

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Toxicidades da Amônia

Em Limnologia (estudo das águas interiores), quando se encontra referência à concentração de amônia, na maioria dos casos citam as concentrações das duas formas de nitrogênio amoniacal (NH_3 e NH_4^+).

A amônia existe na água como amônia livre NH_3 e amônia ionizada NH_4^+ , dependendo do pH, de acordo com a seguinte equação (Butler J., 1998):



A forma mais tóxica da amônia só é estável em águas alcalinas pela presença da amônia livre (NH_3), e em águas ácidas seu efeito é bastante reduzido pela presença da amônia ionizada (NH_4^+) (Caio L., 2006).

A amônia livre, em comparação à amônia ionizada, é muito mais tóxica. Este fato está relacionado à sua permeabilidade através da membrana celular dos peixes e pequenos vertebrados presentes nos cursos hídricos, e de sua solubilidade em lipídios que nestes ocasionam efeitos letais em rios. A amônia pode ser acumulada nos tecidos dos peixes, podendo causar efeitos secundários como alteração do metabolismo. Seu efeito pode estar relacionado com a perda de equilíbrio, hiper-excitabilidade, aumento da atividade respiratória, aumentos de batimentos cardíacos e bloqueando as funções vitais, danos ao fígado e rins, etc. (Bellido, 2003).

O grau de toxicidade depende do tempo de exposição. Adicionalmente, existem também complexos de amônia e a maioria deles é com metais pesados, considerados também tóxicos, como por exemplo, cobre, zinco e cádmio, solúveis em pH elevados, onde existe a presença da amônia livre (ATL Tecnologia, S.A., 2001).

No ser humano, a amônia gasosa pode causar problemas respiratórios, queimaduras na mucosa nasal, necrose dos tecidos, edema pulmonar e bronquite crônica. Ingestões elevadas podem causar insuficiência hepática e convulsões. (Bellido, 2003).

2.2.

Efluentes que contêm Amônia

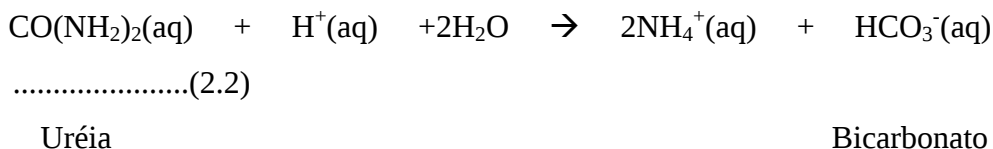
Existem várias fontes de amônia em efluentes, entretanto, serão apresentados apenas os mais reconhecidos por sua importância em impactos ao meio ambiente, produção, e das quantidades representativas em seu descarte aos corpos hídricos receptores.

2.2.1.

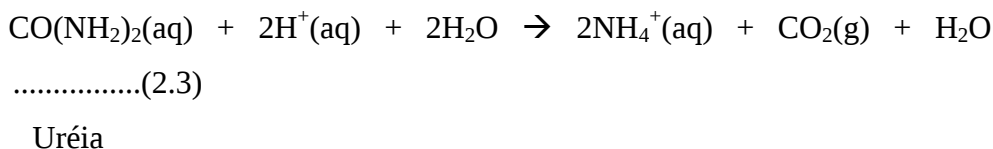
Esgotos urbanos

As águas, após o seu uso predominante: comercial, industrial ou doméstico, apresentam características diferentes e são genericamente designadas de águas residuárias. Esgoto é o termo usado para as águas servidas após utilização humana. Seu descarte ao meio ambiente deve prever o pré-tratamento seguido do lançamento adequado no corpo receptor que pode ser um rio, lago, lagoa ou o mar. Em países emergentes, como no Brasil, o lançamento indiscriminado de esgotos domésticos costuma ser um dos maiores problemas ambientais e de saúde pública. Nas grandes cidades, a principal preocupação quanto à contaminação das águas subterrâneas está também nas áreas urbanizadas sem rede de coleta de esgoto, onde o lançamento de águas servidas e excretas se dá pela infiltração através de fossas e tanques sépticos, contaminando águas do subsolo (Hirata, 1994).

Normalmente compreendem uma condição anaeróbica, na qual a concentração de oxigênio dissolvido é muito baixa, e a matéria orgânica é muito alta. Podem acontecer neste efluente uma série de reações, onde a hidrólise de proteína e uréia que estão na matéria orgânica, resulta na liberação da amônia, segundo as equações (2.2) e (2.3) (García.F.O., 1996).



Para pH < 6,2 tem-se:



Os esgotos são mais comumente tratados por processos biológicos, onde acontece a degradação de amônia; seguidos de uma decantação secundária e desinfecção.

2.2.2. Refino do Petróleo

O petróleo é um composto de origem orgânico, menos denso que a água e de odor forte. Sua composição é formada pela presença de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, dos quais o nitrogênio tem a maior parte da sua composição na forma de grupos amino que, por efeito do calor, geram amônia (Barboza, 2001).

No Brasil, o petróleo existe como um petróleo dito pesado, rico em substâncias nitrogenadas. Por isso, a extração e tratamento deste geram um efluente contendo elevadas concentrações de amônia, atingindo concentrações comumente acima de 200mg/L.

O refino do petróleo consiste na série de etapas de processos físicos e químicos de separação, pelas quais passa o mineral bruto para obtenção de seus derivados.

Uma das etapas na qual é gerada amônia é a destilação a pressão atmosférica, onde o petróleo cru dessalinizado é aquecido até 400 °C e tem como um de seus produtos águas ácidas oleosas (vapor condensado contendo amônia e ácido sulfídrico).

Além disso, há processos de conversão que têm por objetivo transformar determinadas frações de petróleo em outras de maior interesse econômico, Tais

processos mudam a estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos através da ruptura das mesmas em outros menores, da sua junção para a formação de moléculas maiores, ou mesmo do rearranjo em moléculas de maior utilidade. Esses processos são os tratamentos térmicos e catalíticos, que geram correntes de águas ácidas oleosas contendo amônia, como consequência da presença de grupos amino na composição do petróleo. Estes grupos, por efeito do calor, liberam a amônia e essa é dissolvida na água (Barboza, 2001).

