

RENATO CARLOS ZAMBON

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS NA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ARRASTE POR AR DIFUSO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA  
POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO  
PAULO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA.

SÃO PAULO  
1998



RENATO CARLOS ZAMBON

Engenheiro Civil, Escola Politécnica da USP, 1992

**INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS NA REMOÇÃO DE  
COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS EM ARRASTE POR AR DIFUSO**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:  
Engenharia Hidráulica e Sanitária

Orientadores:  
Dione Mari Morita e  
Podalyro Amaral de Souza (co-orientador)

SÃO PAULO  
1998

Aos meus pais Rolando Zambon, in memoriam,  
e Cherry Zambon.

## AGRADECIMENTOS

À Professora Dione Mari Morita pelo incentivo, paciência e orientação, sempre presente em todas as etapas da execução deste trabalho.

Ao Professor Podalyro Amaral de Souza pela coorientação, apoio e sugestões.

Ao Professor Sidney Seckler Ferreira Filho pelo incentivo e pelo apoio direto durante a investigação experimental em laboratório e na instalação piloto.

Ao Engenheiro Wolney Castilho Alves por ter permitido a realização dos ensaios na instalação piloto nas dependências do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Saneamento "Lucas Nogueira Garcez" e do IPT pela ajuda na montagem e operação dos ensaios em laboratório e na instalação piloto.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

## SUMÁRIO

Lista de figuras	
Lista de fotografias	
Lista de tabelas	
Lista de símbolos	
Resumo	
“Abstract”	
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1. Leis de Dalton, Raoult e Henry .....	4
3.2. Aeração superficial .....	11
3.3. Aeração por ar difuso .....	14
3.4. Transferência de compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa em unidades de arraste com ar difuso .....	17
4. METODOLOGIA .....	26
4.1. Influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência de oxigênio da atmosfera para o meio líquido .....	26
4.2. Modelo proposto .....	32
4.2.1. Efeito da tensão superficial .....	33
4.2.2. Velocidade ascensional das bolhas .....	34
4.2.3. Algoritmo para o modelo proposto .....	37
4.3. Calibração do modelo proposto .....	42
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	48
5.1. Determinação de $K_{L,O_2}(G)$ .....	48
5.2. Calibração do modelo proposto .....	55
5.3. Influência dos parâmetros no modelo proposto .....	60

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	64
Anexo 1 - Listagem do Software Desenvolvido .....	65
Anexo 2 - Tabelas .....	69
Referências Bibliográficas .....	70

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação $c_{L,y}^*/c_{L,y}$ em função de $t/\tau_G$ para diferentes valores de $(K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L) / (H_y \cdot Q_G)$ .....	21
Figura 2 - Esquema do aparato utilizado para determinação da influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência do oxigênio da atmosfera para a fase líquida .....	27
Figura 3 - Esquema da instalação piloto de arraste com ar difuso ....	43
Figura 4 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações $N_r=130-150-170$ rpm .....	48
Figura 5 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações $N_r=190-210-230$ rpm .....	49
Figura 6 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações $N_r=250-270-290$ rpm .....	49
Figura 7 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações $N_r=310-330-350$ rpm .....	50
Figura 8 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações $N_r=370-390$ rpm .....	50
Figura 9 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) na repetição dos ensaios com rotações $N_r=190-270-390$ rpm ..	51
Figura 10 - Coeficiente de transferência de oxigênio (Kl) em função do gradiente médio de velocidades (G) .....	53
Figura 11 - Curva ajustada do coeficiente de transferência de oxigênio em função do gradiente médio de velocidades .....	54
Figura 12 - Resultados do ensaio 1, $Q = 0,0222$ m <sup>3</sup> /s, 12 difusores....	56
Figura 13 - Resultados do ensaio 2, $Q = 0,0128$ m <sup>3</sup> /s, 12 difusores....	57
Figura 14 - Resultados do ensaio 3, $Q = 0,0069$ m <sup>3</sup> /s, 12 difusores....	57



Figura 15 - Resultados do ensaio 4, $Q = 0,0069 \text{ m}^3/\text{s}$ , 6 difusores.....	58
Figura 16 - Resultados do ensaio 5, $Q = 0,0047 \text{ m}^3/\text{s}$ , 6 difusores.....	58
Figura 17 - Resultados do ensaio 6, $Q = 0,0030 \text{ m}^3/\text{s}$ , 6 difusores.....	59
Figura 18 - Curva ajustada do coeficiente de transferência de oxigênio em função do gradiente médio de velocidades para a instalação piloto	59
Figura 19 - Variação do fluxo de massa de oxigênio por unidade de área de bolhas ao longo da profundidade do tanque, no instante onde a concentração de OD é de $3 \text{ mg/l}$ .....	61
Figura 20 - Variação do fluxo de massa do oxigênio por unidade de área nas bolhas ao longo da profundidade do tanque ( $\text{OD} = 10,85 \text{ mg/l}$ ) .....	62

## LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 - Aparato utilizado para determinação da influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência do oxigênio da atmosfera para a fase líquida .....	27
Fotografia 2 - Formação de vórtice com rotações acima de 400 rpm ....	28
Fotografia 3 - Vista lateral da instalação piloto de arraste com ar difuso .....	44
Fotografia 4 - Válvula reguladora de pressão e filtros de água/óleo .	45
Fotografia 5 - Medidor de vazão de ar e medidores de OD .....	45
Fotografia 6 - Manômetro após o medidor de vazão de ar .....	46
Fotografia 7 - Bomba para dosagem de sulfito pré-diluído .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação $\beta_y$ para algumas substâncias voláteis [5].....	19
Tabela 2 - Valores de $C_d$ em função da relação $b_p/h_p$ [27] .....	31
Tabela 3 - Acréscimo de pressão na bolha devido à tensão superficial	34
Tabela 4 - Resultados na determinação de $Kl(G)$ .....	52
Tabela 5 - Vazões de ar utilizadas nos ensaios realizados na instalação piloto .....	55

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $p$  = pressão total ..... [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>]
- $m$  = número de componentes gasosos na mistura
- $p_i$  = pressão parcial do gás  $i$ ..... [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>]
- $n_i$  = número de moles do gás  $i$  na mistura
- $V$  = volume ocupado pela mistura gasosa [L<sup>3</sup>]
- $R$  = constante universal dos gases [M.L<sup>2</sup>.T<sup>-2</sup>.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]
- $T$  = temperatura absoluta [K]
- $P_{i,l,vapor}$  = pressão de vapor do composto  $i$  na fase líquida [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>]
- $y_i$  = fração molar do composto  $i$  na fase líquida
- $P_{i,p,vapor}$  = pressão de vapor do composto  $i$  puro [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>]
- $C_{l,i}$  = concentração do composto  $i$  na fase líquida [M.L<sup>-3</sup>]
- $V_s$  = volume molar da fase líquida [M<sup>-1</sup>.L<sup>3</sup>]
- $H_i$  = constante da lei de Henry, na forma adimensional
- $C_{g,i}$  = concentração do composto  $i$  na fase gasosa, em equilíbrio com a fase líquida [M.L<sup>-3</sup>]
- $f_c$  = fração de co-solventes
- $H_{i,m}$  = constante da lei de Henry: composto  $i$ /mistura de solventes
- $H_{i,a}$  = constante da lei de Henry: composto  $i$ /água pura
- $H_{i,c}$  = constante da lei de Henry: composto  $i$ /co-solvente
- $A$  = Constante
- $T$  = temperatura absoluta [K]
- $E$  = mudança de entalpia resultante da dissolução do composto no líquido [M.L<sup>2</sup>.T<sup>-2</sup>.mol<sup>-1</sup>]
- $C^*$  = concentração de saturação do oxigênio dissolvido para água pura nas condições de temperatura ( $T$ ) e pressão de teste ( $P$ ) [M.L<sup>-3</sup>]

$C$  = concentração de oxigênio no tanque no tempo  $t$  [ $M.L^{-3}$ ]

$K_L a(T)$  = coeficiente global de transferência de massa de oxigênio na fase líquida para uma dada instalação [ $L^3.T^{-1}$ ]

$V$  = volume de água no tanque [ $L^3$ ]

$K_L a(20)$  = coeficiente global de transferência de massa de oxigênio a  $20^\circ C$  [ $L^3.T^{-1}$ ]

$T$  = temperatura [ $^\circ C$ ]

$\theta$  = fator de correção do efeito da temperatura

$a'$  = relação entre área e volume da bolha [ $L^{-1}$ ]

$C$  = concentração molar de oxigênio na fase líquida [ $mol.L^{-3}$ ]

$H$  = constante de Henry [ $M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}$ ]

$K_G$  = coeficiente global de transferência de oxigênio na fase gasosa [ $M.L.T^{-1}$ ]

$P$  = pressão [ $M.T^{-2}.L^{-1}$ ]

$t$  = tempo [ $T$ ]

$v_B$  = velocidade de ascensão da bolha [ $L.T^{-1}$ ]

$V_B$  = volume da bolha [ $L^3$ ]

$y$  = fração molar de oxigênio na fase gasosa

$Z$  = posição vertical na coluna líquida [ $L$ ]

$N_{O,y}$  = taxa global de transferência de massa [ $M.T^{-1}$ ]

$K_{O,L,y}$  = coeficiente global de transferência de massa [ $L.T^{-1}$ ]

$a$  = área de contato por unidade de volume [ $L^{-1}$ ]

$V_L$  = volume total do líquido [ $L^3$ ]

$c_{L,y}$  = concentração da substância no meio líquido [ $M.L^{-3}$ ]

$c^*_{L,y}$  = concentração da substância no meio líquido no equilíbrio com a fase gasosa [ $M.L^{-3}$ ], dada pela lei de Henry:

$c_{G,y}$  = concentração da substância na fase gasosa [ $M.L^{-3}$ ]

$H_y$  = constante de Henry na forma adimensional para a substância y

$k_{L,y}$  = coef. de transferência de massa na fase líquida [ $L.T^{-1}$ ]

$k_{G,y}$  = coef. de transferência de massa na fase gasosa [ $L.T^{-1}$ ]

$D_y, D_{O_2}$  = coeficientes de difusão molecular na água da substância y e do oxigênio, respectivamente [ $L^2.T^{-1}$ ]

$v_{c,y}, v_{c,O_2}$  = volume crítico da substância y e o oxigênio, respectivamente [ $L^3.mol^{-1}$ ]

$\beta_y$  = relação entre o coeficiente global de transferência de massa da substância y e do oxigênio

$\delta$  = constante empírica

$V_B$  = volume da bolha [ $L^3$ ]

$A_B$  = área superficial da bolha [ $L^2$ ]

$V_G$  = volume total de bolhas no líquido [ $L^3$ ]

$Q_G$  = vazão de gás [ $L^3.T^{-1}$ ]

$\tau_G = V_G/Q_G$  = tempo de contato das bolhas [T]

$F_y$  = taxa de transferência do composto y da fase líquida para a gasosa [ $M.T^{-1}$ ]

$Q_L$  = vazão do líquido [ $L^3.T^{-1}$ ]

$c_{L,y,a}$  = concentração afluyente do composto y [ $M.L^{-3}$ ]

$G$  = gradiente médio de velocidades [ $T^{-1}$ ]

$P_{ot}$  = potência introduzida pela paleta [ $M.L^2.T^{-3}$ ]

$\mu$  = viscosidade dinâmica do líquido [ $M.L^{-1}.T^{-1}$ ]

$V$  = volume do reator [ $L^3$ ]

$F_d$  = força de arrasto [ $M.L.T^{-2}$ ]

$v_{1p}$  = velocidade da paleta em relação ao líquido [ $L.T^{-1}$ ]

$\gamma$  = peso específico da água [ $M.L^{-2}.T^{-2}$ ]

$C_d$  = coeficiente de arrasto

$A_p$  = área da paleta [ $L^2$ ]

$g$  = aceleração da gravidade [ $L.T^{-2}$ ]

$v_p$  = velocidade da paleta [ $L.T^{-1}$ ]

$v_l$  = velocidade do líquido [ $L.T^{-1}$ ]

$k_{lp} = v_l/v_p$

$R_p$  = distância do eixo à extremidade da paleta [L]

$N_r$  = rotação do motor [ $T^{-1}$ ]

$M_y$  = fluxo de massa do composto y por unidade de área [ $M.T^{-1}.L^{-2}$ ]

$K_{L,y}$  = coeficiente de transferência de massa do composto y [ $L.T^{-1}$ ]

$G$  = gradiente médio de velocidades [ $T^{-1}$ ]

$\beta_y$  = relação entre  $K_{L,y}$  e  $K_{L,o_2}$

$C^*$  = concentração do composto y que estaria em equilíbrio com a fase gasosa  
(dada pela lei de Henry,  $C^* = C_g/H_y$ ) [ $M.L^{-3}$ ]

$C_g$  = concentração do composto y na fase gasosa [ $M.L^{-3}$ ]

$C$  = concentração do composto y na fase líquida [ $M.L^{-3}$ ]

$d_b$  = diâmetro da bolha [L]

$\sigma$  = tensão superficial [ $M.T^{-2}$ ]

$p_\sigma$  = acréscimo de pressão devido à tensão superficial [ $M.T^{-2}.L^{-1}$ ]

$F_E$  = empuxo [ $M.L.T^{-2}$ ]

$\rho$  = massa específica da água [ $M.L^{-3}$ ]

$V_B$  = volume da bolha [ $L^3$ ]

$F_D$  = força de arrasto [ $M.L.T^{-2}$ ]

$C_D$  = coeficiente de arrasto

$A_s$  = área da bolha na direção do movimento [ $L^2$ ]

$v_B$  = velocidade de ascensão da bolha [L/T]

$d_B$  = diâmetro da bolha [L]

$v$  = viscosidade cinemática da água [ $L^2.T^{-1}$ ]

$V_{tq}$  = volume do tanque [ $L^3$ ]

$h$  = altura útil do tanque [L]

$A_s$  = área superficial [ $L^2$ ]

$n_{cmp}$  = número de substâncias envolvidas

$c_i$  = concentração inicial da substância  $i$  no líquido [ $M.L^{-3}$ ]

$H_i$  = constante de Henry para cada substância

$\beta_i$  = relação entre  $K_{Li}/K_{LO2}$

$M_{mol_i}$  = massa molecular para cada substância [ $M.mol^{-1}$ ]

$N_{atm_i}$  = fração molar de cada substância na atmosfera

$q$  = vazão de ar na saída dos difusores [ $L^3.T^{-1}$ ]

$d_i$  = diâmetro inicial das bolhas, na saída dos difusores [L]

$dt$  = intervalo de tempo para discretização [T]

$t_f$  = tempo final da simulação [T]



## RESUMO

Este estudo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a influência do gradiente médio de velocidades na transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida.

Confirmada esta influência através de ensaios de laboratório, propôs-se um modelo de transferência de compostos orgânicos voláteis considerando o grau de turbulência. Este foi calibrado com os resultados de ensaios de transferência de oxigênio, realizados em uma instalação de arraste com ar difuso.

Nas simulações com o modelo observou-se também a complexidade das relações entre os diversos parâmetros envolvidos, destacando-se uma variação significativa do fluxo de massa por unidade de área ao longo da profundidade.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the influence of the mean gradient velocity in the oxygen transfer from gas phase to liquid phase.

Once this influence was confirmed from the bench scale data it was proposed a mass transfer model of volatile organic compounds considering the turbulence effects. This model was calibrated with oxygen transfer data obtained from the air diffused pilot plant.

Based on the simulation it was observed the complexity between the variables involved in the mass transfer process, mainly the influence of mass transfer flux per unit area along the depth.

## 1. INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos voláteis estão presentes em diversos efluentes industriais e podem trazer sérios problemas ambientais e de saúde pública [25]. A sua remoção pode ser feita de diversas formas, destacando-se o arraste com ar ou vapor.

Essa remoção ocorre não apenas em unidades de tratamento exclusivas, mas também como efeito secundário em tanques de aeração de sistemas de lodos ativados e lagoas aeradas.

Três dispositivos são comumente utilizados para a transferência de massa dos compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a gasosa: coluna recheada, aeração superficial e ar difuso (aeração subsuperficial).

A coluna recheada já é bem conhecida e seus parâmetros de projeto são determinados experimentalmente em instalações piloto. Estimativas teóricas também são feitas com modelos como o de ONDA que apresenta resultados com precisão de cerca de 30% para condições bem controladas [1].

A aeração superficial é relativamente simples e seu mecanismo também é bem conhecido [7].

Por outro lado, a bibliografia encontrada sobre o arraste por ar difuso tem considerado apenas a influência de parâmetros globais de

transferência de massa, desprezando aspectos hidrodinâmicos. Os resultados apresentados tem sido válidos apenas para compostos muito facilmente voláteis e baixas concentrações. Acredita-se que os aspectos hidrodinâmicos não considerados pela bibliografia sejam responsáveis pela discrepância dos resultados com altas concentrações de compostos orgânicos voláteis ou compostos de menor volatilidade, tais como álcoois e cetonas.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido com os seguintes objetivos:

- avaliar a influência do gradiente médio de velocidades na transferência de oxigênio da fase gasosa para a fase líquida;
- propor um modelo de transferência de compostos orgânicos voláteis considerando o grau de turbulência;
- calibrar o modelo proposto com os resultados obtidos em uma instalação piloto de arraste com ar difuso.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Leis de Dalton, Raoult e Henry [25]

Para gases ideais, é válida a lei de Dalton, que diz: "a pressão de uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais de cada gás":

$$p = \sum_{i=1}^m p_i \quad (1)$$

$p$  = pressão total  $[M.L^{-1}.T^{-2}]$

$m$  = número de componentes gasosos na mistura

$p_i$  = pressão parcial do gás  $i$   $[M.L^{-1}.T^{-2}]$

A pressão parcial de um gás pode ser determinada pela equação de Clapeyron:

$$p_i = n_i \frac{R \cdot T}{V} \quad (2)$$

$n_i$  = número de moles do gás  $i$  na mistura

$V$  = volume ocupado pela mistura gasosa  $[L^3]$

$R$  = constante universal dos gases  $[M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}.K^{-1}]$

$R = 8,3144 \text{ N.m.mol}^{-1}.K^{-1}$

$T$  = temperatura absoluta  $[K]$

De (1) e (2):

$$p = \left( \sum_{i=1}^m n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad (3)$$

E dividindo (2) por (3):

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (4)$$

Portanto, a pressão parcial de um gás numa mistura é igual ao produto da pressão total pela fração molar deste gás.

Pela lei de Raoult, a pressão de vapor do composto  $i$  na fase líquida é diretamente proporcional à sua fração molar. A constante de proporcionalidade é a pressão de vapor do composto  $i$  puro.

$$p_{i,l,vapor} = y_i \cdot p_{i,p,vapor} \quad (5)$$

$p_{i,l,vapor}$  = pressão de vapor do composto  $i$  na fase líquida [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>]

$y_i$  = fração molar do composto  $i$  na fase líquida

$p_{i,p,vapor}$  = pressão de vapor do composto  $i$  puro [M.L<sup>-1</sup>.T<sup>-2</sup>]

Para que as equações deduzidas anteriormente fossem válidas para gases cujo comportamento não é ideal, Lewis; Whitman (1924), apud [25], introduziram o termo fugacidade. A fugacidade é uma medida da tendência de um determinado composto deixar a fase em que se encontra. Como a determinação do valor numérico da fugacidade é difícil, utiliza-se uma relação entre as fugacidades de um estado e a de

outro, arbitrariamente escolhido como estado padrão de fugacidade ( $f_{i,p}$ ). Esta relação chama-se atividade ( $\gamma$ ).

