

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



César Enrique Leytón Cerna

**Degradação da Amônia em Efluentes com
Ácido de Caro**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira

Co-orientadora: Lidia Yokoyama

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2008



César Enrique Leytón Cerna

**Degradação da Amônia em Efluentes com
Ácido de Caro**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

Lídia Yokoyama

Escola de Química/UFRJ

Maurício Leonardo Torem

Departamento de Engenharia Metalúrgica - PUC - Rio

Juacyara Carbonelli Campos

Escola de Química/UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de pós-graduação do centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 fevereiro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da Universidade, do autor e do orientador.

César Enrique Leytón Cerna

Graduou-se em Engenharia pela Universidade Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú.

Ficha Catalográfica

Leytón Cerna, César Enrique

Degradação da amônia em Efluentes com Ácido de Caro / César Enrique Leytón Cerna; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira; co-orientadora: Lidia Yokoyama. 2008.

102 f.; il.; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)-Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2008.

Incluí bibliografia.

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2.Tratamento de Efluentes. 3. Amônia. 4. Ácido de Caro. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Yokoyama, Lídia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos materiais e metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

Esta dissertação é dedicada a você, meu querido
pai. Embora não estejas mais comigo, viverá
para sempre no meu coração.

Agradecimentos

Ao professor Luiz Alberto Cesar Teixeira, pela orientação e apoio para a realização deste trabalho.

À professora Lídia Yokoyama pela orientação neste trabalho.

À minha família pelo apoio constante, carinho e preocupação no desenvolvimento na minha vida profissional.

A meus amigos estudantes pelo apoio moral.

A meu grupo de trabalho de pesquisa pelo apoio moral e por oferecer também seus conhecimentos.

Ao CNPq, Capes e a PUC-Rio, pelo apoio concedido para a realização deste trabalho.

À Peróxidos do Brasil Ltda pelo apoio ao nosso laboratório através do Convênio PUC – PERÓXIDOS.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Resumo

César Enrique Leytón Cerna; Luiz Alberto Cesar Teixeira. **Degradação de Amônia em Efluentes com Ácido de Caro**. Rio de Janeiro, 2008. 102p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A presente pesquisa foi direcionada à degradação de amônia em efluentes industriais pela oxidação com Ácido de Caro. A amônia é considerada um poluente por ter efeitos ecotoxicológicos em corpos hídricos. A abordagem selecionada para remoção de amônia por oxidação levou à escolha do Ácido de Caro por este apresentar características de ser um poderoso agente oxidante e por ser este adequado a uma tecnologia limpa. Utilizou-se uma amostra de efluente sintético, com uma concentração de amônia de 100 mg/L para o estudo cinético experimental conduzido em regime de batelada em escala de laboratório para determinar as variáveis de influência mais significativas e seus níveis, em um planejamento fatorial 2^3 , levando em conta as três variáveis, catalisador $[Cu^{2+}]$ em mg/L, pH e razão molar $H_2SO_5:NH_3$. Foram calculados como variáveis resposta a velocidade inicial de degradação em mg/L.min e a porcentagem de remoção da amônia. Mediante análise estatística demonstrou-se que as variáveis mais influentes foram o pH e a razão molar $H_2SO_5:NH_3$, e em menor grau a presença de catalisador Cu^{2+} . O Ácido de Caro mostrou ser mais eficiente em condições alcalinas do que em condições ácidas, e mostrou-se um sistema efetivo nas seguintes condições: $[Cu^{2+}]=1\text{mg/L}$, $\text{pH}=9$, $H_2SO_5:NH_3 = 48:1$ adicionado em forma estagiada, o que levou a atingir uma concentração de amônia a valores menores de 20 mg/L em 150 min, a 25°C.

Palavras-Chave

Tratamento de efluentes; Amônia; Ácido de Caro.