Uma alternativa para tratamento destes efluentes é o processo biológico, que faz uso da nitrificação e desnitrificação para seu posterior descarte. Entretanto, o tratamento biológico é limitado a uma concentração inicial de amônia em torno de 50 mg/L. (Von Sperling, 2005).

2.2.3. Lixiviado de Aterros sanitários (Chorume)

A percolação da água da chuva na massa de lixo dos aterros sanitários e industriais e a umidade presente nos resíduos, sobretudo os orgânicos, geram um líquido de cor preto chamado chorume. Este líquido apresenta grande toxicidade e elevada concentração de matéria orgânica. Geralmente o chorume apresenta alta concentração de compostos nitrogenados, alta salinidade e materiais orgânicos recalcitrantes.

De forma geral a decomposição do resíduo acontece em três fases: a aeróbica, a acetogênica e a metanogênica. Na primeira fase os microorganismos aeróbios fazem o uso de oxigênio do ar, iniciando a decomposição do resíduo e acontece em aproximadamente em um mês. Após a diminuição da quantidade de oxigênio, começam a predominar os microorganismos anaeróbios ou bactérias acetogênicas, que convertem o material suspenso em dissolvido. Nesta fase, ocorre o processo fermentativo, que podem durar anos. Aí são formados os ácidos graxos voláteis como ácido acético e a amônia. Na terceira fase, acontece a formação de metano e gás carbônico com a presença de bactérias metanogênicas (Rodrigues, 2004).

Quanto mais antigo for o aterro maior a presença da amônia nestes efluentes requerendo métodos de remoção severos como o “Air Striping” e de Precipitação (Li et al, 1999).

2.2.4. Metalurgia

Extração do Ouro

O ouro está presente nos minérios em baixos teores (gramas de metal por tonelada de minério). Para fazer a extração do ouro faz-se uso do processo da lixiviação, no qual o ouro é dissolvido num meio aquoso. . Entretanto como o ouro é um metal nobre, é necessário utilizar um poderoso lixivante complexante como o cianeto para dissolvê-lo.

Após o processo de lixiviação, o ouro é geralmente recuperado por adsorção em carvão ativado, seguido da dessorção e por precipitação ou eletrólise. Os efluentes gerados no processo são na medida do possível reciclados. No entanto é comum que parte das águas residuárias contendo cianetos tenha que ser tratada para descarte.

O processo largamente utilizado para o tratamento do cianeto é o processo de oxidação com peróxido de hidrogênio, o qual transforma o cianeto em cianato, o qual por sua vez se hidrolisa e leva à formação da amônia, segundo as equações (2.4), (2.5) (Bellido, 2003).

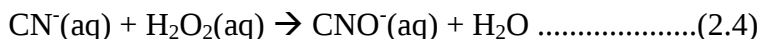
Galvanoplastia

A galvanoplastia é um tratamento de superfície que consiste na deposição de um metal sobre um substrato. Consiste da transferência de íons metálicos de uma dada superfície sólida (anodo) ou meio líquido denominado eletrólito para outra superfície (catodo), seja esta metálica ou não, onde o processo faz uso da corrente elétrica.

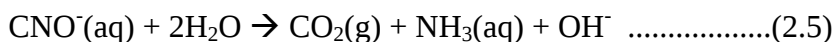
Como exemplo, pode-se citar a deposição de uma fina camada de ouro (jóias folheadas a ouro), na qual a solução contida na célula trata-se de um complexo ciano-auríco, CN^- , Au^+ usado como eletrólito. O processo gera um efluente em banho esgotado e também águas de enxágüe contendo cianeto. Este efluente deve ser tratado antes de seu descarte ao corpo receptor.

Atualmente, nestes casos, o cianeto livre é tratado pela oxidação com peróxido de hidrogênio gerando cianato, e também neste caso este íon pode ser hidrolisado com a conseqüente formação de amônia (Bellido, 2003).

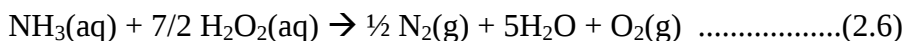
Oxidação e hidrólise do cianeto:



O cianato (CNO^-) é 1000 vezes menos tóxico que o cianeto e, é facilmente hidrolisado a carbonato (ou dióxido de carbono) e amônia, quando o pH do efluente atinge a faixa de descarte.



Além disso, o peróxido de hidrogênio não degrada a amônia gerada pela decomposição do cianato, então a equação (2.6) não é viável. (Bellido, 2003).



Embora, a degradação de cianeto com peróxido de hidrogênio ocasione a geração de amônia, muitas indústrias de extração de ouro utilizam esse tipo de tratamento por conta de outras vantagens técnicas e econômicas. Existem outros tipos de tratamento oxidativo de cianeto em que a amônia também é gerada como produto de hidrólise do cianato.

2.3.

Legislação ambiental e limites de descarte de amônia

Os desequilíbrios em um ecossistema têm como conseqüências diversas a eutrofização, mudança de clima de uma região e até a morte e extinção de espécies. Por isso, e como obrigação legal, todo efluente deve ser tratado antes de seu descarte aos corpos receptores.

A legislação ambiental brasileira abrange todos os tipos de indústrias e regula o descarte de efluentes, inclusive municipais, sobre corpos de água, limitando a carga poluidora lançada de acordo com o tipo de uso estabelecido para a classe de água do corpo receptor. Além disso, órgãos internacionais de financiamento de empreendimentos, como o Banco Mundial, adotam normas próprias de limitação de poluição causada por indústrias sejam por esses financiadas.

Antes de iniciar qualquer projeto de tratamento de efluentes deve-se tomar conhecimento da legislação aplicável em cada nível da administração pública:

- Federal: Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA; Agência Nacional de Águas – ANA; Portaria Nº 518-2004 Ministério da saúde pública

- Estadual (Rio de Janeiro): Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente– FEEMA. (São Paulo): Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB.

- Municipal: Secretaria de Meio Ambiente (Prefeitura).

O CONAMA classifica os corpos de água como águas doces, salobras e salinas de acordo com a salinidade destas e segundo a qualidade requerida para os usos preponderantes. Existem padrões de qualidade de águas determinados no CONAMA, onde, estabelecem-se limites individuais de descarte para cada substância.

O CONAMA define na Resolução 357 / 2005, no artigo 34, &4º as condições de lançamento de efluentes. Para o caso da amônia é de 20 mg/L de N-NH₃.