Em pressão e temperatura constantes, para um determinado composto  $i$ , o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa existe quando as fugacidades nestas fases são iguais.

A fugacidade na fase líquida pode ser expressa por:

$$f_i^l = \gamma_i \cdot f_{i,p}^l = \gamma_i \cdot p_{i,l}^{\text{vapor}} = \gamma_i \cdot y_i \cdot p_{l,\text{puro}}^{\text{vapor}} \quad (6)$$

E na fase gasosa:

$$f_i^g = \gamma_i^* \cdot p_i = \gamma_i^* \cdot x_i \cdot p \quad (7)$$

$\gamma_i$  tende ao valor unitário quando  $y_i$  tende a um (lei de Raoult). Em baixa pressão e temperatura ambiente, pode-se supor que a fase gasosa comporta-se idealmente, isto é, a pressão parcial é equivalente a fugacidade na fase gasosa. Em outras palavras,  $\gamma_i^*$  tende ao valor unitário para solutos não dissociados. Assim, igualando as duas fugacidades obtém-se:

$$\gamma_i \cdot y_i \cdot p_{i,\text{puro}}^{\text{vapor}} = x_i \cdot p \quad (8)$$

$$\text{Entretanto, } y_i = C_{l,i} \cdot V_s \quad (9)$$

$C_{l,i}$  = concentração do composto  $i$  na fase líquida [ $M \cdot L^{-3}$ ]



$V_s$  = volume molar da fase líquida [ $M^{-1}.L^3$ ]

Conseqüentemente:

$$p_i = x_i \cdot p = \gamma_i \cdot y_i \cdot p_{i,puro}^{vapor} = \gamma_i \cdot C_{l,i} \cdot V_s \cdot p_{i,puro}^{vapor} = k \cdot C_{l,i} \quad (10)$$

$k$  = constante [ $M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}$ ]

A equação  $p_i = k \cdot C_{l,i}$  é denominada lei de Henry, enunciada em 1803: "A massa de um composto dissolvido em um dado volume de solvente é diretamente proporcional à sua pressão parcial na fase gasosa, em equilíbrio com a fase líquida". A constante de proporcionalidade ( $k$ ) é chamada constante da lei de Henry.

Rearranjando a equação (10), obtém-se uma forma da lei de Henry muito usada na literatura:

$$k = \frac{p_i}{C_{l,i}} = \frac{n_i RT}{VC_{l,i}} \Rightarrow H_i = \frac{k}{RT} = \frac{n_i}{VC_{l,i}} = \frac{C_{g,i}}{C_{l,i}} \quad (11)$$

$H_i$  = constante da lei de Henry, na forma adimensional

$C_{g,i}$  = concentração do composto  $i$  na fase gasosa, em equilíbrio com a fase líquida [ $M.L^{-3}$ ]

Vários fatores influenciam a constante da lei de Henry, entre eles: concentração do composto orgânico, presença de co-solventes, temperatura e pressão.

a) Efeito da concentração do composto orgânico volátil sobre a constante da lei de Henry

O efeito da variação da concentração do composto  $i$  sobre a constante da lei de Henry pode ser avaliado pela regra de Lewis - Randall, aplicada ao sistema soluto ( $i$ ) - água ( $a$ ). Quando a fração molar da água  $x_a$  tende a um valor unitário,  $\gamma_a$  tende a um e quando a fração molar do soluto  $x_i$  tende a zero,  $\gamma_i$  tende ao valor máximo. Conseqüentemente, se o valor de  $x_i$  for maior do que zero, o valor de  $\gamma_i$  será menor do que o máximo. Portanto, a constante da lei de Henry decrescerá com o aumento da concentração do composto.

Entretanto, Munz (1986), apud [25], observou que a constante da lei de Henry era independente da concentração do composto em frações molares até  $10^{-3}$  de clorofórmio, tetracloreto de carbono e hexacloroetano, o que o levou a concluir que a remoção dos compostos orgânicos da água utilizando unidades de arraste com ar era independente da concentração do soluto.

b) Efeito de co-solventes sobre a constante da lei de Henry

Para solutos apolares, ou seja, hidrófobos, o efeito de co-solventes ou co-solutos ( $c$ ) sobre a constante da lei de Henry pode ser avaliada, supondo-se que uma mistura de solventes seja uma combinação linear de seus solventes individuais:

$$\log\left(\frac{H_{i,m}}{H_{i,a}}\right) = f_c \log\left(\frac{H_{i,c}}{H_{i,a}}\right) \quad (12)$$

$f_c$  = fração de co-solventes

$H_{i,m}$  = constante da lei de Henry: composto i/mistura de solventes

$H_{i,a}$  = constante da lei de Henry: composto i/água pura

$H_{i,c}$  = constante da lei de Henry: composto i/co-solvente

O coeficiente de partição octanol/água expressa a polaridade relativa de um soluto em relação a água e ao n-octanol. Um alto valor deste parâmetro indica que o soluto é apolar e hidrófobo. Para um soluto  $i$ , relativamente solúvel no co-solvente e apolar, a relação entre as solubilidades do soluto no co-solvente e na água é maior do que um e portanto, a razão entre as constantes de Henry no co-solvente e na água, assim como na mistura de solventes e na água pura é menor do que um. Desta forma, a constante da lei de Henry será menor na mistura de solventes do que na água pura. Este efeito é tanto menor quanto maior a polaridade do soluto.

Munz(1986), apud [25], verificou que a influência dos co-solventes (álcoois metílico e isopropílico) sobre as constantes da lei de Henry do clorofórmio, tetracloreto de carbono e hexacloroetano era significativa somente em concentrações acima de 10 g/l.

c) Efeito da temperatura sobre a constante da lei de Henry

O efeito da temperatura sobre a constante da lei de Henry pode ser avaliado pela relação de Van't Hoff:

$$\log H_i = A - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

A = Constante

$H_i$  = constante da lei de Henry

T = temperatura absoluta [K]

R = constante universal dos gases [ $M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}.K^{-1}$ ]

E = mudança de entalpia resultante da dissolução do composto no líquido [ $M.L^2.T^{-2}.mol^{-1}$ ]

A equação (13) é válida no intervalo de temperatura de 20°C a 30°C. Pode-se supor que a relação  $E/RT$  seja constante em baixa pressão e temperatura.

A constante da lei de Henry aumenta a medida que a temperatura do líquido aumenta (Hunter-Smith et al (1983), Leighton; Calo (1981), Lincoff; Gossett (1984), Nicholson et al (1984), Munz(1986), Gaudy et al (1961); apud [25]). É um dos principais parâmetros que influenciam a remoção de compostos voláteis no arraste com ar.

d) Efeito da pressão sobre a constante da lei de Henry

A constante da lei de Henry varia com a pressão. Entretanto, admite-se com segurança, que a constante é independente da pressão nas aplicações da Engenharia Sanitária (Munz, 1986, apud [25]).

### 3.2. Aeração superficial

Na aeração superficial, a troca ocorre apenas na superfície do tanque, podendo o fenômeno ser representado através de uma aproximação de 1ª ordem dada por:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = K_L a(T) \cdot (C^* - C) \quad (14)$$

$C^*$  = concentração de saturação do oxigênio dissolvido para água pura nas condições de temperatura (T) e pressão de teste (P)  $[M.L^{-3}]$

$C$  = concentração de oxigênio no tanque no tempo  $t$   $[M.L^{-3}]$

$K_L a(T)$  = coeficiente global de transferência de massa de oxigênio na fase líquida para uma dada instalação  $[L^3.T^{-1}]$

$V$  = volume de água no tanque  $[L^3]$

Essa aproximação considera:

- que a transferência ocorre na superfície onde a concentração de oxigênio e a pressão parcial na fase gasosa permanecem constantes;
- que prevalece o equilíbrio na interface gás-líquido sendo expresso pela lei de Henry;
- que a maior resistência à transferência do oxigênio é dada pelo filme líquido, de forma que o coeficiente global de transferência de massa depende apenas da temperatura da água e da pressão parcial

do oxigênio na fase gasosa (ou da pressão atmosférica e da concentração do oxigênio na fase gasosa);

- sendo a maior resistência dada pelo filme líquido, são desprezíveis os efeitos da temperatura do ar, velocidade do vento e umidade relativa;
- mistura completa no tanque de aeração.

O efeito da temperatura sobre  $K_L a(T)$  é dado por:

$$K_L a(T) = K_L a(20) \cdot \theta^{T-20} \quad (15)$$

$K_L a(20)$  = coeficiente global de transferência de massa de oxigênio a 20°C [ $L^3 \cdot T^{-1}$ ]

$T$  = temperatura [°C]

$\theta$  = fator de correção do efeito da temperatura

O valor de  $\theta$  mais aceito é de 1,024, sendo encontrados os valores nas referências bibliográficas numa faixa de 1,012 a 1,047 [2].

A forma mais aceita para a determinação do coeficiente  $K_L a(T)$  para uma dada instalação é através da reaeração em regime transitório. Para uma concentração inicial  $C_0$  e tempo  $t_0$ , até uma concentração  $C$  num tempo  $t$  integra-se (14) obtendo-se:

$$V \cdot \int_{C_0}^C \frac{dC}{(C^* - C)} = K_L a(T) \cdot \int_{t_0}^t dt$$

$$-V \cdot \ln[(C^* - C)]_{C_0}^C = K_L a(T) \cdot (t - t_0)$$

$$K_L a(T) = -V \cdot \ln[(C^* - C) / (C^* - C_0)] / (t - t_0) \quad (16)$$

### 3.3. Aeração por ar difuso

Neste caso, o gás é injetado no meio líquido na forma de bolhas e a troca ocorre na interface destas com o meio líquido e através da superfície. A taxa de transferência de oxigênio depende, entre outros fatores, do tamanho e velocidade de subida das bolhas, pressão parcial do oxigênio, temperatura, diferença de concentração e turbulência.

Num líquido não saturado, o volume de uma bolha gasosa varia sob o efeito de duas tendências contrárias: com a passagem do oxigênio para o meio líquido há uma redução da massa da bolha, enquanto que com a subida, passando por pressões cada vez menores, há uma tendência de expansão.

Tomando a bolha, que é a unidade básica de transferência de massa, vê-se que seu volume, posição, taxa de transferência de oxigênio, velocidade de ascensão em relação à concentração no líquido e pressão estão intimamente relacionados, evoluindo tudo simultaneamente. Fica claro, então, que o modelo utilizado na aeração superficial não é aplicável à aeração por ar difuso, sendo necessário um equacionamento próprio.

Lakin e Salzman [2] propuseram um modelo para a aeração por ar difuso, em um reator de mistura completa, na ausência de reações químicas, tendo por hipóteses:



- só ocorre transferência do oxigênio, e despreza-se a de outros gases como nitrogênio, gás carbônico, etc;
- condição isotérmica (mesma temperatura das fases líquida e gasosa);
- a transferência de oxigênio é controlada pela resistência do filme líquido;
- o coeficiente global de transferência de massa de oxigênio é constante durante o teste e dependente apenas da temperatura; é independente do tempo e posição das bolhas no tanque;
- o equilíbrio pode ser expresso pela lei de Henry;
- vazão de ar constante e com distribuição uniforme numa seção transversal do tanque.

Fazendo o balanço de massa para o oxigênio na fase gasosa e admitindo uma taxa de transferência proporcional à diferença entre a concentração num dado ponto e a de equilíbrio dada pela lei de Henry (assim como na aeração superficial), obtém-se a seguinte equação diferencial que representa a variação do número de moles de oxigênio em cada bolha:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{P \cdot V_B}{R \cdot T} y \right) + v_B \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{P \cdot V_B}{R \cdot T} y \right) = -K_G \cdot a' \cdot P \cdot V_B \left( y - \frac{C \cdot H}{P} \right) \quad (17)$$

$a'$  = relação entre área e volume da bolha [ $L^{-1}$ ]

$C$  = concentração molar de oxigênio na fase líquida [ $\text{mol.L}^{-3}$ ]

$H$  = constante de Henry [ $\text{M.L}^2.\text{T}^{-2}.\text{mol}^{-1}$ ]

$K_G$  = coeficiente global de transferência de oxigênio na fase gasosa [ $\text{M.L.T}^{-1}$ ]

$P$  = pressão [ $\text{M.T}^{-2}.\text{L}^{-1}$ ]

$R$  = constante universal dos gases [ $\text{M.L}^2.\text{T}^{-2}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$T$  = temperatura absoluta [K]

$t$  = tempo [T]

$v_B$  = velocidade de ascensão da bolha [ $\text{L.T}^{-1}$ ]

$V_B$  = volume da bolha [ $\text{L}^3$ ]

$y$  = fração molar de oxigênio na fase gasosa

$Z$  = posição vertical na coluna líquida [L]

Considerando que a quantidade de oxigênio presente num dado instante no tanque é muito menor que a quantidade total que passa por ele durante o processo de reaeração, resulta que a taxa de transferência no tempo é desprezível (a troca acontece principalmente no sentido vertical). A equação (17) continua dependente do tempo, pois  $C$  depende do tempo e da posição na vertical das bolhas.

Levando em conta a consideração anterior e tomando o valor médio de  $V_B$  num dado instante, conseqüentemente os valores médios de  $a'$  e  $v_B$  também, Lakin e Salzman [2] chegam a uma solução de 1ª ordem da seguinte forma para reaeração em regime transitório num determinado tanque:

$$C = C_{d,\infty} - \exp(k_1 + k_2 \cdot t) \quad (18)$$

Onde  $C_{d,e}$ ,  $k_1$  e  $k_2$  podem ser obtidos para uma determinada instalação a partir de um conjunto de pontos  $C_i$ ,  $t_i$ . Ou ainda, sendo conhecido  $C_{d,e}$  (concentração dinâmica de equilíbrio a tempo infinito), pode-se obter  $k_1$  e  $k_2$  a partir de um conjunto de pontos  $C_i$ ,  $t_i$ .

#### 3.4. Transferência de compostos orgânicos voláteis da fase líquida para a fase gasosa em unidades de arraste com ar difuso

Tratando agora da remoção de compostos orgânicos voláteis propriamente dita, a abordagem mais utilizada tem sido a da transferência na dupla camada. Nessa abordagem, a taxa de transferência de massa é expressa em função de um coeficiente global de transferência de massa e da diferença de concentração, como mostra a equação (19).

$$N_{O,y} = -K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L \cdot (c_{L,y} - c_{L,y}^*) \quad (19)$$

$N_{O,y}$  = taxa global de transferência de massa  $[M.T^{-1}]$

$K_{OL,y}$  = coeficiente global de transferência de massa  $[L.T^{-1}]$

$a$  = área de contato por unidade de volume  $[L^{-1}]$

$V_L$  = volume total do líquido  $[L^3]$

$c_{L,y}$  = concentração da substância no meio líquido  $[M.L^{-3}]$

$c_{L,y}^*$  = concentração da substância no meio líquido no equilíbrio

com a fase gasosa  $[M.L^{-3}]$ , dada pela lei de Henry:

$$c_{L,y}^* = c_{G,y} / H_y \quad (20)$$

$c_{G,y}$  = concentração da substância na fase gasosa  $[M.L^{-3}]$

$H_y$  = constante de Henry na forma adimensional para a substância  $y$

A relação entre o coeficiente global de transferência de massa e os coeficientes em separado para as fases líquida e gasosa (resistências em série) é dada por:

$$\frac{1}{K_{OL,y}} = \frac{1}{k_{L,y}} + \frac{1}{k_{G,y}H_y} \quad (21)$$

$k_{L,y}$  = coef. de transferência de massa na fase líquida [L.T<sup>-1</sup>]

$k_{G,y}$  = coef. de transferência de massa na fase gasosa [L.T<sup>-1</sup>]

Uma vez que a difusão de substâncias orgânicas apolares é a grosso modo da ordem de 1000 vezes maior na fase gasosa que na água (Emerson, 1975, apud [5]), a taxa de transferência de massa de compostos orgânicos voláteis com valores de  $H_y$  maiores que 0,1 é controlada pela resistência do filme líquido, simplificando a expressão anterior para:

$$K_{OL,y} = k_{L,y} \quad (22)$$

Como o oxigênio tem a transferência controlada pela resistência do filme líquido ( $H_{O_2}=32$ ), a taxa de transferência de compostos voláteis com  $H_y > 0,1$  está relacionada à taxa de transferência do oxigênio. Segundo alguns autores (Tsivoglou et al., 1965; Rathbun et al., 1978, apud [5]), demonstra-se teórica e experimentalmente que a relação entre o coeficiente global de transferência de massa de um composto volátil ( $H_y > 0,1$ ) e do oxigênio independe da temperatura e do grau de turbulência na água, e essa relação é dada por:

$$\beta_y = \frac{K_{OL,y}}{K_{OL,O_2}} = \frac{D_y}{D_{O_2}} = \frac{V_{c,O_2}}{V_{c,y}} \quad (23)$$

$D_y, D_{O_2}$  = coeficientes de difusão molecular na água da substância  $y$  e do oxigênio, respectivamente [ $L^2.T^{-1}$ ]

$V_{c,y}, V_{c,O_2}$  = volume crítico da substância  $y$  e o oxigênio, respectivamente [ $L^3.mol^{-1}$ ]

$\beta_y$  = relação entre o coeficiente global de transferência de massa da substância  $y$  e do oxigênio

$\delta$  = constante empírica

Na indisponibilidade de valores experimentais de  $\beta_y$ , este pode ser estimado em função dos volumes críticos, considerando o valor de  $\delta$  entre  $-2/3$  e  $-1/3$ . A Tabela 1 mostra alguns valores de  $\beta_y$ .