Abstract:

César Enrique Leytón Cerna; Luiz Alberto Cesar Teixeira. **Degradation of Ammonia in Effluents with Caro's Acid**. Rio de Janeiro, 2008. 102p. Master Dissertation– Department of Materials Science and Metallurgy, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The aim of this work is the degradation of ammonia present in industrial effluents by Caro's Acid. Ammonia is considered a pollutant because of its toxicological effects in aquatic resources. Caro's acid has been selected in the present study for the removal of ammonia because of its powerful oxidant characteristics and for it being used as a clean reagent. A sample with synthetic effluent with ammonia concentration grade of 100 mg/L was used for the experimental kinetic study conducted in batch reactor and laboratory scale for determination of the most significant variables and levels to develop a factorial design 2^3 , with three variables: catalyst $[\text{Cu}^{2+}]$ mg/L, pH and molar ratio $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$. The considered response variables were the initial velocity of degradation and the ammonia removal percentage. Through statistic analysis, it was demonstrated that the most significant variables were pH and molar ratio $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$, and, in lower importance, the presence of the catalyst Cu^{2+} . Caro's acid has appeared as a possible oxidative in alkaline conditions, and was shown as an effective system in the following conditions: $[\text{Cu}^{2+}]=1\text{mg/L}$; $\text{pH}=9$; $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3 = 48:1$ in the staged addition, leading to residual ammonia concentration values of less than 20 mg/L in 150 min, at room temperature.

Key-words

Effluent Treatment, Ammonia, Caro's Acid.

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 . Introdução. | 16 |
| 1.1.Objetivos do presente trabalho | 19 |
| 1.1.1.Objetivos específicos | 20 |
| 1.2.Relevância do presente trabalho | 20 |
| 2 . Revisão Bibliográfica | 21 |
| 2.1. Toxicidades da Amônia | 21 |
| 2.2. Efluentes que contêm Amônia | 22 |
| 2.2.1. Esgotos urbanos | 22 |
| 2.2.2. Refino do Petróleo | 23 |
| 2.2.3. Lixiviado de Aterros sanitários (Chorume) | 24 |
| 2.2.4. Metalurgia | 25 |
| 2.3. Legislação ambiental e limites de descarte de amônia | 26 |
| 2.4. Equilíbrio Físico-químico da amônia | 27 |
| 2.5. Termodinâmica da Degradação de Amônia | 29 |
| 2.6. Processos de remoção de amônia | 29 |
| 2.6.1. Tratamento Biológico | 30 |
| 2.6.2. Remoção por Cloração “Breakpoint Chlorination” | 34 |
| 2.6.3. Arraste com Ar “Air Stripping” | 37 |
| 2.6.4. Troca Iônica | 38 |
| 2.6.5. Oxidação da amônia com Ozônio na presença e ausência de Peróxido de Hidrogênio | 40 |
| 2.6.6. Tabela de comparação dos processos de remoção | 41 |
| 2.7. Oxidação com ácido de Caro | 42 |
| 2.7.1. Introdução | 42 |
| 2.7.2. Diagrama de distribuição em função do pH | 43 |
| 2.7.3. Termodinâmica do Processo | 44 |
| 2.7.4. Trabalhos de oxidação da amônia com ácido de Caro | 45 |

