal of polymers with various chemical structures using wet ozone. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2010; 23(3):417-420. <http://dx.doi.org/10.2494/photopolymer.23.417>.
17. Ouyang M, Yuan C, Muisener RJ, Boulares A and Koberstein JT. Conversion of some siloxane polymers to silicon oxide by UV/ozone photochemical processes. *Chemistry of Materials*. 2000; 12(6):1591-1596. <http://dx.doi.org/10.1021/cm990770d>.
18. Romero-Sánchez MD, Pastor-Blas MM, Martín-Martínez JM and Walzak MJ. Addition of ozone in UV radiation treatment of a synthetic styrene-butadiene-styrene (SBS) rubber. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2005; 25(4):358-370. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2004.12.001>.
19. Khulbe KC, Feng C and Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010; 115(2):855-895. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31108>.
20. MacManus LF, Walzak MJ and McIntyre NS. Study of ultraviolet light and ozone surface modification of polypropylene. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*. 1999;

## 4. Conclusions

In order to select adequate polymer material for membrane contactor to be used in ozonation process in water treatment, it was investigated the resistance to ozone oxidation of different commercial polymeric membranes. Among the tested materials it was observed high resistance to ozone attack of polymers with electrophilic atoms attached to the carbon in the polymer backbone, like PVDF and PTFE. Polymers with single C-C or Si-C bonds, like PP and PDMS showed a certain resistance to ozone oxidation, but it was observed structural modifications with extended contact time. Polymers with carbon-carbon double bonds, like PEI and PES, were easily degraded by ozonation.

## Acknowledgements

The authors acknowledge CNPq (Brazilian Council for Scientific Development) for scholarship of Felipe Santos.

- 37(14):2489-2501. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990715\)37:14<2489::AID-POLA23>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990715)37:14<2489::AID-POLA23>3.0.CO;2-G).
21. Sham ML, Li J, Ma P and Kim J. Cleaning and functionalization of polymer surfaces and nanoscale carbon fillers by UV/ozone treatment: A review. *Journal of Composite Materials*. 2009; 43(14):1537-1564. <http://dx.doi.org/10.1177/0021998308337740>.
  22. Pabby AK and Sastre AM. State-of-the-art review on hollow fibre contactor technology and membrane-based extraction processes. *Journal of Membrane Science*. 2013; 430:263-303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.060>.
  23. Sirkar KK. Membranes, phase interfaces, and separations: novel techniques and membranes: an overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008; 47(15):5250-5266. <http://dx.doi.org/10.1021/ie8001952>.
  24. Leiknes T, Phattaranawik J, Boller M, von Gunten U and Pronk W. Ozone transfer and design concepts for NOM decolourization in tubular membrane contactor. *Chemical Engineering Journal*. 2005; 111(1):53-61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.05.007>.
  25. Atcharyawut S, Phattaranawik J, Leiknes T and Jiraratananon R. Application of ozonation membrane contacting system for dye wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*. 2009; 66(1):153-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.011>.
  26. Afrane G and Chimowitz EH. Experimental investigation of a new supercritical fluid inorganic membrane separation process. *Journal of Membrane Science*. 1996; 116(2):293-299. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00049-X](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(96)00049-X).
  27. Chiu YW and Tan CS. Regeneration of supercritical carbon dioxide by membrane at near critical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2001; 21(1):81-89. [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00074-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00074-2).
  28. Estay H, Bocquet S, Romero J, Sanchez J, Rios GM and Valenzuela F. Modeling and simulation of mass transfer in near-critical extraction using a hollow fiber membrane contactor. *Chemical Engineering Science*. 2007; 62(21):5794-5808. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.05.037>.
  29. Sarrade S, Guizard C and Rios GM. Membrane technology and supercritical fluids: chemical engineering for coupled processes. *Desalination*. 2002; 144(1-3):137-142. [http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00302-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00302-8).
  30. Mark JE. *Physical properties of polymers handbook*. 2nd ed. Springer Science; 2007... <http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5>.
  31. Kumar A, Gupta RK. *Fundamentals of polymer engineering*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker; 2003.
  32. Silverstein RM, Webster FX and Kiemle DJ. Infrared spectrometry. In: Brennam D. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th ed. USA: John Wiley & Sons; 2005. p. 85-152.