Além do CONAMA, existem também legislações para água potável: A ANVISA determina para consumo humano uma concentração máxima de 1,5 mg/L de N-NH₃.

Considera-se também a norma técnica Feema, NT 202, R-10, 1986, que aplica aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas do Rio de Janeiro, inclusive a rede pública de Esgotos. A mesma define que não são permitidos valores maiores a 5 mg/L de amônia no descarte de efluentes.

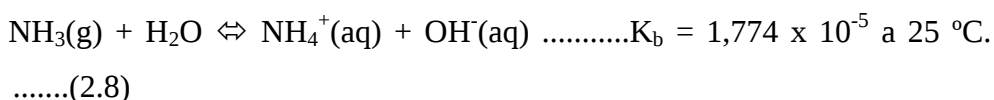
2.4. Equilíbrio Físico-químico da amônia

A amônia no meio aquoso pode existir tanto como amônia ionizada NH₄⁺ ou amônia livre NH₃, ver equação (2.7) (Butler, 1998).

As concentrações de amônia ionizada NH₄⁺ e amônia livre NH₃ são dependentes do pH e também da temperatura. (Bellido, 2003).



Ou fazendo uso das mesmas:



Usando a constante de ionização $K_b = 1,774 \times 10^{-5}$ a 25°C (Weast e Astle, 1978) e fazendo referência a equação (2.8) e o balanço de massa das espécies de amônia, é possível determinar a concentração de amônia NH_3 em função do pH (2.9):

$$\frac{\text{NH}_3}{C} = \frac{10^{\text{pH}-14}}{K_b + 10^{\text{pH}-14}} \dots\dots\dots(2.9)$$

Onde:

$$C = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

Mediante a equação (2.9) é possível construir a figura fração da amônia *versus* pH da solução. (Figura 1).

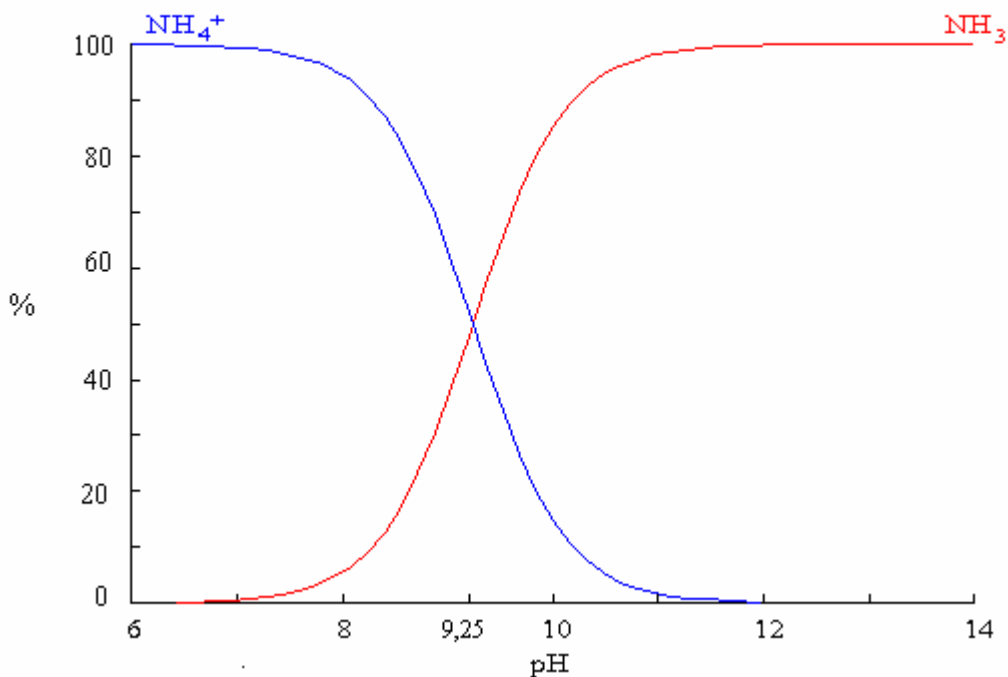


Figura 1-Diagrama de distribuição das espécies de amônia a 25°C (Fonte: Medusa-Chemical Diagrams)

2.5. Termodinâmica da Degradação de Amônia

Na Figura 2 é apresentado o diagrama E_H versus pH, diagrama onde são indicadas as áreas de estabilidade das principais espécies de nitrogênio, desde as espécies reduzidas, passando pelo nitrogênio até a espécie oxidada como nitrato.

Observa-se que a oxidação das espécies de nitrogênio reduzidas (NH_4^+ e NH_3), passa pela espécie de nitrogênio gasoso até a espécie estável de nitrato aquoso na presença de um oxidante.

