

Modelagem matemática de sistemas de ozonização de contato - Parte II : Exemplos de Aplicação

Frederico de Almeida Lage Filho

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

Sidney Seckler Ferreira Filho

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

Sérgio Eiger

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

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

RESUMO

Um modelo matemático determinístico foi desenvolvido e aplicado em diversas simulações de um ozonizador de contato composto por quatro colunas de fluxo tubular em série, com a primeira delas recebendo água bruta. Tal modelo foi obtido a partir da solução analítica de um sistema de equações diferenciais representativo da transferência de massa de ozônio entre as fases líquida e gasosa, diferindo marcadamente de métodos expressamente numéricos como o de Le SAUZE et al. (1993). A comparação das simulações do modelo com os resultados dos ensaios mostrou em geral uma aderência muito boa. O modelo funcionou bem para uma ampla faixa de valores de alcalinidade e carbono orgânico total, assim como para concentrações muito baixas de ferro e manganês, que são importantes consumidores de radicais livres gerados no processo de ozonização de águas.

ABSTRACT

A deterministic mathematical model was derived and applied to several simulations of an ozone contactor composed by four columns in series which behaved as plug-flow reactors, with the first one receiving raw water. Such model was derived from the exact analytical solution of a differential equation system describing ozone mass transfer in a liquid-gas system. Such analytical solution approach is markedly different from numerical methods developed elsewhere to estimate ozone concentration profiles. Comparison of model simulation results with corresponding experimental results generally showed good agreement

between them. Model fitness was verified for a relatively wide range of raw water alkalinity and TOC values. Iron and manganese levels were always very low, so that their role as free radical scavengers was not important.

Palavras-chave: água bruta, pré-oxidação, ozonização, modelo determinístico.

1. INTRODUÇÃO

A descrição e os resultados dessa investigação fizeram parte de um estudo de 24 meses de duração denominado “Water Quality Planning Study” (WEST et al., 1994) , contratado pelo San Francisco Water Department ou Departamento de Águas da Cidade e Condado de São Francisco, California, Estados Unidos. Tal estudo teve por finalidade a otimização conjunta de objetivos múltiplos de qualidade de águas: a) processos de tratamento - filtração convencional e filtração direta, particularmente as operações de pré-oxidação, coagulação-floculação, sedimentação e filtração; b) controle da formação de sub-produtos de desinfecção; c) controle de corrosão em redes de distribuição; d) controle de recrescimento bacteriano; e) controle de fatores estéticos de qualidade das águas tratadas, principalmente cor e odor. A otimização conjunta dos objetivos múltiplos foi realizada por meio de investigações sistemáticas em escala-piloto.

2. OBJETIVOS

2.1 Apresentar resultados de concentrações medidas de ozônio na fase líquida obtidos para dois mananciais de água bruta, sob certas condições de operação do ozonizador.

2.2 Comparar os resultados das concentrações medidas com os resultados obtidos pelo modelo matemático descrito em EIGER et al. (1997), obtido a partir da solução analítica de um sistema de equações diferenciais representativas das concentrações de ozônio existente nas fases líquida e gasosa do processo de ozonização empregado.

2.3 Análise crítica do modelo aplicado, à luz de parâmetros do processo de ozonização e das características dos mananciais consideradas as mais importantes para a modelagem adequada da ozonização.

3. OZONIZADOR DE CONTATO UTILIZADO

3.1 Sistema de ozonização/componentes: composto por compressor de ar, unidade separadora de gás (oxigênio) do ar, unidade geradora de gás ozônio, quatro colunas de contato em série, unidade monitora de gás ozônio na alimentação e saída das colunas e unidade de destruição de ozônio. Outros componentes são os equipamentos de bombeamento de água e de controle de vazões líquidas e gasosas, assim como equipamentos para introdução nas colunas de produtos químicos de interesse. A Figura 1 é uma representação esquemática do sistema (LAGE FILHO (1995)).

3.2 Colunas de contato: cada coluna tinha cerca de 4,6 m de altura e 15,2 cm de diâmetro, feita de plexiglass, com sistema individual de introdução de gás ozônio no fundo das mesmas por meio de difusores de pequeno tamanho uniformemente distribuídos numa placa difusora, geradores de bolhas de diâmetro variando de 1 a 3 mm. Foi adotado um diâmetro médio igual a 2 mm na modelagem do processo de ozonização. A transferência de ozônio da fase gasosa

para a fase líquida era do tipo contra-corrente, com a água bruta entrando por bombeamento no topo de cada coluna. Um ensaio de caracterização hidráulica executado com traçador do tipo fluoreto mostrou que o comportamento hidráulico de cada coluna se aproximava muito do de um reator tubular ideal (sem dispersão). Alguma mistura, no entanto, ocorria nas colunas. Cada coluna era dotada de oito pontos de amostragem de água ozonizada (torneiras) distribuídos ao longo da mesma, de modo que a concentração de ozônio na fase líquida ao longo de cada coluna podia ser monitorada. A flexibilidade desse esquema como um todo permitia que se aplicasse uma determinada dose de ozônio somente em uma coluna ou distribuída por mais de uma coluna. Quaisquer colunas poderiam ser desvinculadas do sistema se assim fosse desejável.

4. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO

4.1 Medições de concentrações: as concentrações de ozônio na fase líquida foram medidas pelo método indigo, do seguinte modo: por meio de um espectrofotômetro DR2000 Hach (Hach Corporation, USA), conforme descrito a seguir: uma torneira de amostragem na coluna era aberta; após alguns segundos uma amostra de água ozonizada era coletada em um béquer plástico limpo e imediatamente uma ampola de reagente com ponteira capilar era introduzida no mesmo, onde a extremidade da ponteira era forçada a quebrar-se. A água ozonizada fluía para dentro da ampola por capilaridade. A ampola era então enxugada com papel absorvente macio e introduzida em um espectrofotômetro DR2000 Hach (Hach Corporation, USA), ajustado para o comprimento de onda de 600 nm para zerar o aparelho. A ampola era então retirada e uma segunda ampola (o “blank” ou padrão, utilizado na água bruta não-ozonizada) era então introduzida no aparelho e a leitura da concentração de ozônio na primeira ampola era feita.

4.2 Tempo de contato nas colunas: ditado pela vazão de água bruta pelo sistema, que foi de 0,252 L/s durante os ensaios que foram modelados, correspondendo a um tempo total de contato de 20,6 minutos, dividido em 5,15 minutos por coluna.

4.3 Configuração de trabalho das colunas: ditada pela distribuição da dose total de ozônio na fase líquida a ser aplicada; por exemplo, seja a dose de 2,0 mg O₃/L: esta poderia ser aplicada integralmente na coluna 1 da série de quatro colunas ou dividida por exemplo em 1,0 mg/L para a coluna 1 e 1,0 mg/L para a coluna 2 da série.

4.4 Concentração de gás ozônio: refere-se à concentração na fase gasosa aplicada por meio de difusores em uma placa de fundo de cada uma das colunas de contato: podia ser um valor constante dentro da faixa de operação do sistema, de 1,0 % a 6,0 % em peso. Os resultados experimentais assim como as simulações aqui apresentadas referem-se a concentrações de ozônio gás de 4,0 % e 2,0 % em peso.

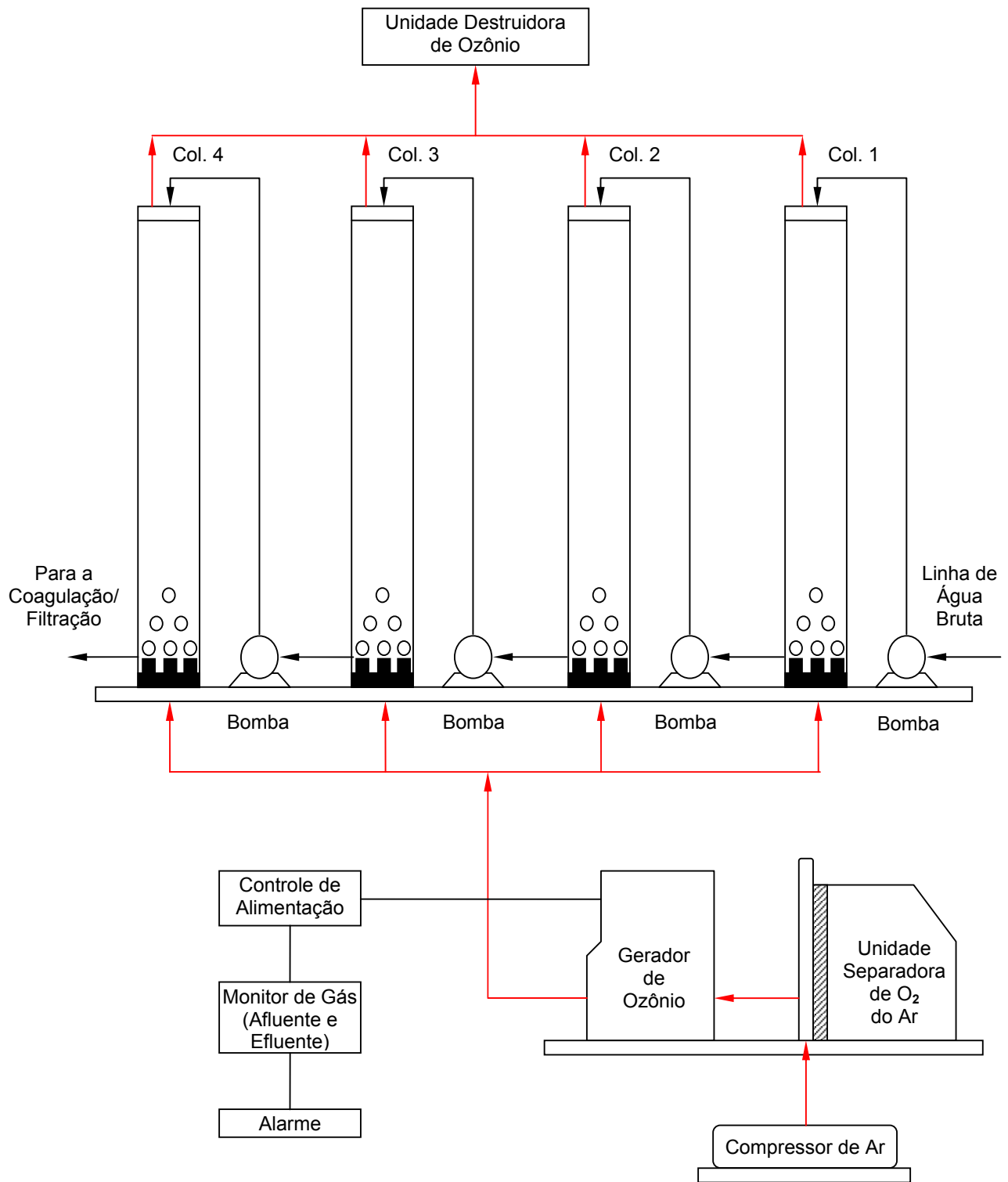


Figura 1 - Representação esquemática do sistema de ozonização por contato (LAGE FILHO (1995))

5. MANANCIAS INVESTIGADOS

Dois mananciais foram ozonizados individualmente. O manancial 1, com ótima qualidade natural da água: baixíssimas turbidez, alcalinidade, concentrações de partículas e cor, e pH levemente ácido, como principais características. O manancial 2 apresenta qualidade média das águas: valores médios de turbidez e concentrações de partículas, médios teores de cor, alta alcalinidade e pH levemente a medianamente básico, dentre outras características. A Tabela 1 a seguir mostra os valores médios das principais características físicas e químicas dos mananciais 1 e 2.