| | |
|--|-----|
| 2.7.5. Uso de Catalisadores | 46 |
| 3 . Metodologia | 49 |
| 3.1. Características da Amostra | 49 |
| 3.2. Determinação de concentração da amônia | 49 |
| 3.3. Preparação do Ácido de Caro | 50 |
| 3.3.1. Diluição do ácido de Caro | 52 |
| 3.4. Procedimento experimental para degradação da amônia | 53 |
| 3.5. Planejamento de experimentos | 54 |
| 4 . Resultados e Discussão | 59 |
| 4.1. Ensaio preliminares | 59 |
| 4.1.1. Efeito da concentração de ác. de Caro na degradação de amônia | 59 |
| 4.1.2. Resultados dos ensaios em branco | 63 |
| 4.1.3. Efeito do pH na degradação de amônia | 64 |
| 4.1.4. Efeito do catalisador na degradação de amônia | 65 |
| 4.1.5. Efeito da temperatura na degradação de amônia | 67 |
| 4.2. Resultados do planejamento fatorial | 69 |
| 4.3. Degradação de amônia na legislação | 81 |
| 4.4. Cinética da degradação de amônia | 83 |
| 4.4.1. Influência do pH na cinética de degradação | 85 |
| 4.4.2. Influência da razão molar $H_2SO_5:NH_3$ | 86 |
| 4.4.3. Influência do catalisador Cu^{2+} | 87 |
| 5 . Conclusões | 90 |
| 6 . Referências Bibliográficas | 93 |
| 7 . Apêndice | 98 |
| 7.1. Procedimento para determinação de amônia | 98 |
| 7.2. Desenho fatorial de dois níveis e cálculo dos efeitos | 99 |
| 7.3. Distribuição F | 101 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1-Diagrama de distribuição das espécies de amônia a 25 °C | 28 |
| Figura 2–Diagrama E_H versus pH para espécies inorgânicas de nitrogênio a 25 °C | 29 |
| Figura 3-Remoção biológica de nitrogênio por dois estágios | 32 |
| Figura 4-Nitrificação em estágios separados | 33 |
| Figura 5-Curva geral durante a cloração na presença de amônia | 36 |
| Figura 6-Típico diagrama arraste de ar | 38 |
| Figura 7-Típico diagrama Troca iônica por zeólitas | 39 |
| Figura 8-Constante cinética a diferentes temperaturas e pH | 40 |
| Figura 9-Diagrama grau de dissociação e formação para ânion peroxo-mono-sulfato a 25 °C. | 44 |
| Figura 10-Diagrama de níveis de energia para uma reação química na presença e ausência de catalisador, mostrando energia de ativação E_a diferentes | 48 |
| Figura 11-Preparação do Ácido de Caro no laboratório | 51 |
| Figura 12-Diluição do Ácido de Caro no laboratório | 52 |
| Figura 13-Fluxograma das etapas envolvidas no estudo da degradação de amônia com Ácido de Caro. | 54 |
| Figura 14-Degradação de amônia com o tempo em função dos excessos de ácido de Caro – ensaios preliminares. Temper. ambiente, pH=10,5 | 60 |
| Figura 15-Degradação de amônia com o tempo em função dos excessos de ácido de Caro – ensaios preliminares. Temperatura ambiente, pH=10,5. Adição de Ácido de Caro em quatro estágios | 61 |
| Figura 16-Resultados comparativos da adição de ácido de Caro em uma única etapa e em vários estágios, pH=10,5 | 63 |
| Figura 17-Resultados em Branco em função do pH | 63 |
| Figura 18-Resultados da degradação de amônia para pH diferentes com adição de ácido de caro estagiado e $H_2SO_5:NH_3=6,4:1$ | 65 |