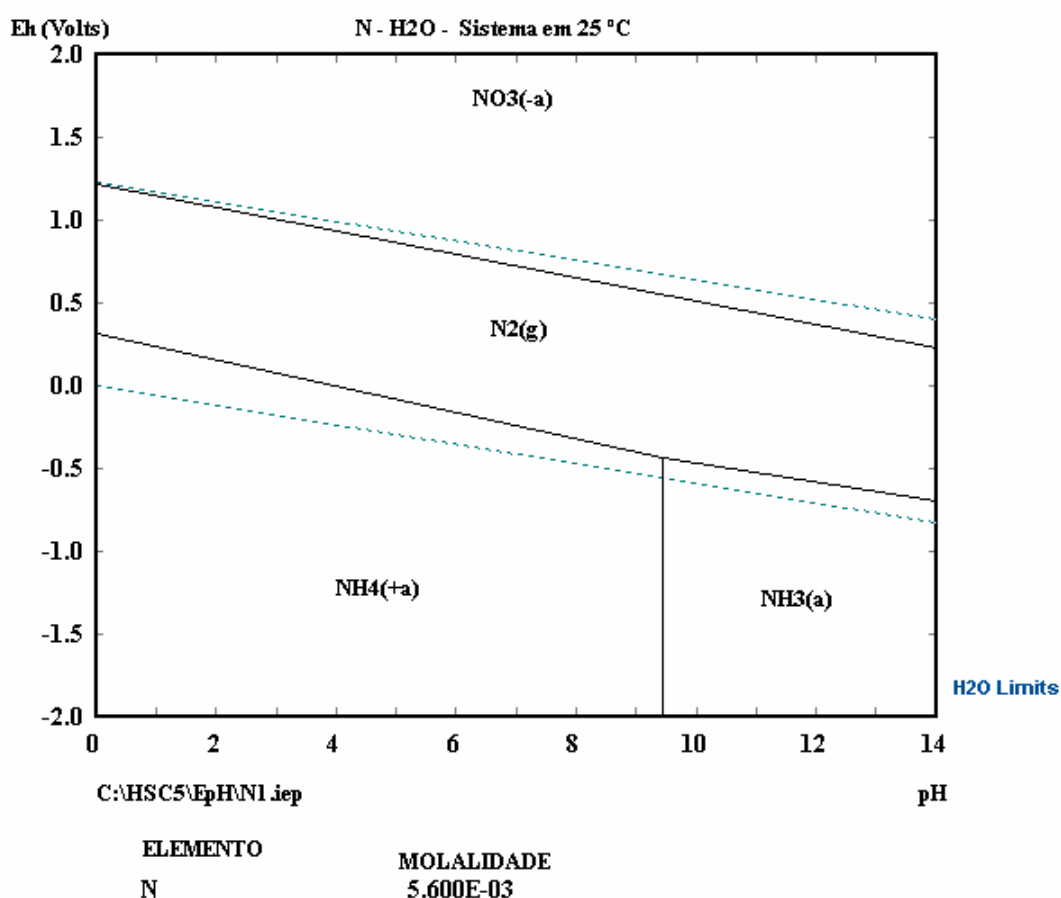


Figura 2—Diagrama EH versus pH para espécies inorgânicas de nitrogênio a 25 °C
(Fonte: HSC 5.1)

2.6. Processos de remoção de amônia

O problema da presença da amônia nos efluentes pode ser minimizado com o uso das tecnologias de tratamento já existentes, mas que, apresentam certas

limitações que serão discutidas posteriormente. As tecnologias de tratamento de amônia mais conhecidas são as seguintes:

2.6.1. Tratamento Biológico

O principal objetivo do tratamento biológico no tratamento de efluentes é degradar a matéria orgânica. A matéria orgânica se apresenta como *matéria orgânica dissolvida* (**DBO** solúvel ou filtrada) ou como *matéria orgânica em suspensão* (DBO suspensa ou particulada). Na fase dissolvida, a remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo pode ocorrer (Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003). A remoção de nitrogênio e fósforo se faz necessária porque estes estimulam o crescimento de plantas aquáticas causando a eutrofização nos corpos receptores.

Uma grande variedade de microrganismos toma parte do processo de remoção da matéria orgânica na sua forma de DBO: bactérias, protozoários, fungos e outros. A base de todo o processo biológico é o contato efetivo entre esses microrganismos e o material orgânico contido no efluente, de tal forma que esse possa ser utilizado como alimento pelos microrganismos. Os microrganismos convertem a matéria orgânica em gás carbônico, água e material celular (crescimento e reprodução dos microrganismos). A decomposição biológica do material orgânico requer a manutenção de condições ambientais favoráveis, como temperatura, pH, tempo de contato e outros e, em condições aeróbias, o oxigênio (Von Sperling, 2005).

No sistema de lodos ativados *convencional*, o lodo permanece no sistema de 4 a 10 dias (idade do lodo). Com este período, a biomassa retirada no lodo excedente ainda pode conter elevado teor de matéria biodegradável na composição de suas células.

No entanto, caso a biomassa permaneça no sistema por um período mais longo, com uma idade do lodo na ordem de 18 a 30 dias, o sistema passa a se chamar de lodo ativado de aeração prolongada. Recebendo a mesma carga orgânica, haverá uma menor disponibilidade de alimento para as bactérias. Nestes casos, os microrganismos buscarão outras formas de substrato, como por

exemplo, o nitrogênio, podendo nestes casos ocorrer a nitrificação e a desnitrificação.

Metabolismo microbiano:

Os organismos que fazem uso do carbono presente na matéria orgânica são chamados heterotróficos, e aqueles que fazem uso do carbono presente no CO_2 são chamados autotróficos.

Nos organismos autotróficos a conversão de CO_2 para células microbianas é um processo redutivo que precisa de energia, e pode ser da luz ou da energia química de oxidação.

Esses organismos capazes de usar a luz como fonte de energia é chamada fototróficos, e aqueles que precisam de energia pela oxidação de componentes inorgânicos como a amônia, nitrito e sulfeto são chamados quimi autotróficos.

Analogamente, existe a mesma classificação para os organismos heterotróficos (Veja tabela 1).

Tabela 1-Classificação geral de microorganismos por fontes de energia e carbono
(Fonte: Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003)

Classificação	Fonte Energia	Fonte carbono
Autotróficos:		
Foto autotrófico	Luz	CO_2
Quimi autotrófico	Reação inorg. Oxid-red.	CO_2
Heterotróficos:		
Foto heterotrófico	Luz	Carbono orgânico
Quimi heterotrófico	Reação org. Oxid-red.	Carbono orgânico

O tratamento biológico pode ser usado então para realizar a remoção de amônia, podendo acontecer de várias formas no tratamento de efluentes.

As transformações ocasionam a conversão de nitrogênio amoniacal a produtos que podem ser removidos dos efluentes.