Tabela 1 - Características das Águas Brutas Utilizadas nos Testes: Valores Médios ^[2]

CARACTERÍSTICA	Manancial 1	Manancial 2
pH	6,6 ± 0,5	8,1 ± 0,3
turbidez (UNT)	0,4 a 0,8	1,2 a 1,8
temperatura (°C)	12,5 ± 4,5	16,1 ± 4,0
alcalinidade (mg CaCO ₃ /L)	6,5 ± 1,0	110 ± 2
absorbância UV 254 nm (cm ⁻¹)	0,064 ± 0,008	0,116 ± 0,015
condutividade (µS/cm)	19 ± 3	329 ± 7
concentração de partículas (nº/mL), diâmetros 1-300 µm	3.750 ± 600	17.420 ± 1870
concentração de partículas (nº /mL), diâmetros 4 -10 µm	75 ± 15	480 ± 42
Carbono Orgânico Total (mg/L)	1,7 ± 0,2	4,3 ± 0,5
Ferro Total (µg/L)	31 ± 10	27 ± 11
Manganês Total (µg/L)	< 3	6 ± 1
Demanda de cloro livre de 2 hrs (mg/L) (*)	0,3 ± 0,05	1,0 ± 0,2

(*) Dose inicial de cloro livre = 2,0 mg/L.

Coefficiente de decaimento da concentração de ozônio na fase líquida (k_d): foi obtido para a coluna 1 do ozonizador, sob diversas condições de operação das colunas de contato. Volumes de água ozonizada coletados nos pontos de amostragem mais próximos às bases das colunas tiveram suas concentrações de ozônio medidas ao longo do tempo decorrido desde a coleta. O decaimento foi do tipo exponencial (WEST et al., 1994). A equação representativa é do tipo:

$[O_3]_t = [O_3]_{t=0} \cdot e^{-k_d \cdot t}$, onde $[O_3]_t$ e $[O_3]_{t=0}$ são concentrações de ozônio nos tempos t e $t = 0$ (inicial). Pode-se estimar o coeficiente de decaimento K_d a partir da determinação da declividade da reta de interpolação dos pontos da curva $[O_3]_t$ versus (t) plotados em papel mono-logarítmico.

De acordo com um trabalho conjunto da American Water Works Association Research Foundation (AWWARF) e a Compagnie Générale des Eaux, “a estabilidade do ozônio dissolvido ou sua meia-vida é afetada pelo pH, luz ultra violeta, pela concentração de ozônio aplicada, pela concentração de consumidores de radicais hidroxila” (LANGLAIS et al., 1991) tais como os íons carbonato e bicarbonato (representando a alcalinidade da água), ferro e manganês. Para os mananciais 1 e 2, os teores de ferro e manganês totais foram insignificantes, e a concentração de alcalinidade só foi significativa no caso do manancial 2 (vide Tabela 1).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Coeficientes Experimentais e Modelados de Decaimento de Ozônio na Fase Líquida na Coluna 1 do Ozonizador

A Figura 2 a seguir mostra um gráfico relacionando dados de decaimento do ozônio na fase líquida em função do tempo de contato em escala logarítmica, obtida para uma amostra de 2 litros do manancial 1. A amostra foi retirada da torneira-base da primeira coluna do ozonizador e monitorada ao longo do tempo pelo método indigo, sob as mesmas condições ambientais nas quais se encontrava quando foi amostrada.

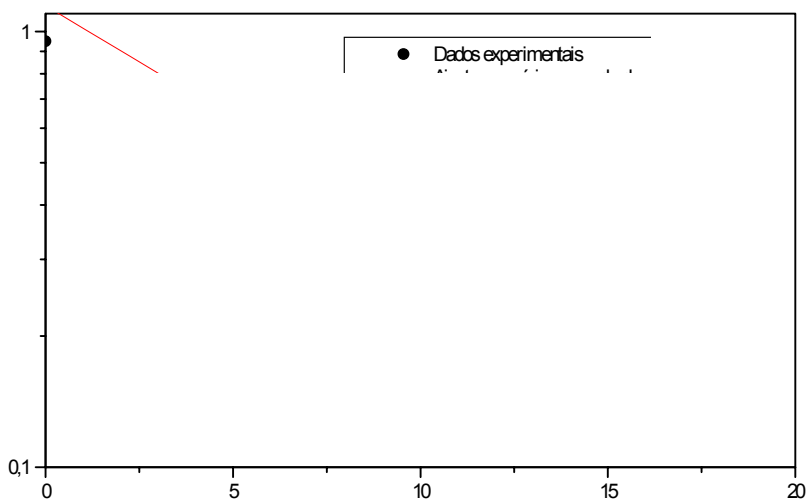


Figura 2 - Ensaio Experimental de Decaimento de Ozônio com o Tempo de Contato: Manancial 1 (LAGE FILHO (1997))

Condições de Ensaio - Manancial 1:

- Concentração de gas ozônio na alimentação do sistema: 4,0 % por peso.
- Dosagem de ozônio aplicada: 2,0 mg/L, somente na coluna 1.
- Características da água: temperatura = 11°C, pH = 7 e turbidez = 0,8 UNT.
- Vazão líquida nas colunas = 0,252 L/s, gerando um tempo de contato = 20,6 minutos.