Tabela 1 - Relação  $\beta_y$  para algumas substâncias voláteis [5]

Substância	$H_y$	$\beta_y$
dicloroetileno	15,70	0,62
tetracloroetileno	1,06	0,55
benzeno	0,24	0,53
tolueno	0,25	0,53
trimetilbenzeno	0,26	0,39
diclorobenzeno	0,14	0,39
oxigênio	32,00	1,00
criptônio		0,82
dióxido de carbono		0,89
nitrogênio		0,91
etileno		0,89
propano		0,72
clorofórmio		0,66
dicloroetano		0,71

Um modelo pode ser desenvolvido como segue para a transferência de gases no caso da passagem de bolhas de ar pelo meio líquido. Assume-se

um volume de líquido homogêneo  $V_L$ , e uma série de bolhas passando pelo líquido. Desprezando as mudanças de pressão e volume das bolhas pode-se escrever a seguinte equação de balanço de massa para a subida de uma bolha de ar:

$$V_B \frac{dc_{G,y}}{dt} = K_{OL,y} \cdot A_B \cdot (c_{L,y} - c_{L,y}^*) \quad (24)$$

$V_B$  = volume da bolha [ $L^3$ ]

$A_B$  = área superficial da bolha [ $L^2$ ]

Assumindo:

$$\frac{A_B}{V_B} = \frac{a \cdot V_L}{V_G} \quad (25)$$

$V_G$  = volume total de bolhas no líquido [ $L^3$ ]

E trocando a concentração na fase gasosa pela concentração na fase líquida que estaria em equilíbrio, tem-se:

$$\frac{dc_{L,y}^*}{dt} = \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot V_G} (c_{L,y} - c_{L,y}^*) \quad (26)$$

Integrando com as condições iniciais  $c_{L,y}^*=0$  para  $t=0$  e assumindo que  $c_{L,y}$  permanece constante durante a passagem da bolha, resulta:

$$\frac{c_{L,y}^*}{c_{L,y}} = 1 - \exp \left[ - \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G} \left( \frac{t}{\tau_G} \right) \right] \quad (27)$$

$Q_G = \text{vazão de gás } [L^3 \cdot T^{-1}]$

$\tau_G = V_G/Q_G = \text{tempo de contato das bolhas } [T]$

A Figura 1 mostra a relação  $c_{L,y}^*/c_{L,y}$  em função da fração do tempo de contato para diferentes valores do grupo adimensional  $(K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L)/(H_y \cdot Q_G)$ . Para  $t/\tau_G=1$ , a relação  $c_{L,y}^*/c_{L,y}$  indica o grau de saturação do gás liberado. Observa-se que para altos valores de  $(K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L)/(H_y \cdot Q_G)$ , o gás fica saturado com o composto a ser removido ( $c_{L,y}^*/c_{L,y}=1$ ). Isto pode ser causado por altos valores de  $H_y$ , ou longo tempo de contato das bolhas com a fase líquida.

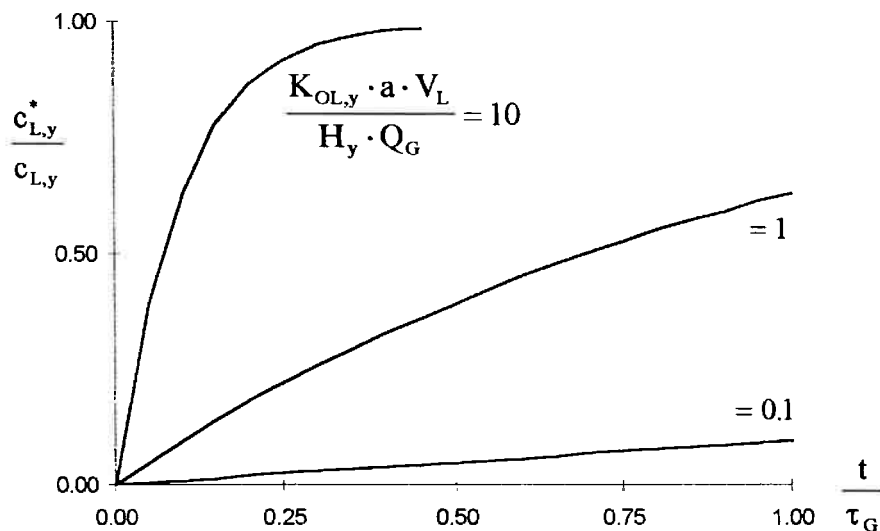


Figura 1 - Relação  $c_{L,y}^*/c_{L,y}$  em função de  $t/\tau_G$  para diferentes valores de  $(K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L)/(H_y \cdot Q_G)$

Considerando que valores determinados experimentalmente de  $K_{OL,y} \cdot a$  representam a média para uma determinada instalação, pode-se calcular a taxa de transferência de massa  $F_y$  de um composto  $y$  da fase líquida para a gasosa como:

$$F_y = Q_G \cdot c_{G,y}(t = \tau_G) = Q_G \cdot H_y \cdot c_{L,y} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G}\right) \right] \quad (28)$$

$F_y$  = taxa de transferência do composto  $y$  da fase líquida para a gasosa [ $M \cdot T^{-1}$ ]

No caso de transferência de oxigênio da fase gasosa para a líquida, a equação (28) pode ser aplicada com as substituições:

$$\begin{aligned} c_{L,y} &= c_{L,O_2,sat} - c_{L,O_2} \\ c_{L,y}^* &= c_{L,O_2,sat} - c_{L,O_2}^* \end{aligned} \quad (29)$$

Resultando:

$$F_{O_2} = Q_G \cdot H_{O_2} \cdot (c_{L,O_2,sat} - c_{L,O_2}) \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{K_{OL,O_2} \cdot a \cdot V_L}{H_{O_2} \cdot Q_G}\right) \right] \quad (30)$$

Em reatores por batelada, assumindo que a remoção de um composto  $y$  ocorre apenas na interface das bolhas, a seguinte equação de balanço de massa pode ser escrita:

$$V_L \frac{dc_{L,y}}{dt} = F_y \quad (31)$$

Integrando (31), após substituição com (28), e tendo como condição inicial  $c_{L,y} = c_{L,y,0}$  para  $t=0$ , resulta:

$$-\ln\left(\frac{c_{L,y}}{c_{L,y,0}}\right) = \frac{Q_G \cdot H_y}{V_L} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G}\right) \right] \cdot t \quad (32)$$



O coeficiente angular  $\alpha$  da reta obtida através dos dados de  $\ln(c_{L,y}/c_{L,y,0})$  e  $t$  pode ser expresso por:

$$\alpha = \frac{Q_G \cdot H_y}{V_L} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G}\right) \right] \quad (33)$$

Com o qual pode-se obter o coeficiente de transferência de massa:

$$K_{OL,y} \cdot a = -\frac{H_y \cdot Q_G}{V_L} \ln\left(1 - \alpha \frac{V_L}{H_y \cdot Q_G}\right) \quad (34)$$

A equação (32) apresenta duas situações limites:

$$1. \text{ Para } \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G} \gg 1 \Rightarrow -\ln\left(\frac{c_{L,y}}{c_{L,y,0}}\right) = \frac{Q_G \cdot H_y}{V_L} \cdot t \quad (35)$$

O termo exponencial tende a zero. Este caso representa a situação onde o gás sai saturado com o composto a ser removido. Nessas condições, a equação (35) pode ser usada na determinação da constante da lei de Henry ( $H_y$ ), conforme proposto por Mackay et al., 1979, apud [5], mas o coeficiente de transferência de massa não pode ser determinado.

$$2. \text{ Para } \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G} \ll 1 \Rightarrow -\ln\left(\frac{c_{L,y}}{c_{L,y,0}}\right) = K_{OL,y} \cdot a \cdot t \quad (36)$$

Que representa a situação onde o gás liberado está longe da saturação, devido ao alto valor de  $H_y$  ou de  $Q_G$ . Nessa condição, os resultados experimentais permitem a determinação de  $K_{OL,y} \cdot a$ , mas não de  $H_y$ .

Em reatores de fluxo contínuo e mistura completa, assumindo novamente que a remoção de um composto  $y$  ocorre apenas na interface das bolhas, a seguinte equação de balanço de massa pode ser escrita:

$$V_L \frac{dc_{L,y}}{dt} = Q_L \cdot (c_{L,y,a} - c_{L,y}) - F_y \quad (37)$$

$Q_L$  = vazão do líquido [ $L^3 \cdot T^{-1}$ ]

$c_{L,y,a}$  = concentração afluyente do composto  $y$  [ $M \cdot L^{-3}$ ]

Em regime permanente ( $dc_{L,y}/dt=0$ ), e substituindo  $F_y$  (28):

$$\frac{c_{L,y}}{c_{L,y,a}} = \frac{1}{1 + \frac{H_y \cdot Q_G}{Q_L} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G}\right) \right]} \quad (38)$$

Que pode ser reduzida a duas situações limite:

$$1. \text{ Para } \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G} \gg 1 \Rightarrow \frac{c_{L,y}}{c_{L,y,a}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_G \cdot H_y}{Q_L}} \quad (39)$$

$$2. \text{ Para } \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{H_y \cdot Q_G} \ll 1 \Rightarrow \frac{c_{L,y}}{c_{L,y,a}} = \frac{1}{1 + \frac{K_{OL,y} \cdot a \cdot V_L}{Q_L}} \quad (40)$$

No primeiro caso, com saturação do gás liberado, e longe da saturação no segundo caso.

Matter-Müller [5] observou ainda uma variação significativa do coeficiente de transferência de massa na presença de surfactantes, com uma relação variando entre 0,54 e 1,09.

Kyosai e Rittmann [12] chamam a atenção ao fato de que importante parcela da remoção nas unidades de arraste por ar difuso ocorre na superfície (17 a 60% para quatro solventes clorados utilizados e cerca de 6% para o oxigênio).

#### **4. METODOLOGIA**

##### **4.1. Influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência de oxigênio da atmosfera para o meio líquido**

Para avaliar a influência do gradiente médio de velocidades sobre o coeficiente de transferência de massa foram realizados 22 ensaios, que tiveram a duração entre 2 e 17 horas.

Estes ensaios foram realizados em laboratório, em um recipiente com as seguintes dimensões: 20 cm de largura, 20 cm de comprimento, e 25 cm de altura útil. Neste recipiente, foram introduzidos 8,8 litros de água ultra pura, até completar o nível de 22 cm, mais traços de cloreto de cobalto, e sulfito de sódio até que fosse removido todo o oxigênio dissolvido. A mistura da solução foi feita com o auxílio de um agitador mecânico. Inicialmente, a paleta foi posicionada no centro do recipiente e o agitador ligado.

A rotação foi ajustada para os valores estipulados (130 a 390 rpm) e a concentração de oxigênio dissolvido (OD) medida através de um eletrodo de membrana. As leituras de OD foram registradas a cada 5 minutos e armazenadas na memória de um microcomputador.

Um esquema do aparato utilizado para a realização dos ensaios é mostrado na Figura 2 e na Fotografia 1.

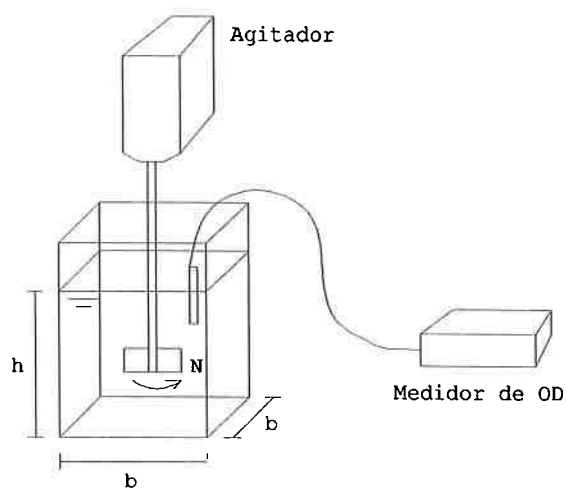
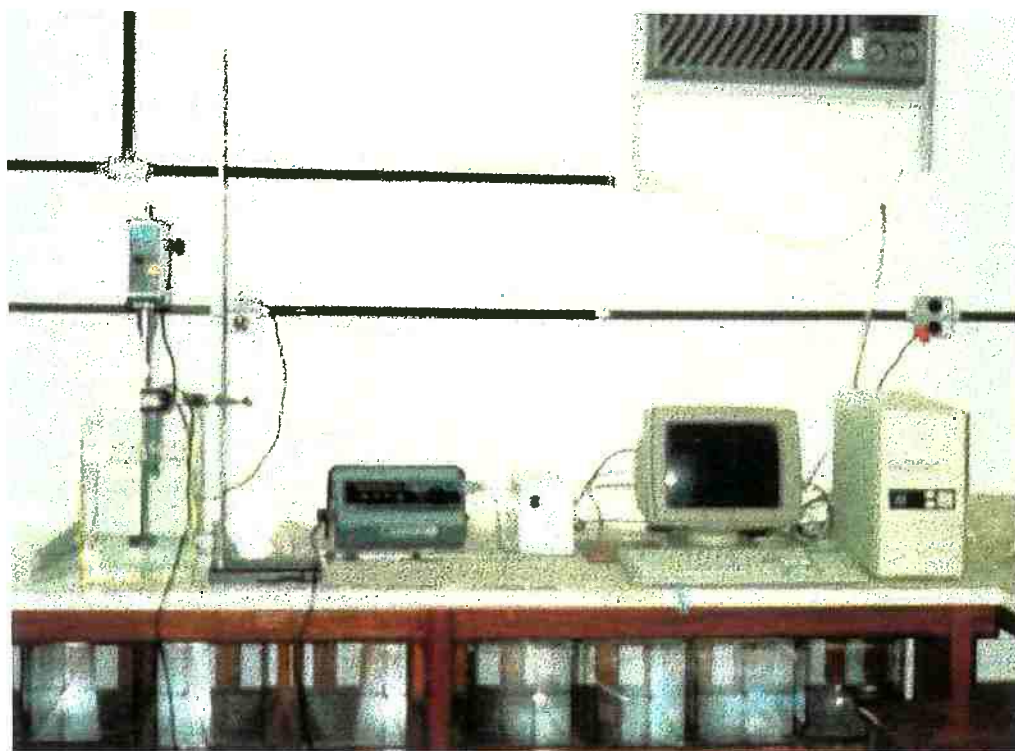
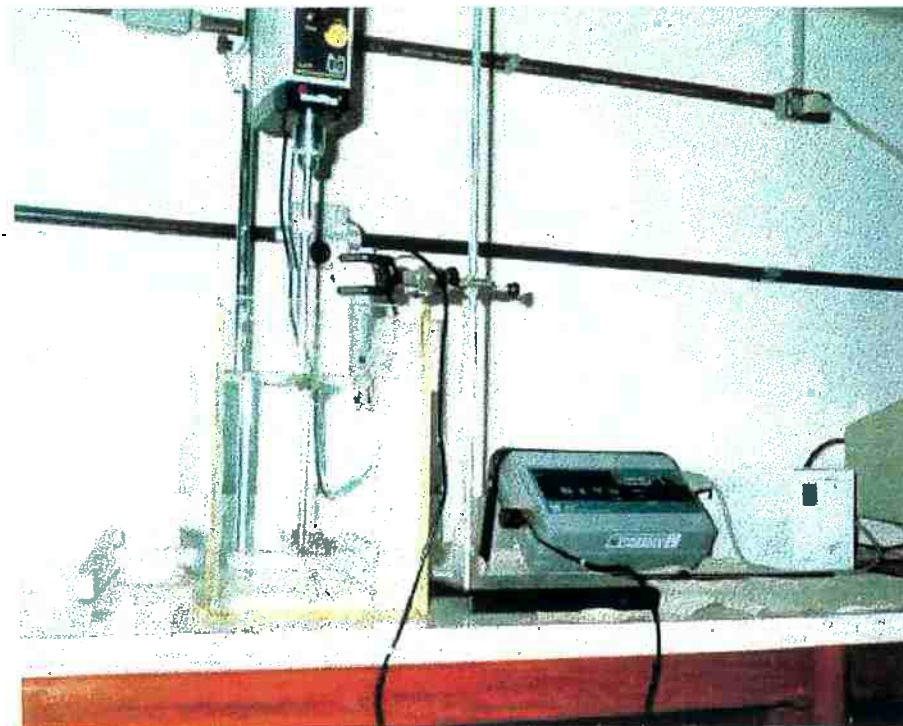


Figura 2 - Esquema do aparato utilizado para determinação da influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência do oxigênio da atmosfera para a fase líquida



Fotografia 1 - Aparato utilizado para determinação da influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência do oxigênio da atmosfera para a fase líquida

Limitou-se a rotação a 400 rpm pois acima deste valor observa-se a formação de vórtices, como mostra a Fotografia 2.



Fotografia 2 - Formação de vórtice com rotações acima de 400 rpm

O gradiente médio de velocidades foi calculado como:

$$G = \sqrt{\frac{P_{ot}}{\mu \cdot V}} \quad (41)$$

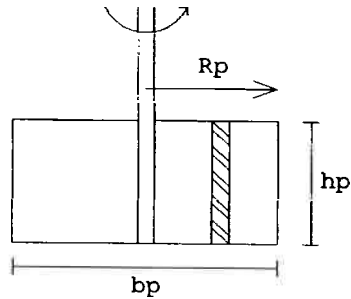
$G$  = gradiente médio de velocidades [ $T^{-1}$ ]

$P_{ot}$  = potência introduzida pela paleta [ $M.L^2.T^{-3}$ ]

$\mu$  = viscosidade dinâmica do líquido [ $M.L^{-1}.T^{-1}$ ]

$V$  = volume do reator [ $L^3$ ]

A potência introduzida por uma paleta imersa no líquido a uma distância  $R_p$  do eixo



é dada por:

$$P_{ot} = F_d \cdot v_{lp} \quad (42)$$

$F_d$  = força de arrasto  $[M.L.T^{-2}]$

$v_{lp}$  = velocidade da paleta em relação ao líquido  $[L.T^{-1}]$

A força de arrasto é dada por:

$$F_d = \frac{\gamma \cdot C_d \cdot v_{lp}^2 \cdot A_p}{2g} \quad (43)$$

$\gamma$  = peso específico da água  $[M.L^{-2}.T^{-2}]$

$C_d$  = coeficiente de arrasto

$A_p$  = área da paleta  $[L^2]$

$g$  = aceleração da gravidade  $[L.T^{-2}]$

Combinando as equações (42) e (43) resulta:

$$P_{ot} = \frac{\gamma \cdot C_d \cdot A_p \cdot v_{lp}^3}{2g} \quad (44)$$

Assumindo que  $k_{lp}$  seja igual à relação entre a velocidade do líquido e a da paleta, tem-se:

$$\begin{aligned} v_{lp} &= v_p - v_l \\ v_{lp} &= v_p \cdot (1 - k_{lp}) \end{aligned} \quad (45)$$

$v_p$  = velocidade da paleta [L.T<sup>-1</sup>]

$v_l$  = velocidade do líquido [L.T<sup>-1</sup>]

$k_{lp} = v_l/v_p$

A velocidade da paleta é dada por:

$$v_p = 2\pi \cdot R_p \cdot N_r \quad (46)$$

$R_p$  = distância do eixo à extremidade da paleta [L]

$N_r$  = rotação do motor [T<sup>-1</sup>]

Combinando-se as equações, utilizando dados no S.I., rotação em rpm, e

$g = 9.8 \text{ m/s}^2$ , tem-se:

$$\begin{aligned} P_{ot} &= \frac{\gamma \cdot C_d \cdot A_p \cdot v_{lp}^3}{2g} = \frac{\gamma \cdot C_d \cdot A_p \cdot (1 - k_{lp})^3 \cdot v_p^3}{2g} \\ &= \frac{\gamma \cdot C_d \cdot A_p \cdot (1 - k_{lp})^3 \cdot (2\pi)^3 \cdot R_p^3 \cdot N_r^3}{2g \cdot 60^3} \\ &= 5.85 \cdot 10^{-5} \cdot \gamma \cdot C_d \cdot A_p \cdot (1 - k_{lp})^3 \cdot R_p^3 \cdot N_r^3 \end{aligned} \quad (47)$$



E integrando para toda a área de uma paleta de largura  $b_p$  e altura  $h_p$ :

$$P_{ot} = 1.46 \cdot 10^{-5} \cdot \gamma \cdot C_d \cdot (1 - k_{lp})^3 \cdot N_r^3 \cdot h_p \cdot b_p^4 \quad (48)$$

O valor de  $C_d$  pode ser obtido da Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de  $C_d$  em função da relação  $b_p/h_p$  [27]

$b_p/h_p$	$C_d$
1	1,10
2	1,15
4	1,19
10	1,29
18	1,40
20	1,46

Havendo apenas a troca superficial, a variação de concentração de oxigênio após redução com sulfito de sódio fica sendo equacionada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{V}{A} \cdot \frac{dC}{dt} &= -K_1 \cdot (C - C_{eq}) \\ X &= C - C_{eq} \Rightarrow dC = dX \\ \frac{V}{A} \cdot \frac{dX}{dt} &= -K_1 \cdot X \Rightarrow \frac{V}{A} \cdot \frac{dX}{X} = -K_1 \cdot dt \\ \frac{V}{A} \cdot \int_{X_0}^X \frac{dX}{X} &= -K_1 \cdot \int_{t_0}^t dt \Rightarrow \ln\left(\frac{X}{X_0}\right) = -K_1 \cdot \frac{A}{V} (t - t_0) \\ \frac{C - C_{eq}}{C_0 - C_{eq}} &= \exp\left(-K_1 \cdot \frac{A}{V} t\right) \\ C(t) &= C_{eq} + (C_0 - C_{eq}) \cdot \exp\left(-K_1 \cdot \frac{A}{V} t\right) \end{aligned} \quad (49)$$

Os valores  $C$  são medidos ao longo do tempo  $t$ ;  $A$  e  $V$  são conhecidos;  $C_{eq}$ ,  $C_o$  e  $K_l$  são determinados pelo método dos mínimos quadrados. É feita, então, a correção de  $K_l$  para  $20^\circ\text{C}$  utilizando  $\theta = 1,024$ .