A remoção de amônia ocorre pelo processo de remoção de nitrogênio por atividade biológica em dois estágios. Primeiro, a amônia é transformada a nitrato (nitrificação) e, mais tarde, o nitrato é convertido a gás nitrogênio (desnitrificação). Ver figura 3

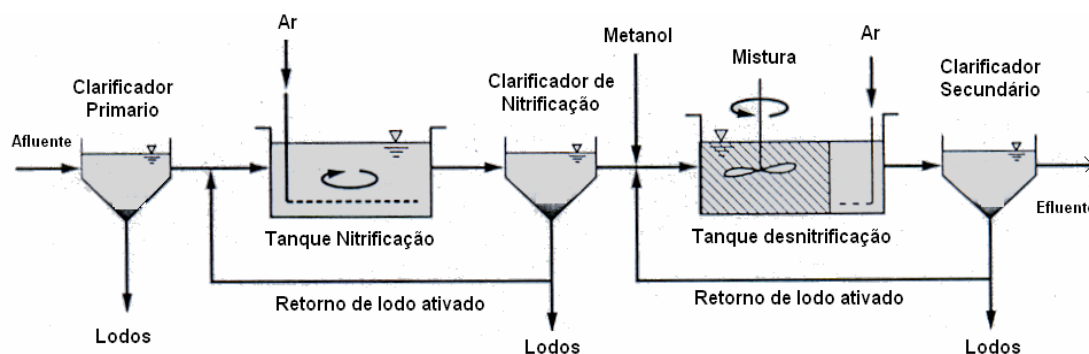
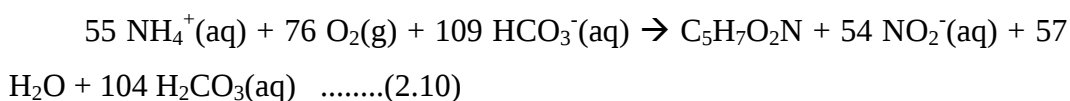


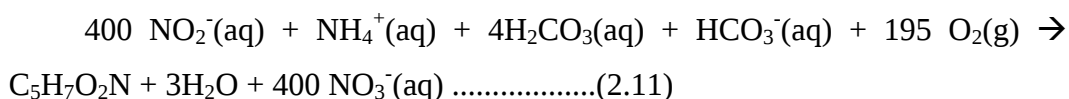
Figura 3-Remoção biológica de nitrogênio por dois estágios (Fonte: Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003)

Processo de nitrificação

A oxidação da amônia intermediada pela atividade biológica aeróbia ocorre em um primeiro estágio pelas bactérias *nitrosomonas* para formação de nitrito (Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003).



Em seguida, as bactérias *nitrobacter* oxidam os nitritos a nitrato:



Onde $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ representa as células dos microorganismos.

Nessas equações aproximadamente 4,3 mg de O_2 são necessários para oxidar 1 mg de nitrogênio amoniacal para nitrato.

No processo de conversão, uma quantidade de alcalinidade é consumida, 8,64 mg de HCO_3^- por mg de nitrogênio amoniacal a ser oxidada.

A mudança de nitrogênio amoniacal a nitrato não facilita a remoção de nitrogênio, mas a demanda de oxigênio é minimizada junto à toxicidade da amônia.

A nitrificação é um processo autotrófico. A energia das bactérias é consumida durante a oxidação da amônia e usa-se o CO_2 para obter carbono e sintetizar suas células bacterianas.

O processo de nitrificação pode ser classificado com base no grau de separação de tratamento da oxidação do carbono e a nitrificação. Eles podem acontecer juntos em um só reator ou em reatores separados. Veja a Figura 4.

Os processos separados de tratamento estão relacionados com os efeitos concorrentes das bactérias nitrificantes, as quais são removidas num estágio prévio de oxidação do carbono (Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003).

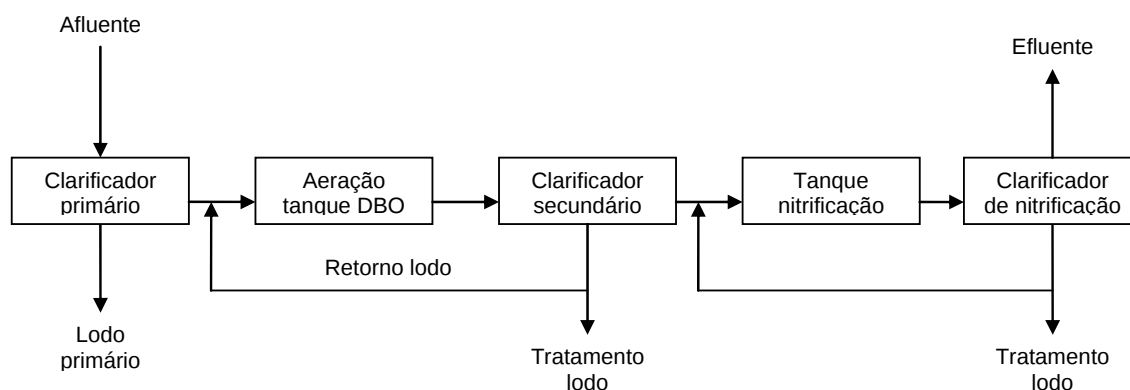
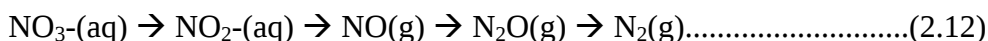


Figura 4-Nitrificação em estágios separados (Fonte: Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003).

Processo de Desnitrificação:

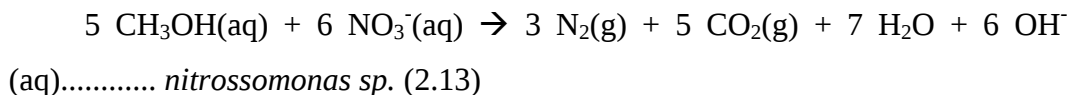
A desnitrificação biológica é o segundo estágio para a conversão do nitrato a nitrogênio gás (N_2), e pode ser realizado biologicamente em condições anóxicas. Este estágio pode ser acompanhado por algumas bactérias heterotróficas: *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Basillus*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*.

Os estágios para a obtenção do nitrogênio gasoso por redução são:

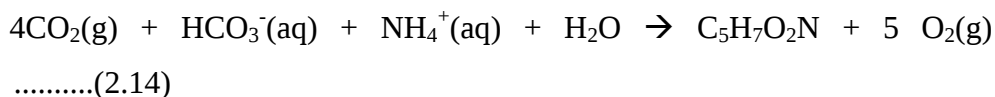


As bactérias anaeróbias obtêm energia da conversão de nitrato a nitrogênio gasoso, mas precisam de uma fonte de carbono, como o metanol, para as sínteses de sua célula.

A equação que descreve o processo de desnitrificação é apresentada a seguir:

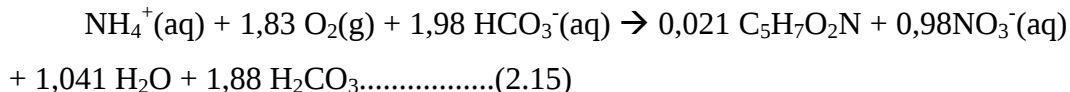


Acontece também a síntese da biomassa bacteriana com o uso de amônia e pode ser representada pela seguinte equação:



Onde $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ representa a composição das células bacterianas.