A declividade da reta de interpolação é igual a $0,37 \text{ min}^{-1} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, que é o valor de k_d nessas condições.

O mesmo procedimento acima descrito foi conduzido para o manancial 2 para obtenção de coeficientes de decaimento na coluna 1 sob determinadas condições e

características da água. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para o coeficiente de decaimento K_d , utilizando os dados obtidos para o manancial 2.

Tabela 2 - Valores Experimentais de K_d (s^{-1}) de Ensaios de Decaimento Selecionados: Manancial 2 (LAGE FILHO (1995); LAGE FILHO (1997))

Tempo de contato (min)	$[O_3]_{tot}$ aplicado = 1,5 mg/L	$[O_3]_{tot}$ aplicado = 1,9 mg/L
20,6 (*)	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
27,5	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$
41,2	$5,7 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$

(*) Quando a vazão líquida = 0,252 L/s.

Condições dos Ensaios - Manancial 2:

- Concentração de gás ozônio na alimentação do sistema: 4,0 % por peso.
- Dosagem de ozônio aplicada: vide Tabela 2 (aplicada somente na coluna 1).
- Características da água: temperatura = 16,7°C, pH = 8 e turbidez = 1,2 - 1,3 UNT.
- Tempo de contato nas colunas: vide Tabela 2.

A Tabela 2 mostra que o coeficiente de decaimento na fase líquida k_d tendeu a aumentar com o aumento do tempo de contato e com a diminuição da dose de ozônio aplicada na fase líquida.

A Tabela 3 a seguir mostra valores de k_d na primeira coluna do ozonizador, com e sem otimização dos mesmos (vide explicação sobre a otimização na seção 6.2). As condições experimentais dos ensaios são aquelas descritas nas Figuras 2 a 7 (na seção 6.2).

Tabela 3 - Valores de K_d (s^{-1}) para a Primeira Coluna Obtidos por Modelagem: Mananciais 1 e 2

Ensaio (vide seção 6.2)	$[O_3]_{tot}$ aplicado na 1ª col. (mg/L)	K_d mod. (s^{-1})	K_d mod.+ otimização (s^{-1})
HH4d2, 10°C	1,0	$1,7 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$
HH4d1, 10°C	1,0	$1,7 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$
HH2d2, 10°C	1,0	$1,7 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-1}$
Blend4d2, 11°C	1,4	$3,9 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
Blend4d2, 20°C	1,4	$1,6 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$
Blend4d1.5, 12.5°C	1,5	$4,8 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$

Observações:

- As condições experimentais de cada ensaio estão em cada uma das respectivas figuras (Figuras 2 a 7), seção 6.2.
- Diâmetro médio das bolhas de ozônio adotado foi de 2 mm.
- Prefixo “HH” denota manancial 1 e prefixo “Blend” denota manancial 2.

Comparando-se os valores experimentais e modelados de K_d nas condições: a) vazão líquida igual a 0,252 L/s (equivalente a 20,6 min de tempo de contato nas colunas); b) dose de ozônio na fase líquida na primeira coluna de 1,0 a 1,5 mg/L, observou-se que foram todos da ordem de $10^{-2} s^{-1}$, quando a temperatura da água esteve em torno de 10°C e a concentração de gás ozônio na alimentação do sistema foi de 4,0 % por peso. No caso em que tal

concentração foi de 2,0 % por peso, o coeficiente modelado de decaimento de ozônio aumentou para $6,0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ quando otimizado (processo de otimização explicado na seção 6.2). No caso de aumento da temperatura da água para 20 °C, o valor modelado obtido foi $1,6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$. A introdução no modelo de uma correção da temperatura recomendada por TCHOBANOGLIOUS et al. (1987), no caso de modelagem da coluna 1 do ozonizador, aumentou significativamente a aderência dos valores do modelo aos valores experimentais obtidos para a coluna 1.

6.2 Concentrações de Ozônio na Fase Líquida: Resultados Experimentais Versus Resultados Obtidos Pelo Modelo de Eiger et al (1997). Regime de escoamento em contra-corrente.

A Tabela 4 mostra três tipos de valores das concentrações de ozônio na fase líquida: valores experimentais, simulados e simulados com otimização. A diferença entre os dois últimos tipos de valores é que, no caso dos valores simulados com otimização, os coeficientes K_d ao longo de cada coluna do ozonizador foram otimizados pela utilização do software denominado “Add-In Solver” do “Microsoft Excel 5.0”. Por tal método de otimização, foi minimizada a somatória das diferenças ao quadrado entre os valores experimentais e modelados das concentrações de ozônio na fase líquida. As Figuras 3 a 8 mostram gráficos das concentrações de ozônio em função da posição temporal nas colunas, entendida como o tempo de contato acumulado ao longo do sistema de 4 colunas em série. As Tabelas 5 e 6 mostram, respectivamente, características de ozonização e das águas dos mananciais 1 e 2. Em todos os casos, um diâmetro médio das bolhas de ozônio igual a 2 mm foi adotado. O valor de K_{La} utilizado nas simulações foi calculado com o auxílio das Equações 30 a 35 (Parte I).