#### 4.2. Modelo proposto

Confirmada a influência do gradiente médio de velocidades na taxa de transferência de massa, foi proposto um modelo de forma semelhante aos apresentados na revisão, porém com as seguintes modificações:

- é considerada a troca múltipla de diversos compostos simultaneamente e não apenas de um único componente;
- ao invés de um coeficiente global para toda a instalação e de valores médios de diâmetro de bolha, velocidade ascensional da mesma, etc, considera-se o  $K_{L,y}$  e os demais dados localmente, integrando-se os resultados ao longo da coluna e na superfície, separadamente;
- o coeficiente  $K_{L,y}$  é considerado como função do gradiente (grau de turbulência no tanque) e da substância ( $\beta_y$ ).

O equacionamento básico, para cada componente, fica na forma:

$$M_y = K_{L,y} \cdot (C^* - C); \quad K_{L,y} = f(G, \beta_y) \quad (50)$$

$M_y$  = fluxo de massa do composto  $y$  por unidade de área [ $\text{M} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{L}^{-2}$ ]

$K_{L,y}$  = coeficiente de transferência de massa do composto y [ $L.T^{-1}$ ]

$G$  = gradiente médio de velocidades [ $T^{-1}$ ]

$\beta_y$  = relação entre  $K_{L,y}$  e  $K_{L,O_2}$

$C^*$  = concentração do composto y que estaria em equilíbrio com a fase gasosa (dada pela lei de Henry,  $C^* = C_g/H_y$ ) [ $M.L^{-3}$ ]

$C_g$  = concentração do composto y na fase gasosa [ $M.L^{-3}$ ]

$C$  = concentração do composto y na fase líquida [ $M.L^{-3}$ ]

A seguir, são apresentadas considerações sobre alguns pontos relacionados ao equacionamento, e depois o esquema de cálculo do modelo proposto.

#### 4.2.1. Efeito da tensão superficial

Uma das possibilidades consideradas no início do trabalho foi o efeito da tensão superficial, aumentando a pressão interna principalmente das bolhas pequenas e assim favorecendo a troca no sentido fase gasosa-fase líquida.

Porém, equacionando e tomando dados sobre esse acréscimo de pressão interna das bolhas em função da tensão superficial e do seu diâmetro:

$$\begin{aligned} d_B \cdot \pi \cdot \sigma &= p_\sigma \cdot \pi \cdot d_B^2 / 4 \\ p_\sigma &= 4 \cdot \sigma / d_B \end{aligned} \tag{51}$$

$d_B$  = diâmetro da bolha [L]

$\sigma$  = tensão superficial [ $M.T^{-2}$ ]

$p_\sigma$  = acréscimo de pressão devido à tensão superficial [ $M.T^{-2}.L^{-1}$ ]

A 20°C, tem-se  $\sigma = 0,0728$  N/m, que resulta nos valores de  $p$  indicados na Tabela 3.

Tabela 3 - Acréscimo de pressão na bolha devido à tensão superficial

$d_B$ (mm)	$p_\sigma$ (atm)
0,1	0,02874
1	0,00287
10	0,00029

Observa-se que o acréscimo de pressão para bolhas de 0,1mm é inferior a 3% da pressão atmosférica, e menos de 0,3% para bolhas com diâmetro de 1mm. Portanto, não é um fator importante e no cálculo da pressão interna das bolhas pode-se considerar apenas a pressão atmosférica mais a devido à profundidade.

#### 4.2.2. Velocidade ascensional das bolhas

A velocidade de ascensão das bolhas no modelo pode ser calculada de forma análoga à de sedimentação de partículas esféricas.

Considerando uma bolha isolada no meio líquido, ela é acelerada no sentido ascendente pela ação do empuxo até que a resistência ao deslocamento seja igual em intensidade, mas de sentido contrário. Pode-se desprezar o peso do gás uma vez que a massa específica do ar à pressão atmosférica é da ordem de um milésimo da massa específica da água.

O empuxo é dado por:

$$F_E = \rho \cdot g \cdot V_B \quad (52)$$

$F_E$  = empuxo [M.L.T<sup>-2</sup>]

$\rho$  = massa específica da água [M.L<sup>-3</sup>]

$g$  = aceleração da gravidade [L.T<sup>-2</sup>]

$V_B$  = volume da bolha [L<sup>3</sup>]

E a força de arrasto:

$$F_D = C_D \cdot A_s \cdot \rho \cdot \frac{v_B^2}{2} \quad (53)$$

$F_D$  = força de arrasto [M.L.T<sup>-2</sup>]

$C_D$  = coeficiente de arrasto

$A_s$  = área da bolha na direção do movimento [L<sup>2</sup>]

$v_B$  = velocidade de ascensão da bolha [L/T]

A equação (53) foi proposta genericamente por Newton, supondo  $C_D$  constante. O coeficiente  $C_D$  na verdade varia com o número de Reynolds, expresso por:

$$Re = \frac{v_B \cdot d_B}{\nu} \quad (54)$$

$d_B$  = diâmetro da bolha [L]

$\nu$  = viscosidade cinemática da água [L<sup>2</sup>.T<sup>-1</sup>]

Quando uma bolha esférica está ascendendo em velocidade constante, as forças de empuxo e arrasto são iguais, ou seja:

$$C_D \cdot A_s \cdot \rho \cdot \frac{v_B^2}{2} = \rho \cdot g \cdot V_B \quad (55)$$

ou

$$v_B = \sqrt{\frac{2 \cdot g \cdot V_b}{C_D \cdot A_s}} = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d_B}{3 \cdot C_D}} \quad (56)$$

Esta equação é válida apenas para valores elevados de  $Re$ , acima de  $2 \times 10^3$ , conforme observado por Camp (apud [27]) pois, para valores menores, o coeficiente  $C_D$  deixa de ser constante, como suposto por Newton. Para pequenos valores de  $Re$  ( $\leq 1$ ), as forças de inércia tornam-se desprezíveis, passando a predominar a ação da viscosidade. Segundo Fair et al. (apud [27]), para o caso de partículas esféricas, tem-se:

$$C_D = 24/Re, \text{ para } Re \leq 1 \quad (57)$$

$$C_D = 0,4, \text{ para } Re \geq 2000 \quad (58)$$

No caso de sedimentação de partículas discretas, esses casos resultam nas conhecidas equações de Stokes (válida em regime laminar) e Newton (válida em regime turbulento).

Há muitas equações propostas para expressar  $C_D$  em função de  $Re$ , quando este varia entre 1 e 2000. Uma das mais usadas é a de Fair et al. (apud [27]), dada por:

$$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{3}{\sqrt{Re}} + 0,34 \quad (59)$$

Conhecido o diâmetro das bolhas, o cálculo da velocidade de ascensão não é direto pois não se conhece inicialmente o regime de escoamento. Além disso, no caso de  $1 < Re < 2000$ , não é possível isolar a velocidade. O seguinte procedimento iterativo mostrou rápida convergência para o resultado:

1. considera-se inicialmente  $C_D = 0,4$

2. calcula-se  $v_B = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d_B}{3 \cdot C_D}}$

3. calcula-se  $Re = \frac{v_B \cdot d_B}{\nu}$

$$C_D = 24 / Re; \text{ para } Re \leq 1$$

4. recalcula-se  $C_D = 0,4; \text{ para } Re \geq 2000$

$$C_D = 24 / Re + 3 / \sqrt{Re} + 0,34; \text{ para } 1 < Re < 2000$$

5. retorna ao ponto 2 até convergir o resultado.

#### 4.2.3. Algoritmo para o modelo proposto

O algoritmo a seguir é proposto para simular o funcionamento de um reator de arraste por ar difuso em batelada, considerando-se mistura completa e ar injetado cuja composição é igual a da atmosfera.

A idéia básica consiste em criar séries de bolhas a cada intervalo de tempo  $dt$ , e rastrear para cada série a transferência de cada substância bem como seus diversos parâmetros (diâmetro, posição na vertical, velocidade, fração molar de cada componente, etc), até que a série seja liberada na atmosfera. A transferência também é calculada na superfície, somando no cálculo da variação de concentração no tanque de cada componente ao longo do tempo.

1. São dados:

$V_{tq}$  = volume do tanque [ $L^3$ ]

$h$  = altura útil do tanque [L]

$A_s$  = área superficial [ $L^2$ ]

$n_{cmp}$  = número de substâncias envolvidas

$c_i$  = concentração inicial da substância  $i$  no líquido [ $M.L^{-3}$ ]

$H_i$  = constante de Henry para cada substância

$\beta_i$  = relação entre  $K_{Li}/K_{LO2}$

$M_{mol_i}$  = massa molecular para cada substância [ $M.mol^{-1}$ ]

$N_{atm_i}$  = fração molar de cada substância na atmosfera

$q$  = vazão de ar na saída dos difusores [ $L^3.T^{-1}$ ]

(obs: lembrar que a vazão de ar, em volume, varia com a pressão)

$d_i$  = diâmetro inicial das bolhas, na saída dos difusores [L]

$dt$  = intervalo de tempo para discretização [T]

(pode-se adotar por exemplo  $dt=h/v(d_i)/20$ )

$t_f$  = tempo final da simulação [T]

2. Constantes conhecidas:

$R = 8,3144 \text{ N.m/mol/K}$  (constante dos gases)



$P_{atm} = 101325 \text{ N/m}^2$  (pressão atmosférica à 0 m do nível do mar)

$T = 293 \text{ K}$  (temperatura,  $293 \text{ K} = 20^\circ\text{C}$ , alterar se necessário)

$g = 9,81 \text{ m/s}^2$  (aceleração da gravidade)

$\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3$  (massa específica da água)

$\mu = 0,001 \text{ Kg/m/s}$  (viscosidade dinâmica da água)

### 3. Funções conhecidas:

$K_L(G, i) = K_L(G, O_2) * K_T(T) * \beta_i =$  coeficiente de transferência de massa  $[\text{L.T}^{-1}]$  em função do gradiente, da temperatura e da substância  $i$ .

$K_L(G, O_2)$  é obtido pela calibração do modelo (item 5.2);

$K_T(T) = 1,024^{(T-20)}$  (fator de correção da temperatura);

$v_B(d) =$  velocidade ascensional das bolhas  $[\text{L.T}^{-1}]$ , em função de seu diâmetro  $[\text{L}]$ . O procedimento de cálculo já foi apresentado anteriormente (item 4.2.2).

### 4. Calcula-se inicialmente

Massa específica de cada componente na atmosfera  $[\text{M.L}^{-3}]$

$$D_{da_i} = P_{atm} / R / T * M_{mol_i} * N_{atm_i}$$

### 5. Processo iterativo

incrementa tempo:  $t = t + dt$

cria nova série de bolhas, com os dados iniciais:

$z = h$  (profundidade,  $z = 0$  indica a superfície)

$d = d_i$  (diâmetro = diâmetro inicial)

$vol = \pi / 6 * d^3$  (volume inicial da bolha)

$nb=q*dt/vol$  (número de bolhas na série)

$ab=\pi*d^2$  (área da superfície da bolha)

$vel=v_B(d)$  (velocidade)

$p=patm+z*\rho*g$  (pressão na profundidade z)

para cada componente

$nm_i=Na_{tm_i}*p*vol/R/Temp$  (número de moles em cada bolha)

$m_i=nm_i*M_{mol_i}$  (massa inicial do componente na bolha)

calcula a potência dissipada e o gradiente

$Pot=somat\acute{o}ria(vol*\rho*g*vel*nb)$

$G=raiz(Pot/\mu/Vtq)$

fluxo de massa por área na superfície para cada componente

$tts_i=K_L(G,i)*(D_{dar_i}/H_i-c_i)$

idem em cada série de bolhas, e para cada componente

$ttb_i=K_L(G,i)*(m_i/Vol/H_i-c_i)$

corrige  $c_i$  (de cada componente) pelo fluxo de massa na superfície

$c_i=c_i+tts_i*As*dt/Vtq$

atualiza os dados em cada série de bolhas

$tmb=0$  (número de moles em cada bolha da série)

para cada componente

$dm_i=ttb_i*ab*dt$  (calcula a troca de massa de i na bolha)

se  $dm_i>m_i$  considera  $dm_i=m_i$

(obs: preciosismo numérico para o caso da aproximação de 1ª ordem resultar numa transferência maior que a massa contida na bolha, nesse caso faz a troca ser igual a massa interna desse componente)

$m_i=m_i-dm_i$  (corrige a massa de i na bolha)

$nm_i=m_i/M_{mol_i}$  (recalcula o número de moles)

$tmb=tmb+nm_i$  (acrescenta à  $\Sigma$  do número de moles da bolha)

corrige  $c_i$  pelo fluxo de massa nas bolhas

$$c_i = c_i + dm_i \cdot nb / V \cdot t_q$$

se  $t_{mb} < 1e-12$ , elimina-se a série de bolhas  
 (toda a massa foi transferida, a bolha deixa de existir!)

caso contrário, calcula seus novos dados para  $t+dt$ :

$$z = z - vel \cdot dt \text{ (posição na vertical)}$$

$$p = p_{atm} + z \cdot \rho \cdot g \text{ (pressão na profundidade } z)$$

$$vol = t_{mb} \cdot R \cdot Temp / p \text{ (volume, com base no } t_{mb})$$

$$d = (6 \cdot vol / \pi)^{1/3} \text{ (diâmetro)}$$

$$ab = \pi \cdot d^2 \text{ (área da superfície da bolha)}$$

$$vel = v(d) \text{ (velocidade)}$$

se  $z < 0$ , elimina-se a série de bolhas  
 (neste caso, a série foi liberada para a atmosfera)

apresenta-se os resultados de interesse (concentração de cada  
 componente no líquido, dados de cada série de bolhas, resumo de  
 transferência de massa na superfície e nas bolhas, etc)

repete-se o passo 5 até que  $t \geq t_f$

Esse algoritmo pode ser facilmente adaptado para outros casos como  
 fluxo variado no tempo (tanto em vazão como na concentração de cada  
 substância) ou fluxo contínuo (com uma vazão e efluente de  
 características constantes basta deixar processando até que os  
 diversos parâmetros não se alterem mais no tempo).

### 4.3. Calibração do modelo proposto

A calibração do modelo foi feita através dos resultados de transferência de oxigênio em uma instalação piloto de arraste com ar difuso.

Esta instalação era contituída basicamente de um tanque de aeração de 2,5 metros de diâmetro e 6 metros de altura. Em seu interior foi instalada uma malha de tubos por onde circulava o ar comprimido. Este era gerado em compressor e purificado com filtros de água e de óleo. Sua pressão era regulada por meio de uma válvula com manômetro e a seguir, a vazão de ar era medida. Outro manômetro foi instalado à saída do medidor. As bolhas eram formadas pela passagem do ar da malha de tubos através de domos cerâmicos.

A 2 metros e 4 metros de altura da base, foram inseridos eletrodos de membrana, que registravam automaticamente o oxigênio dissolvido (OD). Do lado externo do tanque de aeração foi instalada uma bomba centrífuga para a dosagem de sulfito de sódio.

O esquema da instalação piloto está indicado na Figura 3 e nas Fotografias 3 a 7.