A reação global pode ser representada por:



Um sistema de desnitrificação é similar em muitos casos a um sistema de lodos ativados para remoção da matéria orgânica.

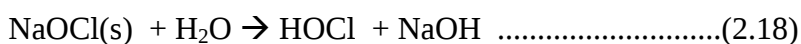
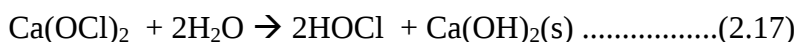
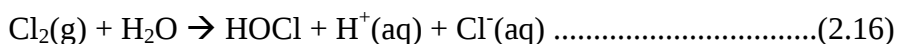
2.6.2. Remoção por Cloração “Breakpoint Chlorination”

O cloro é uma substância largamente usada, face ao seu conhecido poder desinfetante, entretanto pode apresentar riscos de poder formar substâncias tóxicas (substâncias organocloradas, cloraminas) para os seres vivos.

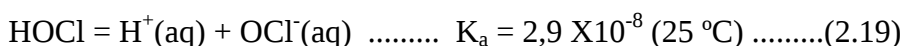
Os produtos clorados mais comuns usados nas unidades de tratamento de águas são: gás cloro (Cl_2), hipoclorito de cálcio [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$], hipoclorito de sódio [NaOCl] e dióxido de cloro (ClO_2). Este último não reage com a amônia (Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003)..

Reações e compostos de cloro em solução aquosa:

O comportamento físico-químico do cloro na água é determinante para sua intervenção no processo de desinfecção e oxidação da amônia. Quando o cloro ativo é adicionado na água, seja na forma gasosa, sólida ou líquida, forma o ácido hipocloroso, segundo as reações a seguir:

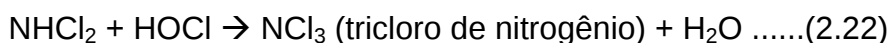


Por outro lado, ácido hipocloroso, dependendo do pH dissocia-se em íons H^+ e hipoclorito:



Reações com amônia:

Na presença de amônia, o cloro ativo reage com a amônia livre gerando cloraminas:



As cloraminas apresentam efeito toxicológico e, portanto, sua formação nas águas deve ser evitada. Essas reações são dependentes do pH, da temperatura e da relação cloro-amônia.

Reação de “Breakpoint”:

As águas durante o tratamento têm uma demanda de cloro que deve ser satisfeitas, antes do aparecimento do cloro residual livre efetivo, usado como agente desinfetante.

Esta demanda é a diferença entre a quantidade de cloro dosada e a de cloro residual livre, depois de um determinado tempo de contato.

O fato de o cloro residual reagir com a amônia resulta na diminuição da quantidade de cloro residual livre. Os fenômenos que ocorrem neste processo podem ser observados na Figura 5.

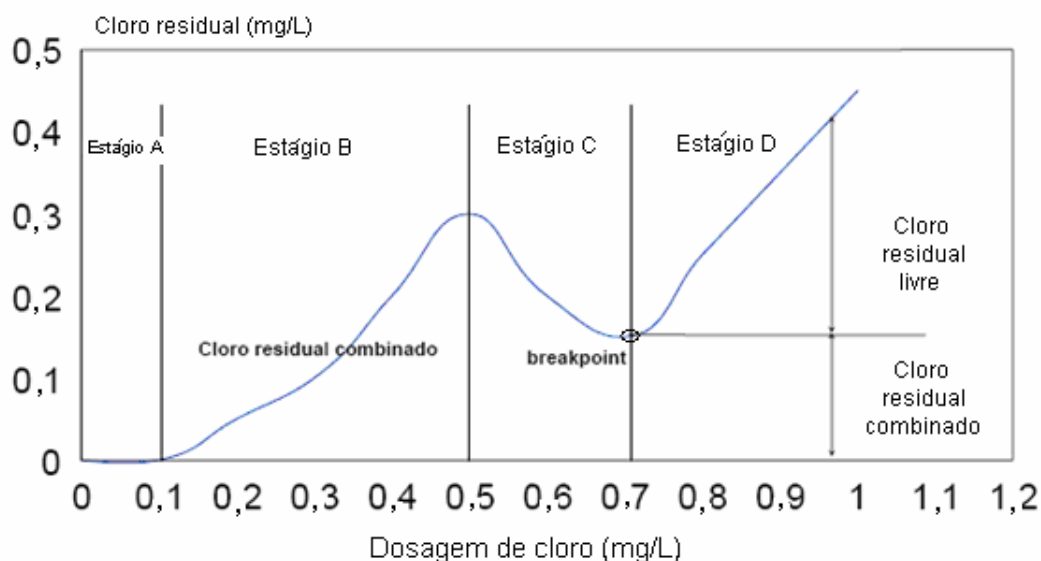
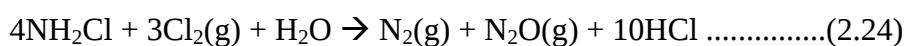
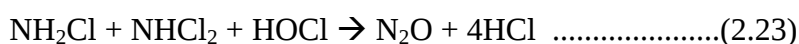


Figura 5-Curva geral durante a cloração na presença de amônia (Villaseñor Camacho, 2007)

Quando o cloro é adicionado, as substâncias facilmente oxidáveis, tais como, Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S , e a matéria orgânica reagem com este oxidante, reduzindo-o a íon cloreto (etapa A). Continuando a dosar o cloro, na presença de amônia, este reagirá para formar as cloraminas (etapa B). Prosseguindo com a dosagem do cloro, na etapa C parte das cloraminas será transformada em tricloreto de nitrogênio, e outra parte em óxido nitroso e nitrogênio.

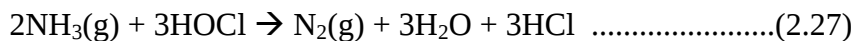
Com a adição continuada de cloro, no “breakpoint”, a maioria dos compostos nitrogenados já terão sido oxidados, e qualquer adição posterior de cloro produzirá um incremento no nível de cloro livre residual na água.