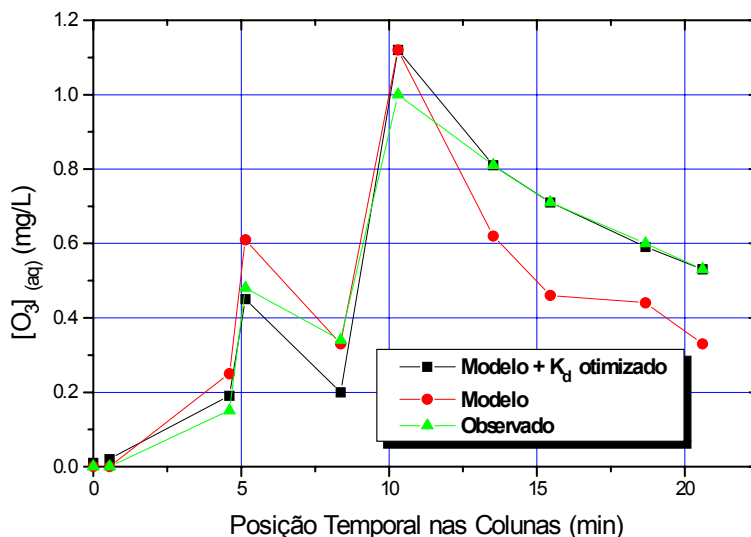


Figura 3: Valores experimentais e simulados (com e sem otimização de k_d), ensaio “HH4d2”, manancial 1, temperatura da água = 10°C, 4 % de ozônio por peso, dose total 2,0 mg/L (outros dados: vide Tabela 5)

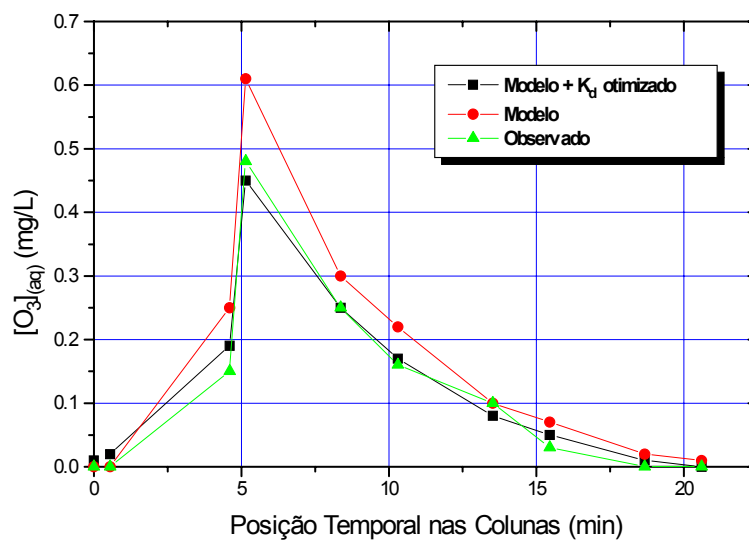


Figura 4: Valores experimentais e simulados (com e sem otimização de k_d), ensaio “HH4d1”, manancial 1, temperatura da água = 10°C, 4 % de ozônio por peso, dose total 1,0 mg/L (outros dados: vide Tabela 5).

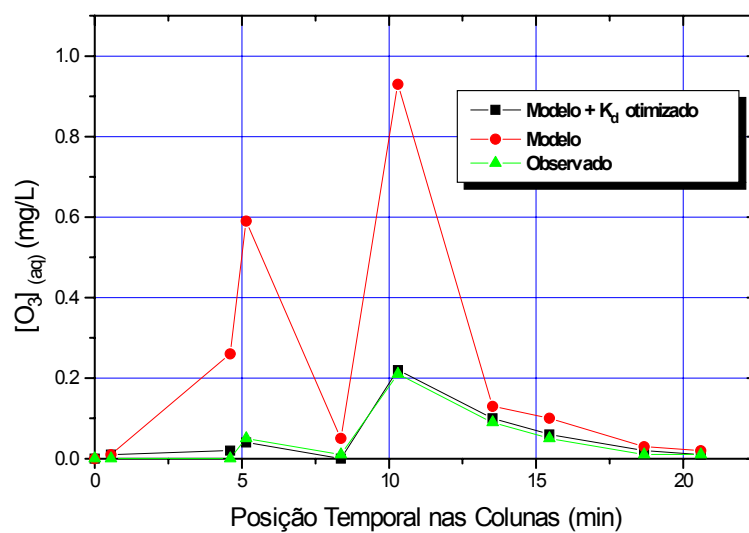


Figura 5: Valores experimentais e simulados (com e sem otimização de k_d), ensaio “HH2d2”, manancial 1, temperatura da água = 10°C, 2 % de ozônio por peso, dose total 2,0 mg/L (outros dados: vide Tabela 5).