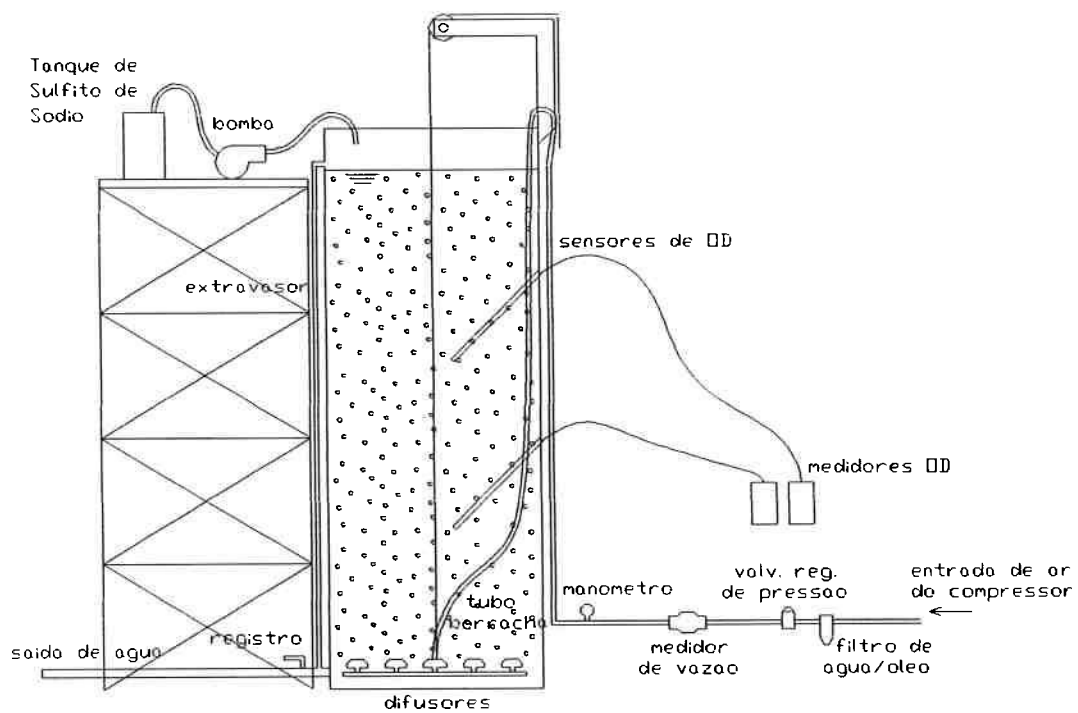
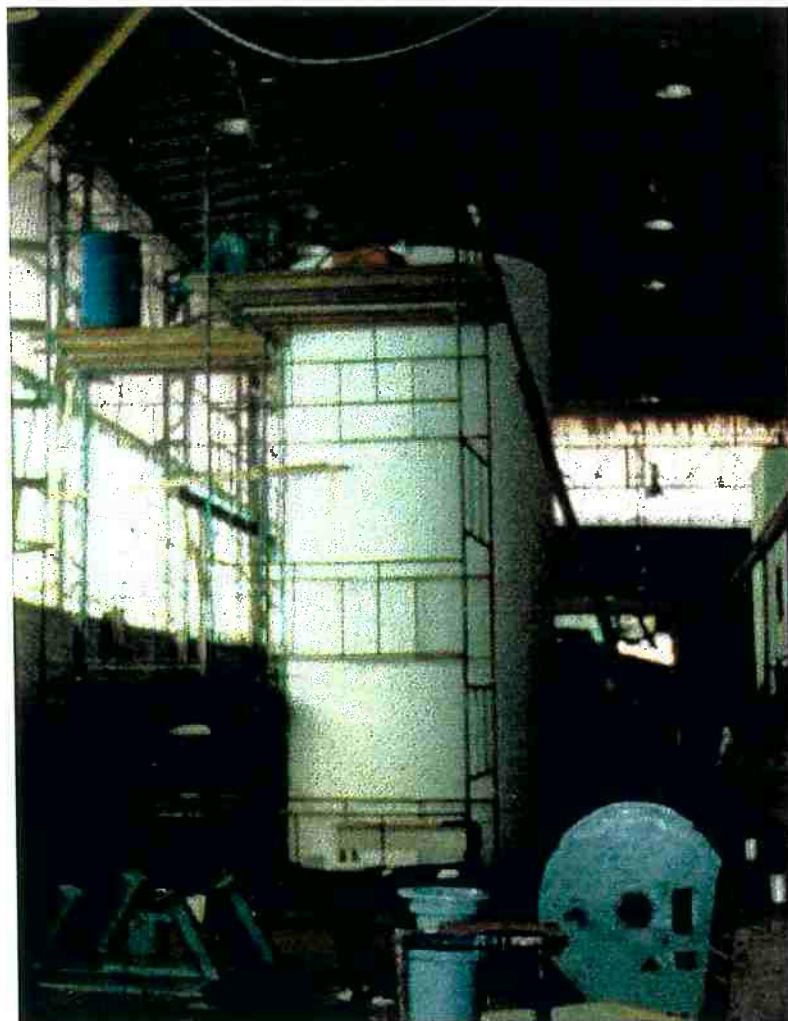
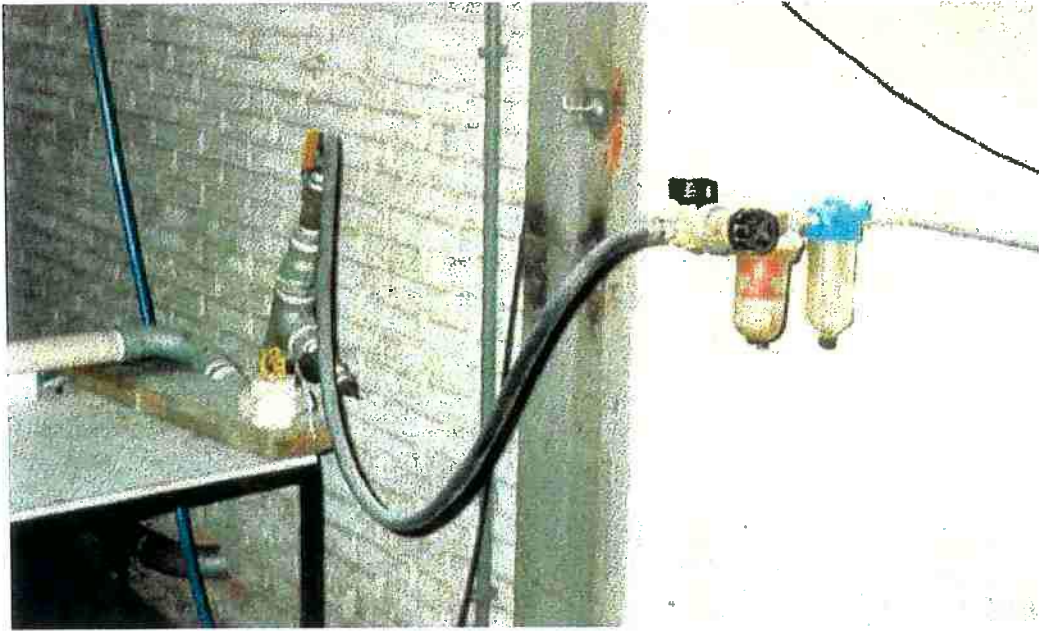


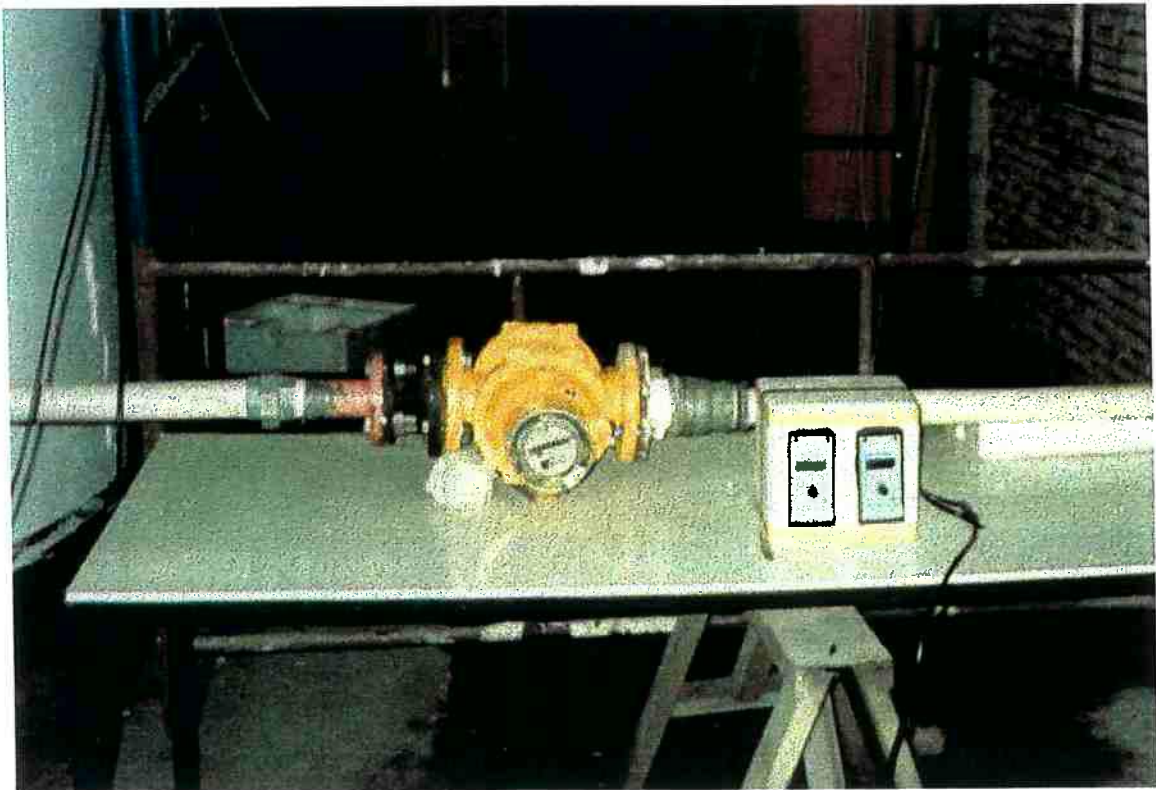
Figura 3 - Esquema da instalação piloto de arraste com ar difuso



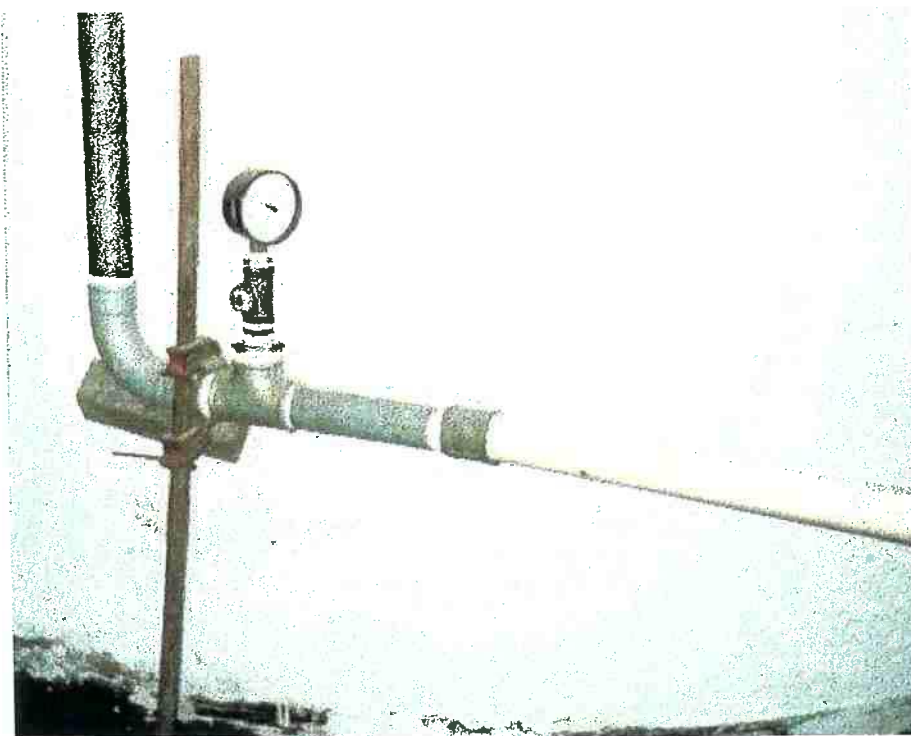
Fotografia 3 - Vista lateral da instalação piloto de arraste com ar difuso



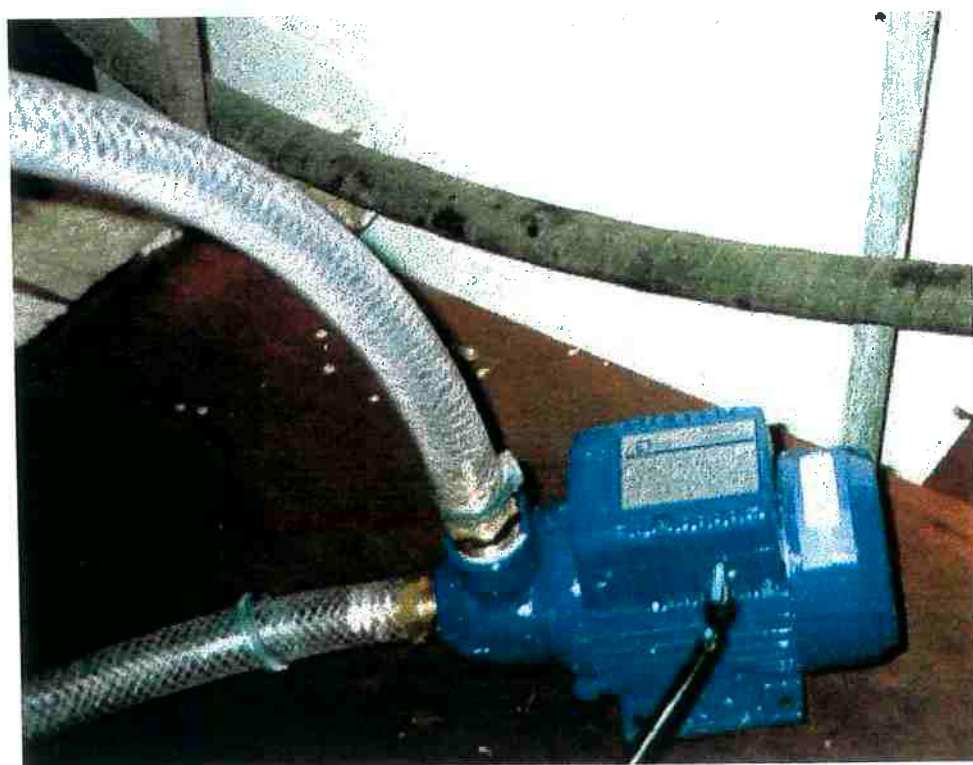
Fotografia 4 - Válvula reguladora de pressão e filtros de água/óleo



Fotografia 5 - Medidor de vazão de ar e medidores de OD



Fotografia 6 - Manômetro após o medidor de vazão de ar



Fotografia 7 - Bomba para dosagem de sulfito pré-diluído



Fez-se uma série de ensaios por batelada com diferentes vazões de ar, entre 10 e 40 m<sup>3</sup>/h, medindo-se em cada um a variação de concentração de OD após redução com sulfito de sódio e cloreto de cobalto.

O procedimento dos ensaios consistiu em:

- trocar inicialmente a água do tanque de aeração, e dissolver cloreto de cobalto, catalizador da redução do O<sub>2</sub> com sulfito de sódio, cerca de 30g para 30m<sup>3</sup> de volume de água;
- para cada ensaio, preparar a solução de sulfito de sódio, com pré-diluição na bombona de 50 l (1,5 Kg);
- dosar rapidamente o sulfito no tanque com uma pequena bomba centrífuga;
- medir a variação de OD ao longo do tempo.

## 5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

São apresentados a seguir os resultados dos ensaios para a determinação da curva  $K_L(G)$ , bem como dos ensaios em instalação piloto.

### 5.1. Determinação de $K_{L,O_2}(G)$

Os gráficos a seguir mostram a variação de oxigênio dissolvido (OD) com o tempo (t), para diferentes valores de rotação do agitador.

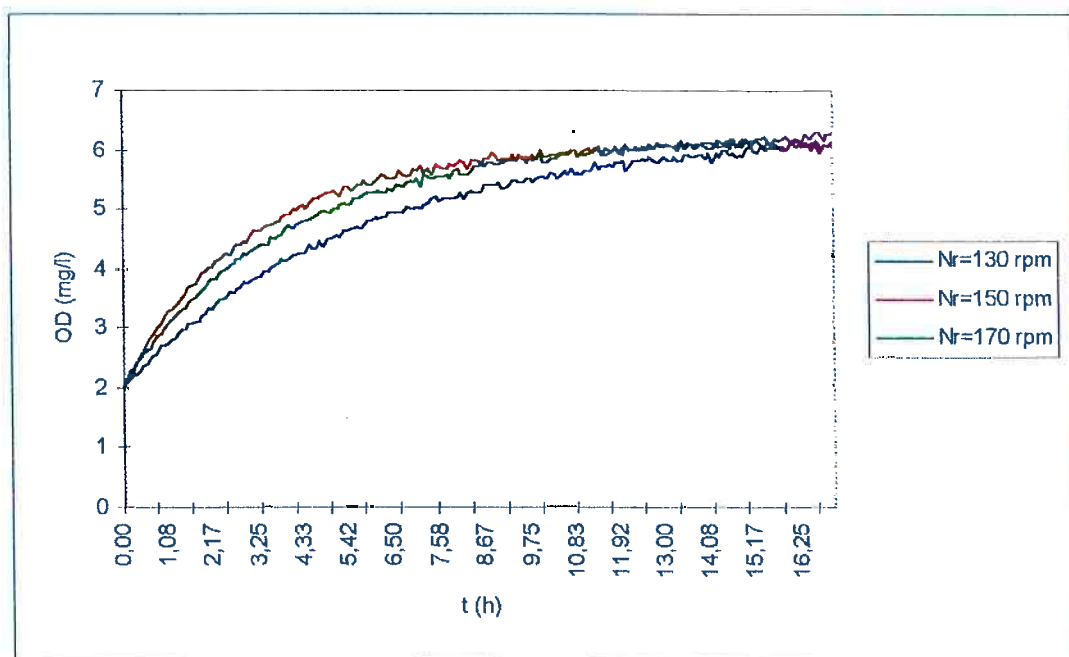


Figura 4 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações Nr=130-150-170 rpm

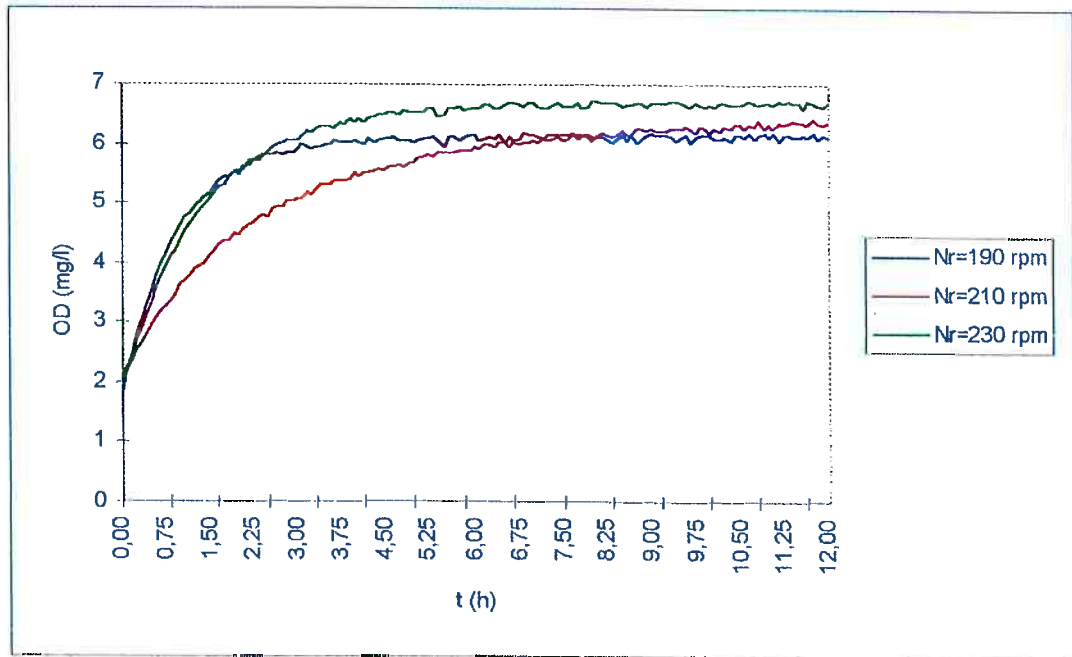


Figura 5 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações Nr=190-210-230 rpm