As possíveis reações mostrando a formação dos gases anteriormente mencionados com a oxidação das cloraminas são:





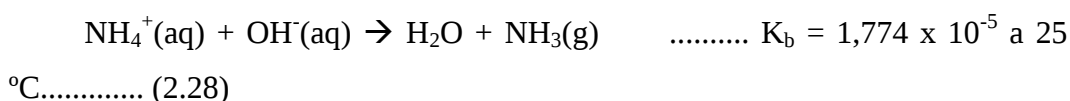
A reação global pode ser expressa como:



2.6.3. Arraste com Ar “Air Stripping”

A amônia pode ser removida pela volatilização da amônia livre (gasosa). A desvantagem do processo é o alto custo de operação relacionado com o consumo de energia para aquecimento do ar e da solução, e a adição de insumos para elevação do pH. Por esta razão, este processo é usualmente empregado quando o efluente apresenta elevadas concentrações de amônia, acima de 200mg/L.

O processo consiste na separação física a altas temperaturas onde a amônia livre (NH_3) presente no efluente é arrastada por um fluxo de ar a pH 10,5 a 11,5, ajustado com cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou soda cáustica (NaOH) (veja Figura 6). O equilíbrio físico-químico da amônia em água é mostrada abaixo, pode-se dizer que acima do pH 9,25, a espécie predominante é a amônia livre, a qual, portanto, favorece a remoção por arraste com ar.



A amônia gás arrastada pode ser dissolvida em água, na qual é convertida a íons amônio novamente fazendo uso de um ácido depurador para ser reaproveitada.

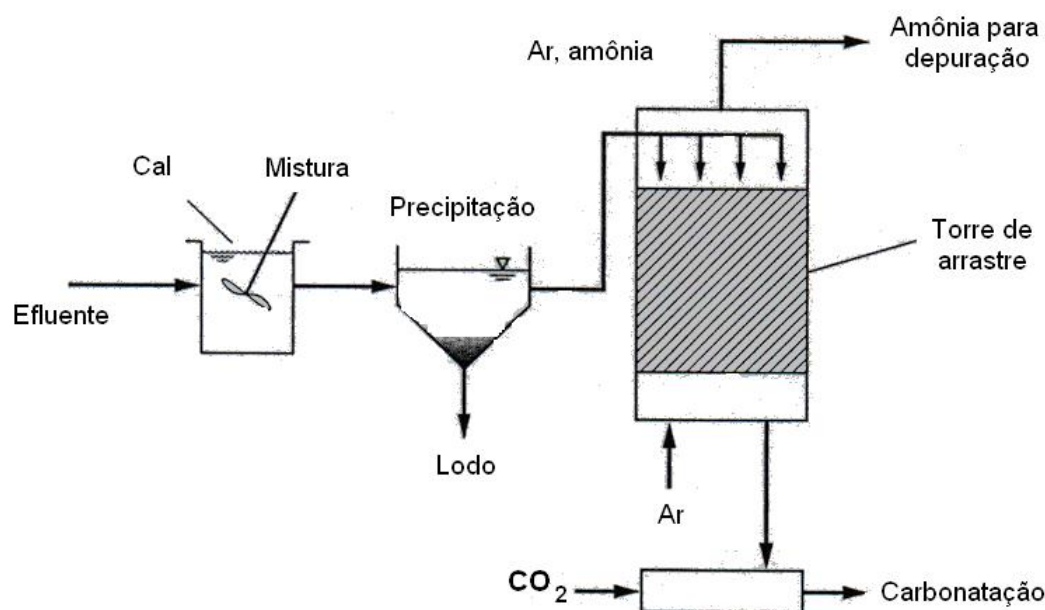


Figura 6-Típico diagrama arraste de ar (Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003).

2.6.4. Troca Iônica

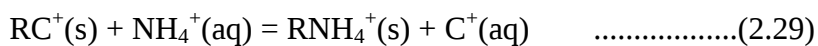
A troca iônica é uma operação unitária na qual os íons solúveis trocam com espécies aderidas na superfície de um substrato (resina trocadora de íons). Pode ser operada na forma contínua ou em batelada.

No processo em batelada a resina é misturada na água até atingir o objetivo. Num processo contínuo, a resina é colocada numa coluna e a água a tratar é passada através dela.

Para o caso de amônia, o íon típico que vai ser removido é o íon NH_4^+ onde posteriormente a resina com amônia adsorvida será regenerada.

Existem resinas sintéticas e naturais, como as zeólitas, e também algumas inorgânicas e orgânicas.

As zeólitas têm importância porque apresenta uma estrutura gelatinosa micro-porosa que permite maior contacto com a solução, aumentando a efetividade de troca. A representação em forma de reação da troca iônica é apresentada a seguir:



Onde:

C = cátion = Na^+ , H^+ , Li^+ .

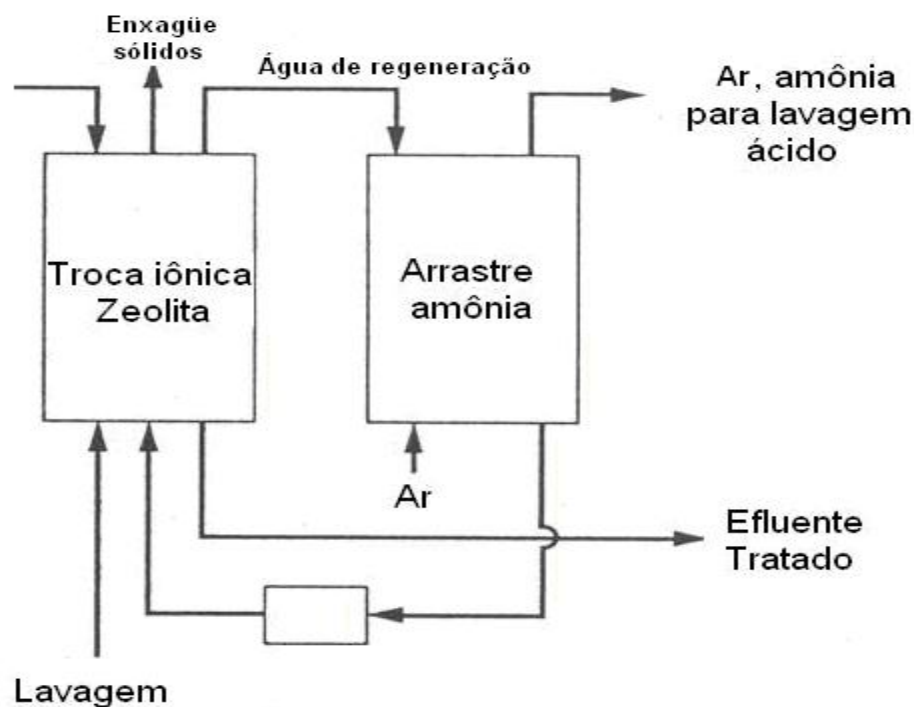


Figura 7-Típico diagrama Troca iônica por zeólitas (Tchobanoglous, G., Burton F. e Stensel D., 2003)