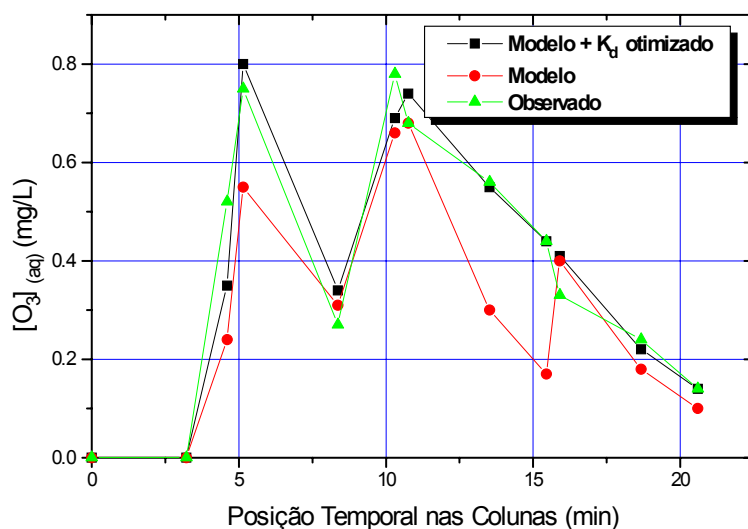


Figura 6: Valores experimentais e simulados (com e sem otimização de k_d), ensaio “blend4d2”: manancial 2, temperatura da água = 11°C, 4 % de ozônio por peso, dose total 2,0 mg/L (outros dados: vide Tabela 6).

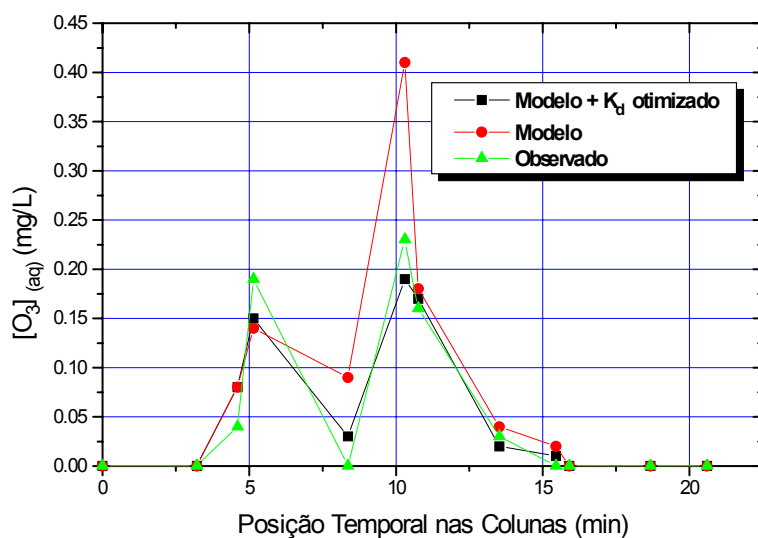


Figura 7: Valores experimentais e simulados (com e sem otimização de k_d), ensaio “blend4d2”, manancial 2, temperatura da água = 20°C, 4 % de ozônio por peso, dose total 2,0 mg/L (outros dados: vide Tabela 6).

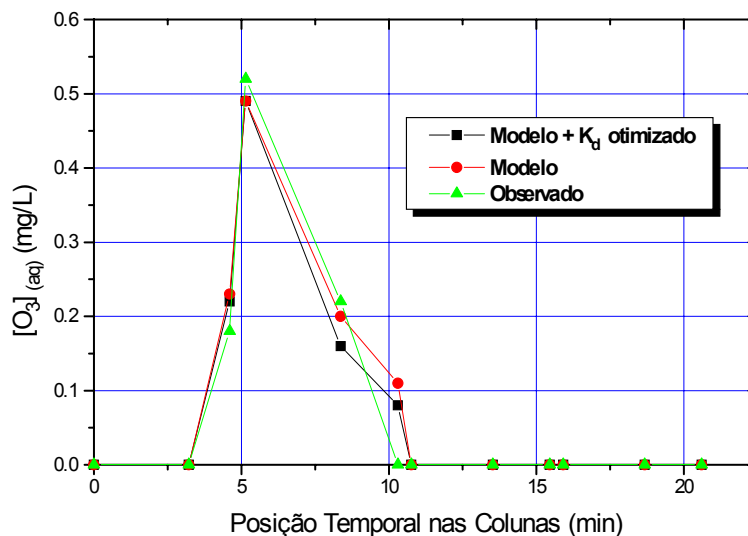


Figura 8: Valores experimentais e simulados (com e sem otimização de k_d), ensaio “blend4d1.5”, manancial 2, temperatura da água = 12,5°C, 4 % de ozônio por peso, dose total 1,5 mg/L (outros dados: vide Tabela 6).

Aderência dos resultados experimentais aos resultados do modelo:

Manancial 1: a aderência dos resultados do modelo aos resultados experimentais, no caso dos ensaios conduzidos com 4,0 % por peso de gás ozônio na alimentação do ozonizador, foi melhor do que no caso de 2,0 % por peso de gás ozônio. Por outro lado, a disponibilidade de apenas um ensaio a 2,0 % por peso não permite que tal observação seja considerada conclusiva.

Manancial 2: a aderência dos resultados do modelo aos resultados experimentais foi boa em todos os casos considerados. O modelo respondeu bem às diferentes temperaturas dos casos modelados.

Em linhas gerais:

- 1) As Figuras 3 a 7 mostram boa aderência entre os resultados experimentais e os valores correspondentes obtidos pelo modelo. A otimização dos valores de k_d pelo método dos mínimos quadrados proporcionou uma melhoria da correspondência entre os valores experimentais e os do modelo.
- 2) O modelo funcionou bem para uma ampla faixa de valores de carbono orgânico total (COT) e alcalinidade (que consome em larga escala radicais hidroxila formados durante as reações do ozônio, reduzindo a eficiência do processo (WEF (1996)), dadas as características dos dois mananciais utilizados na parte experimental.
- 3) Coeficientes de decaimento de ozônio: a formulação de YURTERI et al. (1988) apud Le SAUZE et al. (1993) para a estimativa de k_d se diz válida para pH entre 7 e 9, COT entre 0,3

e 4,3 mg/L e alcalinidade entre 25 e 550 mg CaCO₃/L. O manancial 1 apresentou pH, COT e alcalinidade em torno de, respectivamente, 7,1, 1,7 mg/L e 6,5 mg CaCO₃/L. O manancial 2 apresentou pH, COT e alcalinidade em torno de, respectivamente, 8,0 - 8,3, 4,3 - 5,5 mg/L e 109 - 119 mg CaCO₃/L. Daí o manancial 1 apresentou alcalinidade abaixo do limite inferior de aplicação recomendado, e o manancial 2 apresentou valores de COT acima do limite superior de aplicação recomendado pelos autores.