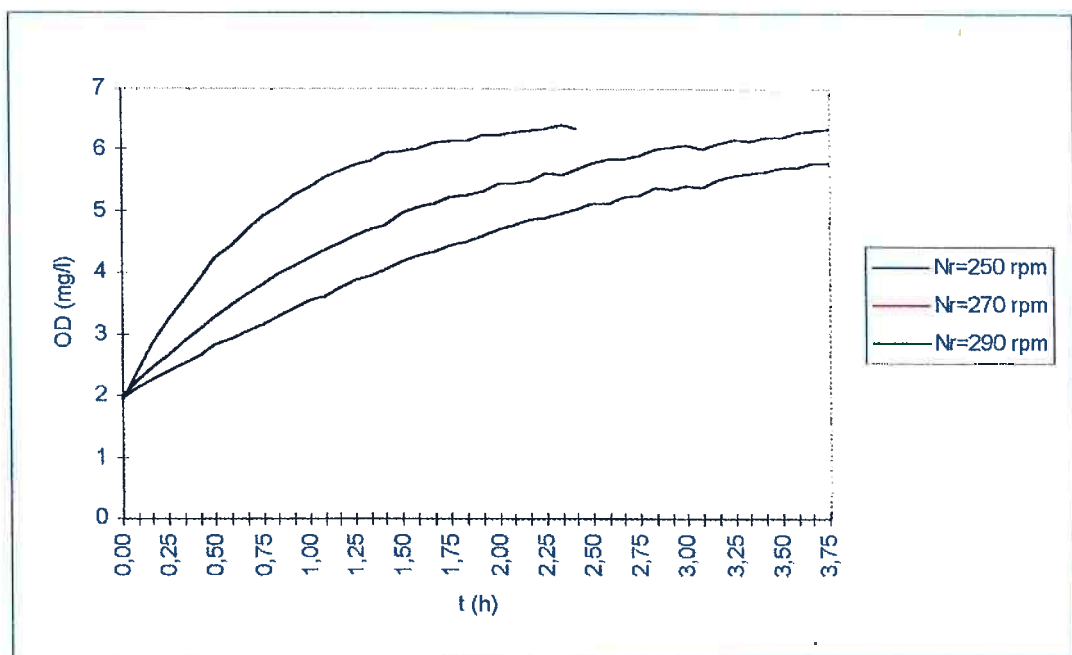


Figura 6 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações Nr=250-270-290 rpm

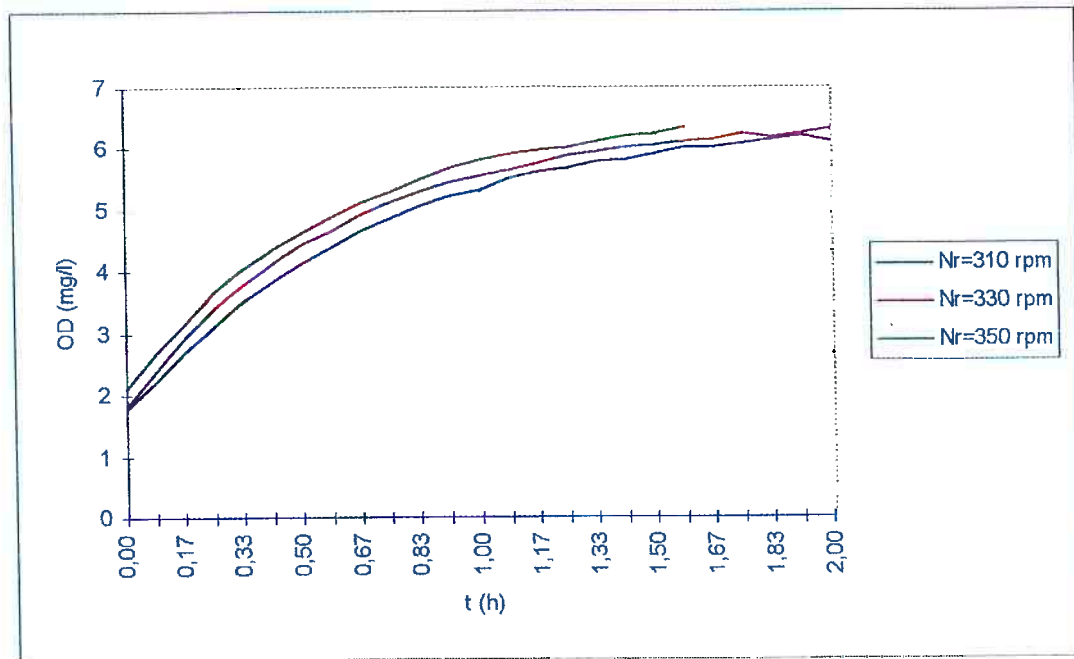


Figura 7 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações Nr=310-330-350 rpm

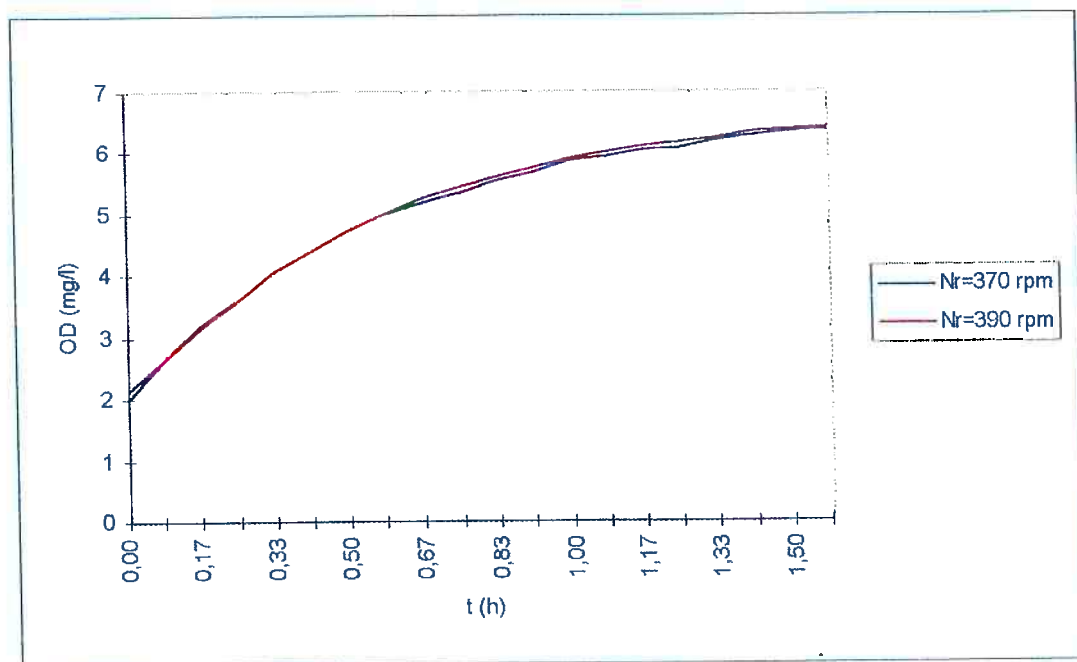


Figura 8 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) para as rotações Nr=370-390 rpm

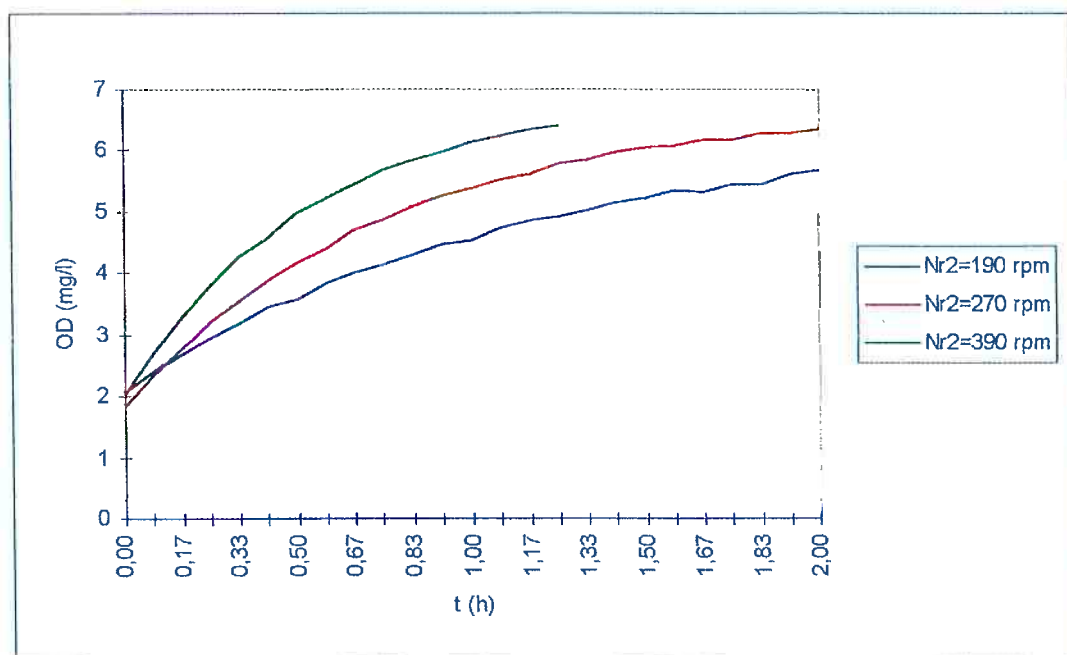


Figura 9 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) pelo tempo (t) na repetição dos ensaios com rotações Nr=190-270-390 rpm

Para cada uma das curvas foram determinados  $C_{eq}$ ,  $C_o$  e  $K_l$  pelo método dos mínimos quadrados. Os resultados na determinação de  $K_l$ , e a correção devido à temperatura, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados na determinação de  $K_l(G)$

Nr (rpm)	$K_{lT}$ (m/h)	T (°C)	G ( $s^{-1}$ )	KI ( $10^{-6}$ m/s)
130	0,0381	23,7	53	9,7
150	0,0684	26,9	65	16,1
170	0,0527	26,7	79	12,5
190	0,3707	26,4	213	88,5
210	0,3855	26,3	273	92,2
230	0,2265	27,0	93	53,3
250	0,3053	26,4	175	72,9
270	0,3236	27,6	194	75,1
290	0,3625	26,2	232	86,9
310	0,3816	26,2	252	91,5
330	0,0854	26,2	108	20,5
350	0,1593	24,9	124	39,4
370	0,1394	24,4	140	34,9
390	0,0918	25,2	157	22,5
190	0,1946	24,2	93	48,9
270	0,2896	24,2	157	72,8
390	0,3948	24,3	273	99,0

Nr = rotação do agitador (rpm)

$K_{lT}$  = coeficiente de transferência de oxigênio (m/h)

T = temperatura (°C)

G = gradiente médio de velocidades ( $s^{-1}$ )

KI =  $K_{lT}$  corrigido para  $T=20^{\circ}C$  ( $10^{-6}$  m/s)

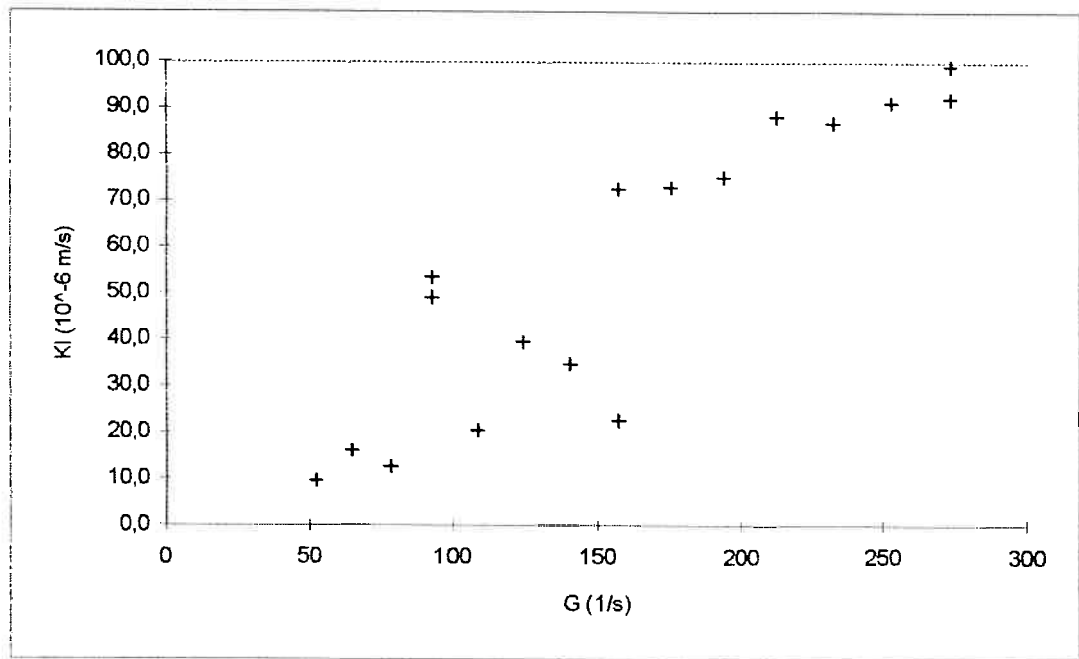


Figura 10 - Coeficiente de transferência de oxigênio (Kl) em função do gradiente médio de velocidades (G)

Observa-se com clareza na Figura 10 a variação da taxa de transferência de oxigênio em função do gradiente médio de velocidades. Nota-se ainda que o valor tende a ser constante para maiores valores do gradiente. Uma curva média foi ajustada conforme se observa na Figura 11.

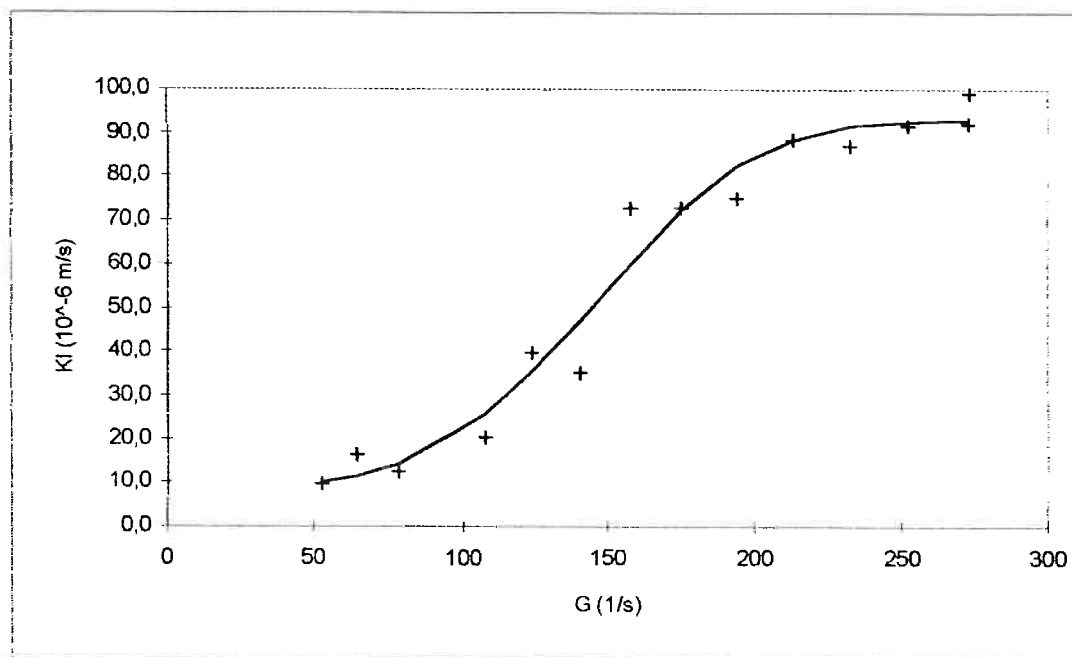


Figura 11 - Curva ajustada do coeficiente de transferência de oxigênio em função do gradiente médio de velocidades

A curva ajustada é dada pela equação:

$$K_{L,O_2} = 93 - 84 \cdot \exp\left(-\left(G/160\right)^{3,8}\right) \quad (60)$$

$K_{L,O_2}$  = coeficiente de transferência de massa para  $O_2$  a  $20^\circ C$  ( $10^{-6}$  m/s)

$G$  = gradiente médio de velocidades ( $s^{-1}$ )



## 5.2. Calibração do modelo proposto

Utilizando a metodologia descrita no item 4.3, foram realizados 6 ensaios, com vazões de ar variáveis conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Vazões de ar utilizadas nos ensaios realizados na instalação piloto

Q(m <sup>3</sup> /h)	Pi(atm)	Qc(m <sup>3</sup> /h)	Qc(m <sup>3</sup> /s)	G(s <sup>-1</sup> )
40	2,20	80	0,0222	242
30	1,45	46	0,0128	184
20	1,00	25	0,0069	135
15	0,80	17	0,0047	111
10	0,75	11	0,0030	89

Q = vazão de ar no medidor

Pi = pressão na entrada do medidor

Qc = vazão corrigida para o fundo do tanque

G = gradiente médio de velocidades

Os dados de entrada foram os seguintes:

- Volume do tanque ( $tq.vtq=Pi*6*2.5^2/4$ ): 29,5 m<sup>3</sup>;
- Altura do tanque (tq.h): 6 m;
- Area do tanque ( $tq.as=Pi*2,5^2/4$ ): 4,9 m<sup>2</sup>;
- Temperatura: 26 °C;
- compostos: 2 (O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>);
- concentração inicial O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 0,002/0,019 kg/m<sup>3</sup>;
- constante da lei de Henry O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 32/64;
- Bi O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 1,00/0,91;
- massa molecular O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 0,032/0,028 Kg/mol;
- fração molar na atmosfera O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 0,21/0,79;
- vazão de ar no fundo do tanque: conforme Tabela 4;

- diâmetro inicial das bolhas: 0,002 m (dado do fabricante);
- tempo final para análise: 3000 s.

Os gráficos apresentados nas Figuras 12 a 17 mostram a variação da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no tanque ao longo do tempo.