| | |
|---|----|
| Figura 19-Resultados na degradação de amônia com catalisador [Cu ²⁺]=1 mg/L, H ₂ SO ₅ :NH ₃ =6,4:1, em diferentes pH | 66 |
| Figura 20-Resultados comparativos na degradação de amônia em presença e ausência de catalisador, razão molar H ₂ SO ₅ :NH ₃ =6,4:1, [Cu ²⁺]=1 mg/L, pH=9,5 | 67 |
| Figura 21-Resultados comparativos na degradação de amônia pelo efeito da temperatura, razão molar H ₂ SO ₅ :NH ₃ =9,6:1, pH=10,5 | 68 |
| Figura 22-Resultados comparativos na degradação de amônia pelo efeito da temperatura, T=40 °C, H ₂ SO ₅ :NH ₃ =9,6:1 | 69 |
| Figura 23-Resultados dos experimentos do planejamento fatorial estatístico realizados a pH=8 | 71 |
| Figura 24-Resultados dos experimentos do planejamento fatorial estatístico realizados a pH 9 | 72 |
| Figura 25-Resultados dos experimentos do planejamento fatorial estatístico realizados a pH 8,5 | 73 |
| Figura 26-Testes em branco comparativos na degradação de amônia pelo efeito do pH | 74 |
| Figura 27-Gráfico de Pareto para os efeitos – comparação entre os t calculados | 77 |
| Figura 28-Curva de contorno da velocidade inicial de degradação com razão molar H ₂ SO ₅ :NH ₃ – pH | 79 |
| Figura 29-Curva de contorno da velocidade inicial de degradação de amônia em função da concentração de Cu ²⁺ - H ₂ SO ₅ :NH ₃ | 80 |
| Figura 30-Curva de contorno de velocidade inicial da degradação de amônia, Cu ²⁺ -pH | 81 |
| Figura 31-Cinética na degradação de amônia, pH=9, [Cu ²⁺]=1 mg/L, H ₂ SO ₅ :NH ₃ = 48:1 estagiada. | 82 |
| Figura 32-Curva da conc. de amônia do teste em branco a pH=9 | 83 |
| Figura 33-Decomposição do Ácido de Caro (razão molar 9,6:1) com respeito ao pH | 84 |
| Figura 34-Gráfico de degradação da amônia com Ácido de Caro com respeito ao pH, [Cu ²⁺]=0 mg/L | 85 |
| Figura 35-Gráfico de degradação da amônia com ácido de Caro com | |

respeito a $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$, $[\text{Cu}^{2+}]=0$ mg/L 87

Figura 36-Gráfico de degradação da amônia com ácido de Caro com
respeito ao catalisador $[\text{Cu}^{2+}]$, $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=9,6:1$ 88

Lista de tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1-Classificação geral de microorganismos por fontes de energia e carbono | 31 |
| Tabela 2-Constante cinética a diferentes temperaturas e pH | 40 |
| Tabela 3-Tabela de comparação dos processos de remoção de amônia | 41 |
| Tabela 4-Propriedades físicas do ácido de Caro | 42 |
| Tabela 5-Valores termodinâmicos da reação da amônia e ânion peroxo-mono-sulfato | 45 |
| Tabela 6-Composição do equilíbrio da mistura do Ácido de Caro | 50 |
| Tabela 7-Quantidades requeridas para a produção do Ácido de Caro | 51 |
| Tabela 8-Diluição do Ácido de Caro ao 10 % | 52 |
| Tabela 9-Níveis das variáveis independentes | 56 |
| Tabela 10-Matriz original do planejamento fatorial estatístico | 57 |
| Tabela 11-Matriz codificada do planejamento fatorial estatístico | 57 |
| Tabela 12-degradação de amônia – resultados preliminares | 60 |
| Tabela 13-Degradação de amônia – resultados preliminares – adição estagiada de oxidante. | 61 |
| Tabela 14-Remoção de amônia em função do pH com adição de ácido de Caro em vários estágios $H_2SO_5:NH_3=6,4:1$ | 64 |
| Tabela 15-Degradação de amônia na presença de catalisador $[Cu^{2+}]=1$ mg/L, $H_2SO_5:NH_3=6,4:1$, adição estagiada. | 65 |
| Tabela 16-Matriz do planejamento fatorial estatístico | 69 |
| Tabela 17-Tabela ANOVA ou de análise de variância | 75 |
| Tabela 18-Tabela efeitos das variáveis e interações | 76 |
| Tabela 19-Coefficientes de regressão | 78 |
| Tabela 20-Resultados da degradação da amônia do experimento 8 do planejamento fatorial, com adição de ácido de Caro em estágios: pH=9, $[Cu^{2+}]=1$ mg/L, $H_2SO_5:NH_3 = 48:1$ estagiada. | 81 |
| Tabela 21-Ensaio em branco a pH=9 | 83 |
| Tabela 22-Intervalo de medida e número de medições | 99 |