Tabela 4: Valores experimentais e modelados das concentrações de ozônio na fase líquida, com e sem a otimização de k_d (T_c : tempo de contato acumulado no ozonizador)

HH4d2, 10 °C				HH4d1, 10 °C				HH2d2, 10 °C			
T_c (min)	mod+ K_{ot}	modelo	medidos	T_c (min)	mod+ K_{ot}	modelo	medidos	T_c (min)	mod+ K_{ot}	modelo	medidos
0	0,01	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0
0,55	0,02	0	0	0,55	0,02	0	0	0,55	0,01	0,01	0
4,6	0,19	0,25	0,15	4,6	0,19	0,25	0,15	4,6	0,02	0,26	0
5,15	0,45	0,61	0,48	5,15	0,45	0,61	0,48	5,15	0,04	0,59	0,05
8,37	0,2	0,33	0,34	8,37	0,25	0,3	0,25	8,37	0	0,05	0,01
10,3	1,12	1,12	1	10,3	0,17	0,22	0,16	10,3	0,22	0,93	0,21
13,5	0,81	0,62	0,81	13,52	0,08	0,1	0,1	13,52	0,1	0,13	0,09
15,5	0,71	0,46	0,71	15,45	0,05	0,07	0,03	15,45	0,06	0,1	0,05
18,7	0,59	0,44	0,6	18,67	0,01	0,02	0	18,67	0,02	0,03	0,01
20,6	0,53	0,33	0,53	20,6	0	0,01	0	20,6	0,01	0,02	0,01
blend4d2, 11 °C				blend4d2, 20 °C				blend4d1.5, 12.5 °C			
T_c (min)	mod+ K_{ot}	modelo	medidos	T_c (min)	mod+ K_{ot}	modelo	medidos	T_c (min)	mod+ K_{ot}	modelo	medidos
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3,22	0	0	0	3,22	0	0	0	3,22	0	0	0
4,6	0,35	0,24	0,52	4,6	0,08	0,08	0,04	4,6	0,22	0,23	0,18
5,15	0,8	0,55	0,75	5,15	0,15	0,14	0,19	5,15	0,49	0,49	0,52
8,37	0,34	0,31	0,27	8,37	0,03	0,09	0	8,37	0,16	0,2	0,22
10,3	0,69	0,66	0,78	10,3	0,19	0,41	0,23	10,3	0,08	0,11	0
10,76	0,74	0,68	0,68	10,76	0,17	0,18	0,16	10,76	0	0	0
13,52	0,55	0,3	0,56	13,52	0,02	0,04	0,03	13,52	0	0	0
15,45	0,44	0,17	0,44	15,45	0,01	0,02	0	15,45	0	0	0
15,91	0,41	0,4	0,33	15,91	0	0	0	15,91	0	0	0
18,67	0,22	0,18	0,24	18,67	0	0	0	18,67	0	0	0
20,6	0,14	0,1	0,14	20,6	0	0	0	20,6	0	0	0

Tabela 5 - Resumo tabular das concentrações de O_3 (mg/L) medidas na fase líquida, manancial 1

Dose D (mg/L): aplicada no fundo da coluna do ozonizador de contato

Vazão líquida = 0,252 L/s

Tempo de contato = 20,6 min

$O_{3(g)} = 4\%$ por peso				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,0	D=1,0	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,48	1,00	0,71
1,02		0,31		
1,63				
2,25				
2,86	0	0,34	0,81	0,60
3,47	0			
4,09	0,15			
4,57	0,48	1,00	0,71	0,53

$O_{3(g)} = 4\%$ por peso				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,0	D=0,0	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,48	0,16	0,03
1,02				
1,63				
2,25				
2,86	0	0,25	0,1	0
3,47	0			
4,09	0,15			
4,57	0,48	0,16	0,03	0

$O_{3(g)} = 2\%$ por peso				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,0	D=0,0	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,05	0,21	0,05
1,02				
1,63				
2,25				
2,86	0	0,01	0,09	0,01
3,47				
4,09	0	0,11	0,07	0,01
4,57	0,05	0,21	0,05	0,01

$O_{3(g)} = 2\%$ por peso				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,0	D=0,0	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,05	0,01	0
1,02	0			
1,63	0			
2,25	0			
2,86	0	0	0,01	0
3,47	0			
4,09	0	0	0	0
4,57	0,05	0,01	0	0

Principais Características da Água Bruta	
Turbidez	0,83 UNT
pH	7,1
Temperatura	10°C
Alcalinidade	6,5 mg $CaCO_3$ /L
COT	1,7 mg/L

Tabela 6 - Resumo tabular das concentrações de O_3 (mg/L) medidas na fase líquida, Manancial 2 $O_3(g) = 4\%$ por peso