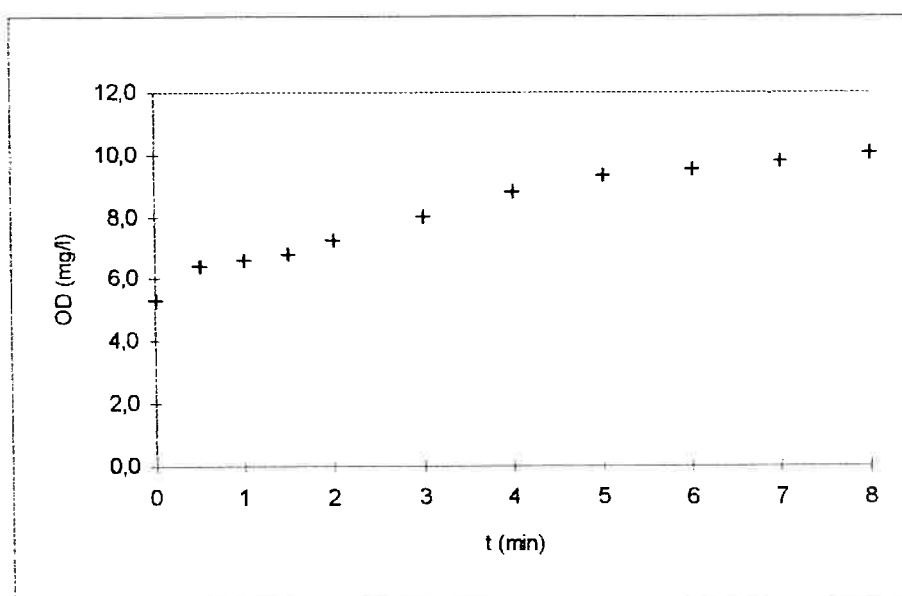


Figura 12 - Resultados do ensaio 1,  $Q = 0,0222 \text{ m}^3/\text{s}$ , 12 difusores

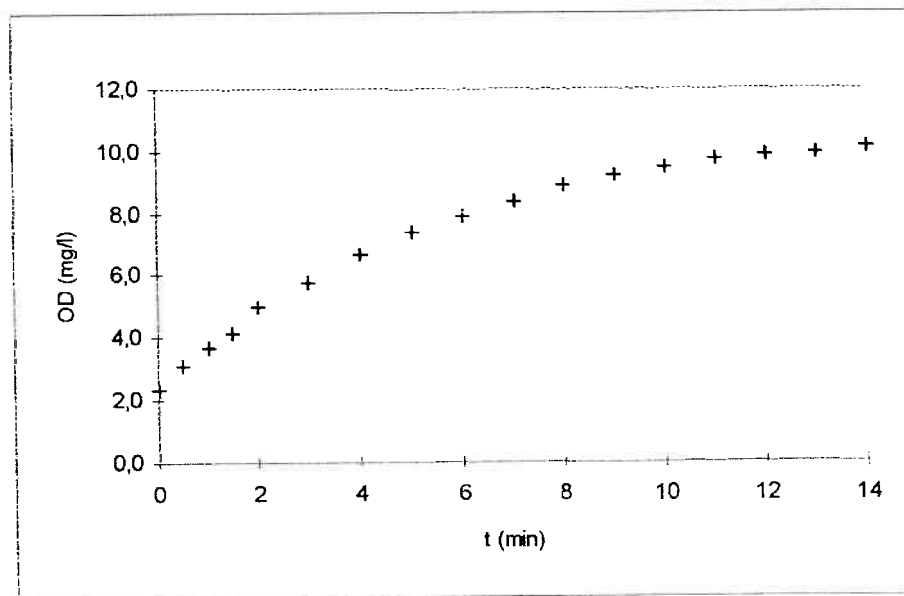


Figura 13 - Resultados do ensaio 2,  $Q = 0,0128 \text{ m}^3/\text{s}$ , 12 difusores

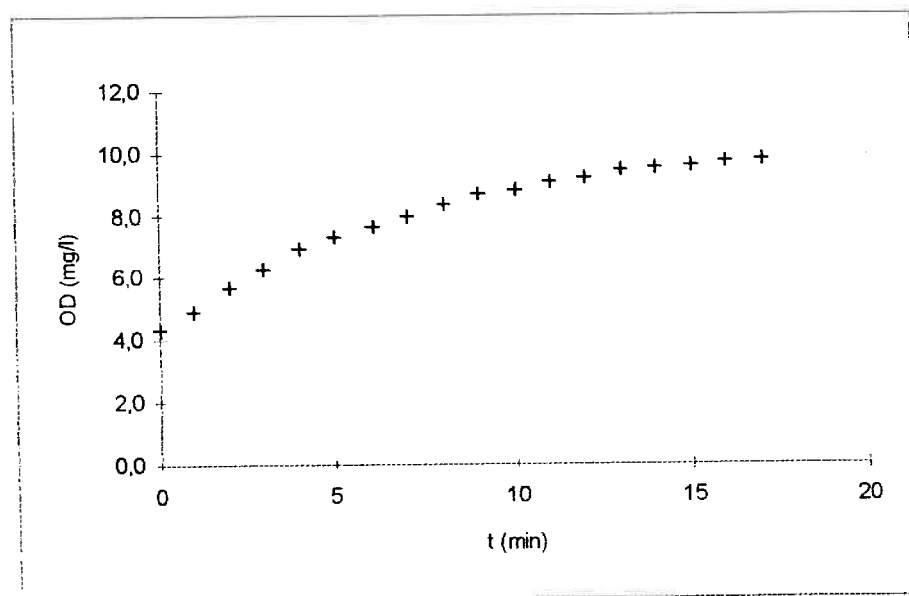


Figura 14 - Resultados do ensaio 3,  $Q = 0,0069 \text{ m}^3/\text{s}$ , 12 difusores

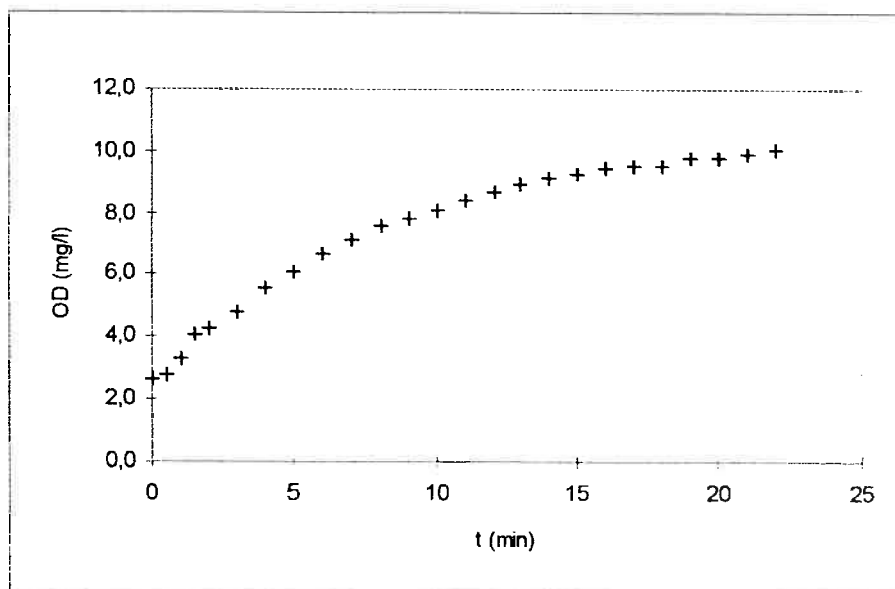


Figura 15 - Resultados do ensaio 4,  $Q = 0,0069 \text{ m}^3/\text{s}$ , 6 difusores

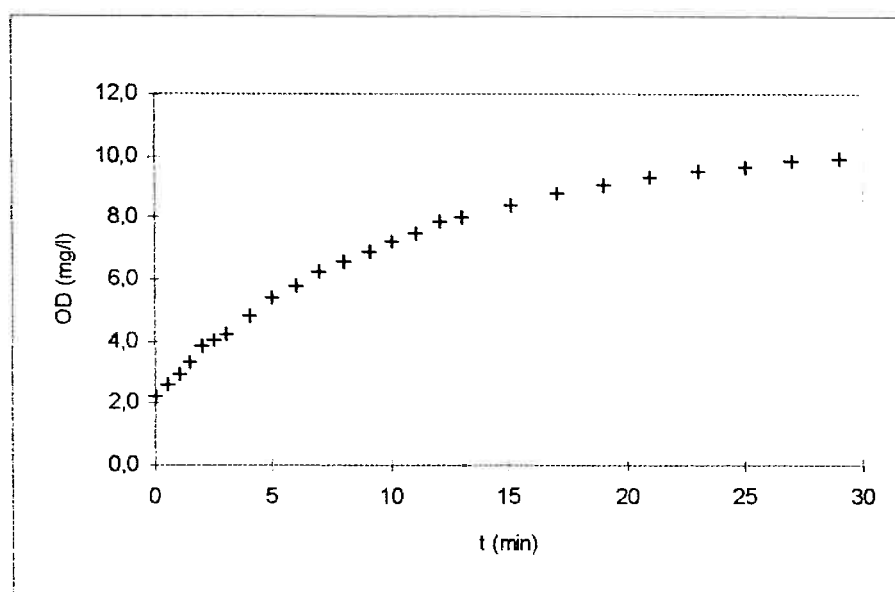


Figura 16 - Resultados do ensaio 5,  $Q = 0,0047 \text{ m}^3/\text{s}$ , 6 difusores

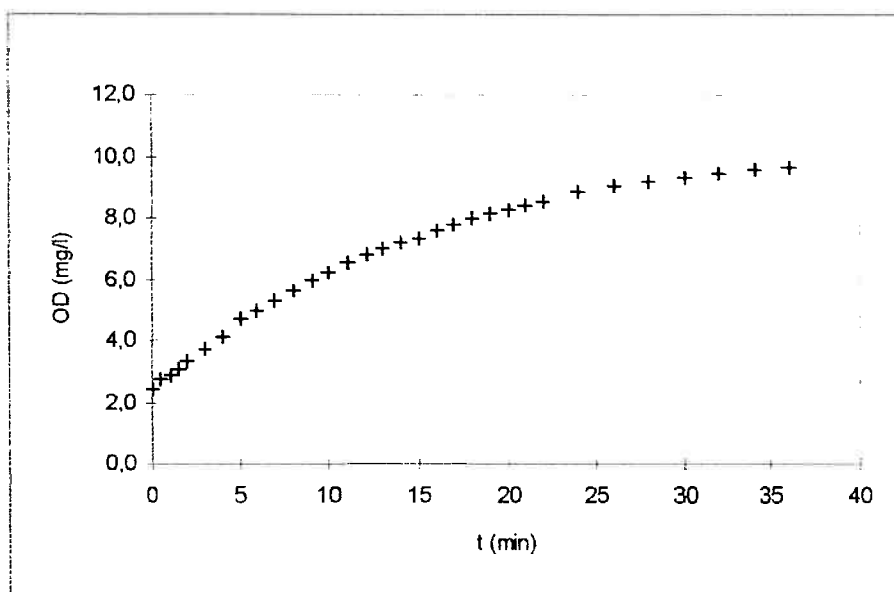


Figura 17 - Resultados do ensaio 6,  $Q = 0,0030 \text{ m}^3/\text{s}$ , 6 difusores

Com estes resultados determinou-se a curva  $K_L(G)$  para a instalação piloto de arraste com ar difuso. Esta curva é indicada na Figura 18.

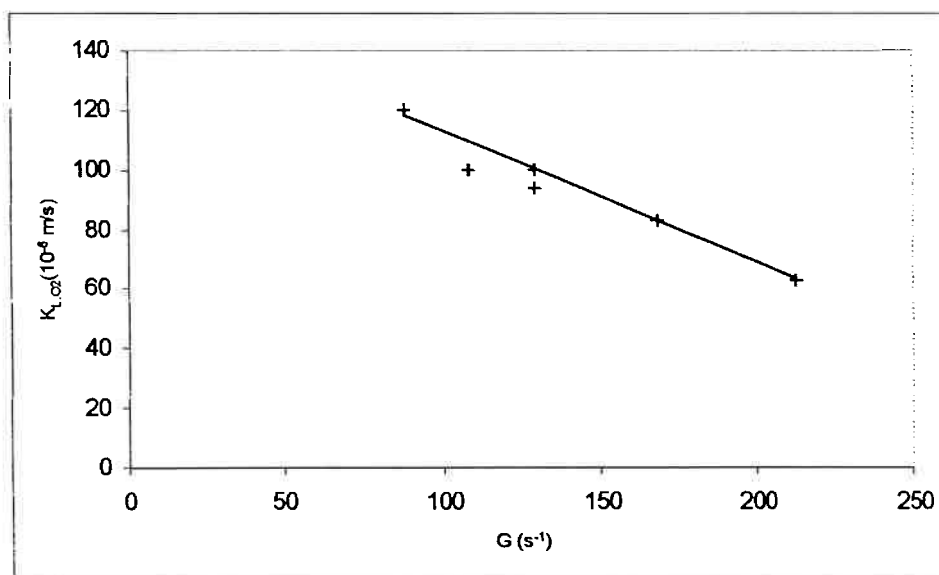


Figura 18 - Curva ajustada do coeficiente de transferência de oxigênio em função do gradiente médio de velocidades para a instalação piloto

A curva ajustada é dada pela equação:

$$K_{L,02} = 157 - 0,44 * G \quad (61)$$

$K_{L,02}$  = coeficiente de transferência de oxigênio em função do gradiente médio de velocidades para a instalação piloto ( $10^{-6}$  m/s)

G = gradiente médio de velocidades (entre 100-200  $s^{-1}$ )

Cabe lembrar que embora a correlação seja válida, outros fatores podem estar afetando estes valores, como o efeito combinado da velocidade ascensional das bolhas em relação à água, bem como a coalescência e a quebra das bolhas no tanque de aeração.

### **5.3. Influência dos parâmetros no modelo proposto**

Tomando os dados de um dos ensaios realizados na instalação piloto ( $Q=0,0128$   $m^3/s$ ) e introduzindo-os no modelo, algumas observações podem ser destacadas.

A transferência de oxigênio ocorreu principalmente através das bolhas, sendo pequena a troca pela superfície, em conformidade com a literatura [7].

Já no início do ensaio, observa-se no modelo uma variação bastante significativa da taxa de transferência de massa de oxigênio com a profundidade no tanque, como mostra o gráfico da Figura 19.

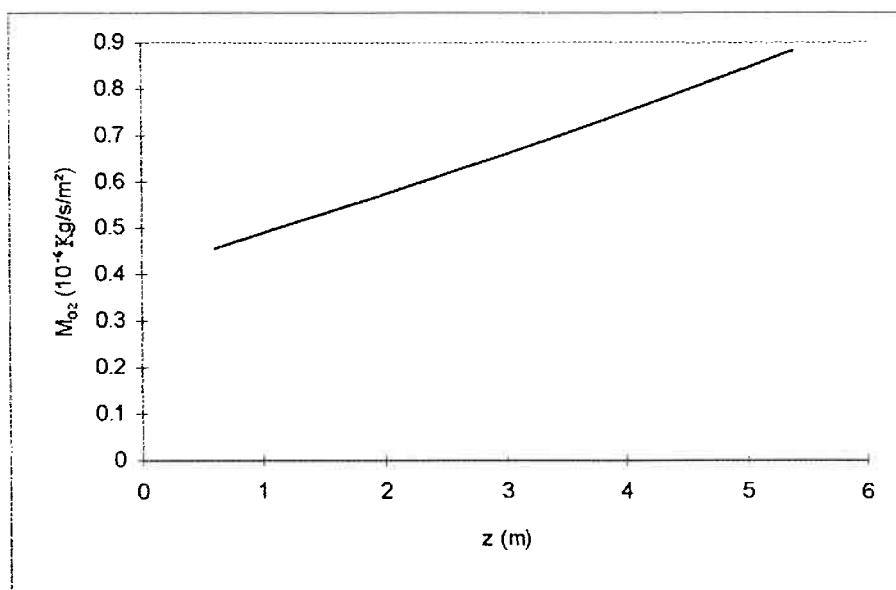


Figura 19 - Variação do fluxo de massa de oxigênio por unidade de área de bolhas ao longo da profundidade do tanque, no instante onde a concentração de OD é de 3 mg/l

Para as condições em que foi realizada a simulação, a concentração de OD que estaria em equilíbrio com a atmosfera seria de 8,5 mg/l. Acima deste valor, a transferência passaria a ocorrer da fase líquida para a gasosa, até chegar a uma condição de equilíbrio dentro do tanque (OD = 10,85 mg/l), onde a troca continuaria existindo da fase gasosa para a líquida no fundo do tanque, e da líquida para a gasosa na parte superior. Pode-se observar esta condição no gráfico da Figura 20.

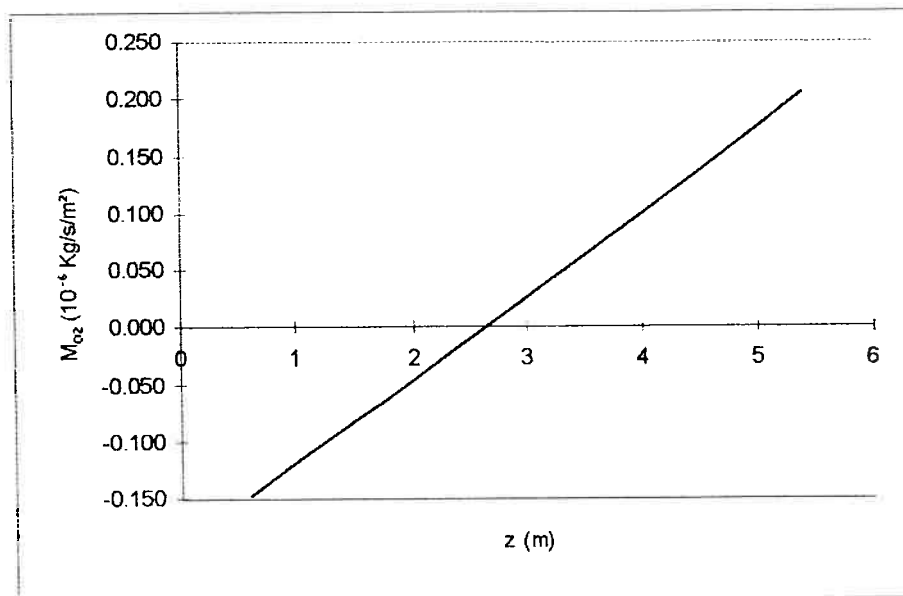


Figura 20 - Variação do fluxo de massa do oxigênio por unidade de área nas bolhas ao longo da profundidade do tanque (OD = 10,85 mg/l)

Esta variação deve-se principalmente ao aumento da pressão com a profundidade. No caso em questão, a pressão no fundo do tanque é 60% superior à pressão atmosférica na superfície. Com a redução da pressão na ascensão das bolhas, o gás expande, reduzindo a concentração de cada componente e conseqüentemente o termo  $C^*$  da equação (50).

Pelas simulações com o modelo, observou-se também a complexidade das relações entre os diversos parâmetros envolvidos, destacando-se uma variação significativa do fluxo de massa por unidade de área ao longo da profundidade. Outros parâmetros como fração molar de cada componente e velocidade de ascensão das bolhas apresentaram menor variação ao longo do tempo e da profundidade. Para uma concentração de OD de 3 mg/l, a fração molar de oxigênio foi reduzida em cerca de 10% durante a ascensão da bolha, enquanto que esta redução foi de 1% em uma



concentração de OD de 10 mg/l. No caso da velocidade, esta variação foi de aproximadamente 10%, e praticamente independente da concentração de OD.

Afasta-se assim da simplificação encontrada na revisão bibliográfica [2, 5] de considerar os parâmetros pelos seus valores médios ao longo da profundidade.

## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

O coeficiente de transferência de massa de oxigênio através da superfície da água variou com o gradiente médio de velocidades, em uma função estritamente crescente, mas tendendo a um valor máximo constante.

Foi proposto um modelo para simular a transferência de gases e/ou compostos orgânicos voláteis em unidades de arraste com ar difuso, considerando os efeitos da turbulência. Este modelo foi calibrado em instalação piloto e pode ser aplicado em reatores por batelada, fluxo contínuo ou variado no tempo.

Recomenda-se para futuras pesquisas uma investigação experimental mais aprofundada através de ensaios com remoção de compostos orgânicos voláteis tomando como ponto de partida o modelo proposto.