Dose D (mg/L): aplicada no fundo da coluna do ozonizador de contato

Vazão líquida = 0,252 L/s

Tempo de contato = 20,6 min

Março, Temp. = 11 °C				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,4	D=0,6	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,75	0,78	0,44
1,02		0,57	0,68	0,33
1,63				
2,25				
2,86	0	0,27	0,56	0,24
3,47	0			
4,09	0,52			
4,57	0,75	0,78	0,44	0,14

Setembro, Temp. = 20 °C				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,4	D=0,6	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,19	0,23	0
1,02		0	0,16	
1,63				
2,25				
2,86	0	0	0,03	0
3,47	0			
4,09	0,04			
4,57	0,19	0,23	0	0

Abril, Temp. = 12,5 °C				
	col. 1	col. 2	col. 3	col. 4
z (m)	D=1,5	D=0,0	D=0,0	D=0,0
0,41	0	0,52	0	0
1,02				
1,63				
2,25				
2,86	0	0,22	0	0
3,47	0,03	0,03		
4,09	0,18	0,01		
4,57	0,52	0	0	0

Principais Características da Água Bruta (Valores Médios)		
	Março / Abril	Setembro
Turbidez Média (UNT)	1,6	2,5
pH	8,0	8,3
Alcalinidade (mg $CaCO_3/L$)	109	119
COT (mg/L)	4,3	5,5

7. CONCLUSÕES

- Para a situação de um sistema de ozonização formado por quatro colunas do tipo reator tubular em série, foi verificada uma aderência muito boa entre os valores experimentais e os valores modelados das concentrações de ozônio na fase líquida pelo modelo. Tal aderência pode ser melhorada com a otimização dos coeficientes de decaimento de ozônio (k_d).
- Para um mesmo tipo de água bruta, foi verificado que o coeficiente de decaimento do ozônio aumentou com o aumento do tempo de contato e da temperatura, e com a diminuição da dose de ozônio na fase líquida e da concentração de gás ozônio na alimentação do sistema.
- No tocante à influência dos coeficientes de decaimento comparada com a do coeficiente de transferência de massa $K_L a$ no modelo, foi verificado que as concentrações modeladas de ozônio na fase líquida apresentaram maior sensibilidade a variações do primeiro do que do segundo.

- O modelo respondeu bem às variações de turbidez, alcalinidade, COT e pH das águas brutas utilizadas. Não se sabe como o modelo responderia à presença de ferro e/ou manganês em concentrações significativas na água. As concentrações de ferro e manganês nos mananciais investigados foram sempre extremamente baixas, e deste modo sua atuação no consumo de radicais livres decorrentes dos processos de ação do ozônio não deve ter sido significativo. Por outro lado, o modelo não respondeu bem à variação conjunta da temperatura da água (aumento) e da concentração de gás ozônio em percentual por peso (diminuição). Quando só houve variação de temperatura (aumento), sem queda da concentração de gás ozônio, o modelo respondeu razoavelmente bem.

Justificativas das diferenças entre valores experimentais e modelados da concentrações de ozônio:

- a) Uma vez que o sistema ozonizador não se comportou exatamente como uma série de reatores tubulares perfeitos, o fato de ter havido algum grau de mistura nas colunas ajuda a explicar as diferenças entre os resultados experimentais e modelados.
- b) Coeficientes como os de decaimento de ozônio e de transferência de massa são simplificações que possibilitam a quantificação de fenômenos muito complexos, e estão sempre associados a incertezas.
- c) É impraticável a consideração balanceada de todas as características das águas brutas na modelagem. Relações de natureza semi-empírica tais como a de YURTERI et al. (1988) apud Le SAUZE et al. (1993) são extremamente importantes para viabilizar a modelagem de fenômenos tão complexos como a transferência de massa em sistemas do tipo gás - líquido.

Obviamente as características físicas e químicas das águas utilizadas exerceram influência fundamental nos resultados obtidos para a fase líquida do sistema de ozonização. Consequentemente são fundamentais na definição de parâmetros de projeto e operação do sistema de ozonização.

8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao San Francisco Water Department, particularmente a Andrew deGraca, e a John T. Andrew do California Department of Health Services pela livre utilização de dados obtidos no estudo-piloto “Water Quality Planning Study”.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- EIGER, S., FERREIRA FILHO, S.S. e LAGE FILHO, F.A. Modelagem matemática de sistemas de ozonização de contato - Parte I : Formulação Teórica. *A publicar*, 1997.
- LAGE FILHO, F. A. Raw Water Ozonation: A Discussion on Design Parameters. *Artigo não-publicado*, 1995.
- LAGE FILHO, F. A. Pré-Oxidação de Águas Brutas com Ozônio - Uma Investigação Piloto. In: **19^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, Foz do Iguaçu, PR, 1997.
- Le SAUZE, N., LaPLANCHE, A., MARTIN, N. e MARTIN, G. Modelling of Ozone Transfer in a Bubble Column. *Water Research*, vol. 27, n.6, pp. 1071 - 1083 (1993).

LANGLAIS, B., RECKHOW, D.A., BRINK, D.R. *Ozone in water treatment: Application and Engineering*. Lewis Publishers, Chelsea MI, 569 p., 1991.

TCHOBANOGLOUS, G. e SCHROEDER, E.D. *Water Quality: characteristics, modelling, modifications*. Addison-Wesley Publishing Co., 2^o edição (1987).

WATER ENVIRONMENT FEDERATION *Wastewater Disinfection. Manual of Practice* FD-10 (1996).

WEST, T.E., LAGE FILHO, F.A. *Hetch Hetchy Source: Treatability Report. Water Quality Planning Studies / San Francisco Water Department*. Technical Report, 1994.