## Anexo 1 - Listagem do Software Desenvolvido

{ Simula a transferência de massa em um tanque com aeração por ar difuso

$M = K_l \cdot (C_{eq} - C)$

$M$  = fluxo de massa por unidade de área (Kg/s/m<sup>2</sup>)

$K_l$  = coef. de transf. de massa (m/s), função do gradiente (grau de turbulência) e da relação  $K_l/K_{lO_2}$

$C_{eq}$  = concentração que estaria em equilíbrio com a fase gasosa, dada pela lei de Henry =  $C_g/H$ ,  $H=32$  p/ oxigenio

$C$  = concentração no liquido

$K_l(g)$  medida em laboratorio, e calibrada em instalacao piloto }

uses rotinas,crt;

```

const maxnbol = 200; { numero máximo de séries }
maxncmp = 10; { numero máximo de compostos !
R = 8.3144; { PV=nRT, (Pa.m3)/(Mol.K) }
Patm = 101325; { pressao atmosferica, Pa }
Temp:real = 293; { temperatura, K }
maxngra = 10; { divisoes para graficos }
ngra = 10; { divisoes para graficos }
nsec = 20; { discretizador }

type vetcmp = array[1..maxncmp] of real;
tanque = record
    vtq, { volume }
    h, { profundidade }
    as, { area superficial }
    Gt : real; { gradiente (t) }
    { para cada composto: }
    tts, { taxa transf superficie }
    ttbm, { taxa transf bolhas em kg/s }
    ttsm, { taxa transf superf em kg/s }
    Co, { concentração inicial }
    Ct : vetcmp; { concentração (t) }
end;
bolha = record
    z, { posição h..0 }
    d, { diametro }
    vol, { volume }
    ab, { area da bolha }
    p, { pressao atm+prof(+tssup) }
    vel, { velocidade de subida }
    nmt, { numero total de moles }
    nb : real; { numero de bolhas na série = q*dt/vol }
    { para cada composto: }
    m, dm, { massa, diferença de massa }
    nm, { numero de moles }
    tt : vetcmp { taxa de transferencia }
end;

var vbol : array[1..maxnbol] of bolha; { séries de bolhas }
vgra : array[0..maxngra] of bolha; { graficos interpolados }
ncmp, { numero de componentes }
nbol : integer; { numero de séries }
tq : tanque; { dados gerais do tanque }
Hhen, { cte de Henry, 32 p/ O2 }
Bdif, { relacao entre Kli/KlO2 }
Mmol, { kg/mol do gas }
Ddar, { densidade no ar de cada cmp }
Natm : vetcmp; { fracao molar na atmosfera }
q, { vazão de ar m3/s, conf. fundo tq }
di, { diâmetro inicial das bolhas }
t, { tempo }
tf, { tempo final }
pot, { potencia dissipada no tanque }
grad, { gradiente médio no tanque }
dt : real; { intervalo de tempo }

```

```

{----- coef. de transf. de massa -----}
function kl(grad,bdif:real):real;
  var kll, kt:real;
begin
  kll:=(157-0,44*grad)*1e-6;
  kt:=el(1.024,Temp-293);
  kl:=kll*kt*bdif
end;
{----- velocidade de subida da bolha -----}
function velocidade(d:real):real;
  var v,cd,re:real; i:integer;
begin
  cd:=0.4;
  for i:=1 to 4 do
  begin
    v:=sqrt(4*9.81*d/3/cd);
    re:=v*d/1e-6;
    cd:=24/re+3/sqrt(re)+0.34;
  end;
  velocidade:=v
end;
{----- carrega os dados do arraste.cfg -----}
procedure carregacfg;
  var a:text; i:integer;
begin
  assign(a,'arraste.cfg'); reset(a);
  readln(a); readln(a,tq.vtq);
  readln(a); readln(a,tq.h);
  readln(a); readln(a,tq.as);
  readln(a); readln(a,temp); temp:=temp+273;
  readln(a); readln(a);
  readln(a); readln(a,ncmp);
  for i:=1 to ncmp do readln(a,tq.Co[i],Hhen[i],Bdif[i],Mmol[i],Natm[i]);
  for i:=1 to ncmp do tq.Ct[i]:=tq.Co[i];
  for i:=1 to ncmp do Ddar[i]:=Patm/R/Temp*Mmol[i]*Natm[i];
  readln(a); readln(a,q);
  readln(a); readln(a,di);
  dt:=tq.h/velocidade(di)/nsec;
  readln(a); readln(a,tf);
  t:=0;
  nbol:=0;
  close(a)
end;
{----- faz a interpolação para apresentar os dados em cotas fixas -----}
procedure interpola;
  var i,j,ni,nf:integer; dzl,dz:real;
begin
  dz:=tq.h/ngra;
  for i:=0 to ngra do with vgra[i] do
  begin
    { calcula cota e pressao }
    z:=tq.h*i/ngra;
    p:=patm+z*10000;
    { procura a série de cota imediatamente inferior, indice ni }
    ni:=0;
    for j:=1 to nbol do if (vbol[j].z>0) and (vbol[j].z<z) then
    begin
      if ni=0 then ni:=j;
      if vbol[j].z>vbol[ni].z then ni:=j;
    end;
    { procura a série de cota imediatamente superior, indice nf }
    nf:=0;
    for j:=1 to nbol do if (vbol[j].z>0) and (vbol[j].z>z) then
    begin
      if nf=0 then nf:=j;
      if vbol[j].z<vbol[nf].z then nf:=j;
    end;
    { calcula pressao }
    if (ni=0)or(nf=0)
    { zera os valores }
    then begin
      d:=0;
      vol:=0;
      ab:=0;
      vel:=0;
      nb:=-1;
    end;
  end;
end;

```

```

nmt:=0;
for j:=1 to ncmp do begin
  m[j]:=0;
  dm[j]:=0;
  nm[j]:=0;
  tt[j]:=0
end
end
{ interpola os valores }
else begin
  dzl:=z-vbol[ni].z;
  d:=vbol[ni].d+(vbol[nf].d-vbol[ni].d)*dzl/dz;
  vol:=vbol[ni].vol+(vbol[nf].vol-vbol[ni].vol)*dzl/dz;
  ab:=vbol[ni].ab+(vbol[nf].ab-vbol[ni].ab)*dzl/dz;
  vel:=vbol[ni].vel+(vbol[nf].vel-vbol[ni].vel)*dzl/dz;
  nmt:=vbol[ni].nmt+(vbol[nf].nmt-vbol[ni].nmt)*dzl/dz;
  for j:=1 to ncmp do begin
    m[j]:=vbol[ni].m[j]+(vbol[nf].m[j]-vbol[ni].m[j])*dzl/dz;
    dm[j]:=vbol[ni].dm[j]+(vbol[nf].dm[j]-vbol[ni].dm[j])*dzl/dz;
    nm[j]:=vbol[ni].nm[j]+(vbol[nf].nm[j]-vbol[ni].nm[j])*dzl/dz;
    tt[j]:=vbol[ni].tt[j]+(vbol[nf].tt[j]-vbol[ni].tt[j])*dzl/dz
  end
end;
end;
end;
{----- faz a simulação -----}
procedure simula;
  var i,j,nl : integer; { contadores, indice de série livre }
      cont : longint;
      a : text;
begin
  assign(a,'arraste.lst'); rewrite(a);
  write('  t  g');
  for i:=1 to ncmp do write(' Ct['',i,'']');
  for i:=1 to ncmp do write(' ts['',i,'']');
  for i:=1 to ncmp do write(' tb['',i,'']');
  writeln;
  write(a,'  t  g');
  for i:=1 to ncmp do write(a,' Ct['',i,'']');
  for i:=1 to ncmp do write(a,' ts['',i,'']');
  for i:=1 to ncmp do write(a,' tb['',i,'']');
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,' d['',i,'']');
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,' v['',i,'']');
  for j:=1 to ncmp do
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,' n['',i,',',j,'']');
  for j:=1 to ncmp do
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,' t['',i,',',j,'']');
  writeln(a);
  cont:=0;
  with tq do repeat
    t:=t+dt;
    ni:=0;
    { procura uma série livre ou cria uma nova }
    for i:=1 to nbol do if vbol[i].z<0 then ni:=i;
    if ni=0 then begin inc(nbol); ni:=nbol end;
    { cria nova série de bolhas }
    with vbol[ni] do
    begin
      z:=h;
      d:=di;
      vol:=1/6*Pi*d*d*d;
      nb:=q*dt/vol;
      ab:=4*Pi*sqr(d/2);
      vel:=velocidade(d);
      p:=patm+z*10000+0;
      for j:=1 to ncmp do
      begin
        nm[j]:=natm[j]*p*vol/R/Temp;
        m[j]:=nm[j]*mmol[j]
      end;
    end;
  end;
  { calcula potência dissipada no tanque e o gradiente }
  { soma força x velocidade para cada série de bolhas }
  pot:=0;
  for i:=1 to nbol do with vbol[i] do
    if z>0 then pot:=pot+vol*1000*9.81*vel*nb;

```

```

grad:=sqrt(pot/0.001/vtq);
{ calcula taxa de transferência na superfície e nas bolhas }
for i:=1 to ncmp do
  tts[i]:=Kl(grad,bdif[i])*(ddar[i]/Hhen[i]-Ct[i]);
for i:=1 to nbol do with vbol[i] do if z>0 then
  for j:=1 to ncmp do tt[j]:=Kl(grad,bdif[j])*(m[j]/vol/Hhen[j]-Ct[j]);
{ faz a troca na superfície }
for i:=1 to ncmp do
  Ct[i]:=Ct[i]+tts[i]*tq.as*dt/tq.vtq;
{ atualiza dados para cada série de bolhas }
for i:=1 to nbol do with vbol[i] do if z>0 then
begin
  nmt:=0;
  for j:=1 to ncmp do
  begin
    dm[j]:=tt[j]*ab*dt;
    if dm[j]>m[j] then dm[j]:=m[j];
    m[j]:=m[j]-dm[j];
    nm[j]:=m[j]/mmol[j];
    nmt:=nmt+nm[j];
    Ct[j]:=Ct[j]+dm[j]*nb/tq.vtq
  end;
  if nmt<1e-12 then z:=-1
  else begin
    z:=z-vel*dt;
    if z<0 then ni:=i+1;
    p:=100000+z*10000+0;
    vol:=nmt*R*Temp/p;
    d:=el(6*vol/Pi,1/3);
    ab:=4*Pi*sqr(d/2);
    vel:=velocidade(d);
  end
end;
{ totaliza troca sup/bol para resumo }
for i:=1 to ncmp do
begin
  ttsm[i]:=tts[i]*as;
  ttbm[i]:=0;
  for j:=1 to nbol do with vbol[j] do if z>0 then
    ttbm[i]:=ttbm[i]+tt[i]*ab*nb;
end;
{ faz a interpolação dos valores para cada posição na coluna }
interpola;
{ grava resultados, somente a cada 5 passos }
if cont mod 10 = 0 then
begin
  write(t/60:5:1,grad:5:0);
  write(a,t/60:5:1,grad:5:0);
  for i:=1 to ncmp do write(Ct[i]*1000:7:2);
  for i:=1 to ncmp do write(a,Ct[i]*1000:7:2);
  for i:=1 to ncmp do write(ttsm[i]*1000:7:2);
  for i:=1 to ncmp do write(a,ttsm[i]*1000:7:2);
  for i:=1 to ncmp do write(ttbm[i]*1000:7:2);
  for i:=1 to ncmp do write(a,ttbm[i]*1000:7:2);
  { para cada posicao na coluna }
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,vgra[i].d*1000:7:2);
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,vgra[i].vel:6:3);
  for j:=1 to ncmp do
  for i:=ngra-1 downto 1 do
    if vgra[i].nmt>0 then write(a,vgra[i].nm[j]/vgra[i].nmt:7:3)
      else write(a,0.0:7:3);
  for j:=1 to ncmp do
  for i:=ngra-1 downto 1 do write(a,vgra[i].tt[j]*1000:7:3);
  writeln;
  writeln(a);
end;
inc(cont);
if keypressed then t:=tf+1
until (t>=tf)or(nbol=maxnbol);
close(a)
end;
{----- programa principal -----}
begin
  carregacfg; simula;
end.

```

## Anexo 2 - Tabelas

## Propriedades Físicas da Água

Temperatura T(°C)	Peso específico $\gamma$ (KN/m <sup>3</sup> )	Densidade $\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de Elasticidade E(GPa)	Viscosidade dinâmica $\mu$ (e-3 N.s/m <sup>2</sup> )	Viscosidade cinemática $\nu$ (e-6 m <sup>2</sup> /s)	Tensão superficial $\sigma$ (N/m)	Pressão de vapor pv (KN/m <sup>2</sup> )
0	9.805	999.8	1.98	1.781	1.785	0.0765	0.61
5	9.807	1000.0	2.05	1.518	1.519	0.0749	0.87
10	9.804	999.7	2.10	1.307	1.306	0.0742	1.23
15	9.798	999.1	2.15	1.139	1.139	0.0735	1.70
20	9.789	998.2	2.17	1.002	1.003	0.0728	2.34
25	9.777	997.0	2.22	0.890	0.893	0.0720	3.17
30	9.764	995.7	2.25	0.798	0.800	0.0712	4.24
40	9.730	992.2	2.28	0.653	0.658	0.0696	7.38
50	9.689	988.0	2.29	0.547	0.553	0.0679	12.33
60	9.642	983.2	2.28	0.466	0.474	0.0662	19.92
70	9.589	977.8	2.25	0.404	0.413	0.0644	31.16
80	9.530	971.8	2.20	0.354	0.364	0.0626	47.34
90	9.466	965.3	2.14	0.315	0.326	0.0608	70.10
100	9.399	958.4	2.07	0.282	0.294	0.0589	101.33

Constantes da lei de Henry (Pg=H.xg), (10<sup>4</sup> atm/fracção molar)

T(°C)	CO2	CO	H2	H2S	CH4	N2	O2
0	0.0728	3.52	5.79	0.0268	2.24	5.29	2.55
10	0.104	4.42	6.36	0.0367	2.97	6.68	3.27
20	0.142	5.36	6.83	0.0483	3.76	8.04	4.01
30	0.186	6.20	7.29	0.0609	4.49	9.24	4.75
40	0.233	6.96	7.51	0.0745	5.20	10.40	5.35
50	0.283	7.61	7.65	0.0884	5.77	11.30	5.88
60	0.341	8.21	7.65	0.1030	6.26	12.00	6.29

Fonte: [26]

**Referências Bibliográficas**

1. THOM, J. E.; BYERS, W. D. Limitations and Practical Use of a Mass Transfer Model for Predicting Air Stripper Performance. **Environmental Progress**. v.12, n.1, Feb. 1993.
2. LAKIN, M. B.; SALZMAN R. Subsurface Aeration Evaluation. **Journal Water Pollution Control Federation**. v.51, n.10, Oct. 1979.
3. DILLING, W. L. Interphase Transfer Processes: Evaporation Rates of Chloro Methanes, Ethanes, Ethylenes, Propanes, and Propylenes from Dilute Aqueous Solutions. Comparisions with Theoretical Predictions. **Environmental Science & Technology**. v.11, n.4, Apr. 1977.
4. KELLEHER, D. L.; STOVER, E. L.; SULLIVAN, M. Investigation of Volatile Organics Removal. **Journal of the American Society Civil Engineers, Environmental Division**. p. 119-33, Jan. 1980.
5. MATTER-MÜLLER, C.; GUJER, W.; GIGER, W. Transfer of volatile substances from water to the atmosphere. Dübendorf, Switzerland. **Water Research**. v.15, n.11, Nov. 1981.
6. SMITH, J. H.; BOMBERGER Jr., D. C.; HAYNES, D. L. Prediction of the Volatilization Rates of High-Volatility Chemicals from Natural Bodies. **Environmental Science & Technology**. v.14, n.11, Nov. 1980.



7. ROBERTS, P. V.; MUNZ, C.; DÄNDLIKER, P. Modeling volatile organic solute removal by surface and bubble aeration. **Journal Water Pollution Control Federation.** v.56, n.2, Feb. 1984.
8. ROBERTS, P. V.; HOPKINS, G. D.; MUNZ, C.; RLOJAS, A. H. Evaluating Two-Resistance Models for Air Stripping of Volatile Organic Contaminants in a Countercurrent, Packed Column. **Environmental Science & Technololy.** v.19, n.2, Feb. 1985.
9. MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. Air-Water Phase Equilibria of Volatile Organic Solutes. **Journal of the American Water Works Association.** v.79, n.5, May. 1987.
10. ALLAN, G. R. Experiences with Treatment for Volatile Organic Contaminants. **Journal of New England Water Works Association.** v.102, n.1, Mar. 1988.
11. MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. Gas and liquid-phase mass transfer resistances of organic compounds during mechanical surface aeration. **Water Research.** v.23, n.5, May. 1989.
12. KYOSAI, S.; RITTMANN, B. E. Effect of water-surface desorption on volatile compound removal under bubble aeration. **Research Journal of Water Pollution Control Federation.** v. 63, n.6, Sep. 1991.
13. THIBODEAUX, L. J.; MILLICAN, J. D. Quantity and Relative Desorption Rates of Air-Strippable Organics in Industrial

- Wastewater. **Environmental Science & Technology**. v.11, n.9, Sep. 1977.
14. DILLING, W. L.; TEFFERTILLER, N. B.; KALLOS, G. J. Evaporation Rates and Reactivities of Methylene Chloride, Chloroform, 1,1,1-Trichloroethane, Trichloroethylene, Tetrachloroethylene, and other Chlorinated Compounds in Dilute Aqueous Solutions. **Environmental Science & Technology**. v.9, n.9, Sep. 1975.
15. MACKAY, D.; WOLKOFF A. W. Rate of Evaporation of Low-Solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere. **Environmental Science & Technology**. v.7, n.7, Jul. 1973.
16. MUNZ, C.; ROBERTS, P. V. Effects of Solute Concentration and Cosolvents on the Aqueous Activity Coefficient of Halogenated Hydrocarbons. **Environmental Science & Technology**. v.20, n.8, Aug. 1986.
17. ROBERTS, P. V.; DÄNDLIKER, P. G. Mass Transfer of Volatile Organic Contaminants from Aqueous Solution to the Atmosphere during Surface Aeration. **Environmental Science & Technology**. v.17, n.8, 1983.
18. GAUDY, A. F.; ENGELBRECHT, R. S.; TURNER B. G. Stripping Kinetics of Volatile Components of Petrochemical Wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**. v.3, n.4, Apr. 1961.

19. TSIVOGLU, E. C.; O'Connell, R. L.; WALTER, C. M.; GODSIL, P. J.; LOGSDON, G. S. Tracer Measurements of Atmospheric Reaeration - I. Laboratory Studies. **Journal Water Pollution Control Federation.** v.37, n.10, Oct. 1965.
20. TSIVOGLU, E. C.; O'Connell, R. L.; WALTER, C. M.; GODSIL, P. J.; LOGSDON, G. S. Tracer Measurements of Atmospheric Reaeration - II. Field Studies. **Journal Water Pollution Control Federation.** v.40, n.2, Feb. 1968.
21. CORSI, R. L.; CHANG, D. P. Y.; SCHROEDER E. D. A modeling approach for VOC emissions from sewers. **Water Environment Research.** v.64, n.5, Jul. 1992.
22. MACKAY, D.; SHIER, W. Y.; SUTHERLAND, R. P. Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants. **Environmental Science & Technology.** v.13, n.3, Mar. 1979.
23. AVERY, S. T.; NOVAK P. Oxygen Transfer at Hydraulic Structures. **Journal of the Hydraulics Division.** Nov. 1978.
24. THOMAS, N. H. Air demand distortion in hydraulic models: experimental evidence of bi-modal structure in air entraining flows and a scaling analysis of detrainment with special application to siphon priming. International Confer. on the Hydraulic Modelling of Civil Eng. Structures. **Anais.** Coventry, England, Set. 1982.

25. MORITA, D. M. **Tratabilidade De Águas Residuárias Contendo Poluentes Perigosos: Estudo De Caso.** São Paulo, SP, 1993. 4V. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
26. METCALF & EDDY, INC. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse.** McGraw-Hill, 3.ed., p.287-293, 1991.
27. DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, V.II, Set. 1993.