A Figura 7 mostra um diagrama para remoção de amônia por troca catiônica usando zeólitas. O diagrama indica a entrada do efluente contendo NH_4^+ à etapa de troca iônica, como produto desta etapa tem-se um efluente tratado e água de regeneração da resina e íons NH_4^+ , com pouca quantidade aquosa. Este último é levado para uma etapa de arraste com ar, na qual, tem-se como produto um efluente tratado com ainda quantidades de amônia que deve ser tratada novamente no processo de troca e, por outro lado na parte superior, tem-se ar com amônia, que poderia ser reaproveitada na produção de fertilizantes.

2.6.5.

Oxidação da amônia com Ozônio na presença e ausência de Peróxido de Hidrogênio

Chiang-Hai Kuo et al (1997) pesquisaram a cinética tradicional de ozonização e mistura de ozônio e peróxido de hidrogênio, em soluções alcalinas, e concluíram que a constante cinética de reação aumenta com a temperatura e com o pH (ver figura 8); este fato é explicado em decorrência da amônia livre (NH_3) apresentar maior facilidade que a amônia ionizada NH_4^+ em ser oxidada, devido à maior possibilidade de ruptura na ligação N-H e por requerer menor energia de ativação.

Tabela 2-Constante cinética a diferentes temperaturas e pH (Fonte: Chiang Hai Kuo, et. al., 1997)

pH	Ozonização, 1/M.s			Oxidação por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a 25 °C, 1/M.s
	15 °C	25 °C	35 °C	
8	5,7	12,3	30,7	5860
9	7,4	16,7	34,6	21100
10	9,9	27,0	43,0	133000

Na tabela 2 verifica-se que a constante cinética da ozonização aumenta com a temperatura e com o pH, sendo potencializada com a adição de peróxido de hidrogênio, aumentando a velocidade de oxidação da amônia.

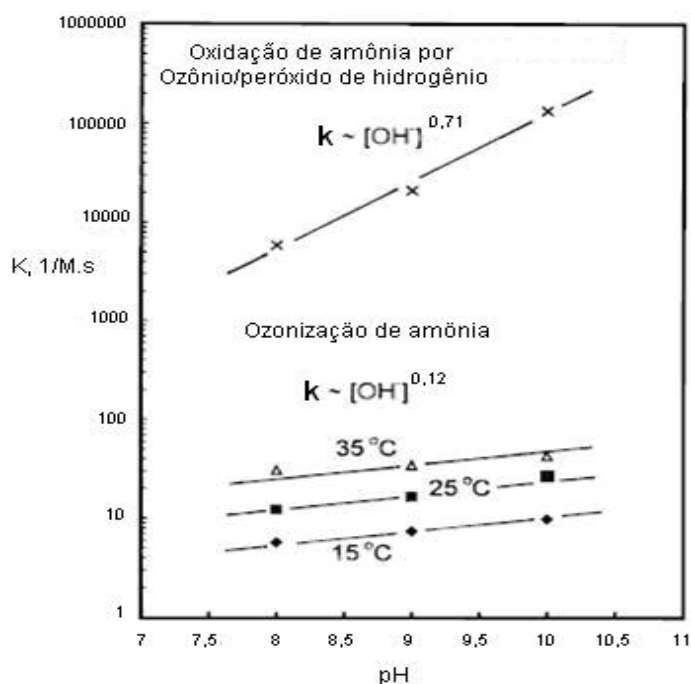


Figura 8-Constante cinética a diferentes temperaturas e pH (Fonte: Chiang Hai Kuo, et. al., 1997)

2.6.6.

Tabela de comparação dos processos de remoção

Os processos apresentados anteriormente foram resumidos na Tabela 3, citando suas vantagens e desvantagens.

Tabela 3-Tabela de comparação dos processos de remoção de amônia (Fonte: elaboração própria)

PROCESSO DE REMOÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
-TRATAMENTO BIOLÓGICO	- É um processo econômico, usa O_2 como oxidante	- Processo lento. -Apresenta limitação de concentração inicial no efluente, em torno de 50mg/L.
-TRATAMENTO POR CLORAÇÃO	-É um processo econômico. -É um processo eficiente.	-Pode formar compostos aminoclorados e VOC's.
- AIR STRIPPING (Arraste com Ar)	-É uma operação fácil. -Operação não afetada por poluentes recalcitrantes. -Trata altas concentrações de NH_4^+	-Custo elevado.
- TROCA IÔNICA	- É um processo eficiente.	-Trata baixas concentrações de NH_4^+ . -Trata pequenas quantidades de NH_4^+ em água.

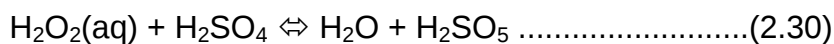
2.7.

Oxidação com ácido de Caro

2.7.1.

Introdução

O ácido de Caro conhecido também como ácido peroxo-mono-sulfúrico (H_2SO_5) é um dos agentes oxidantes utilizados em tratamento de efluentes contendo cianetos (Montalvo A., 2003). É preparado pela reação de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico. A solução resultante em equilíbrio apresenta os seguintes compostos: H_2SO_5 , H_2SO_4 , H_2O_2 e H_2O . A reação simplificada de formação do ácido de Caro é apresentada a seguir:



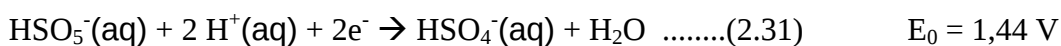
O ácido de Caro é muito instável, necessitando ser produzido “*in situ*”. Geralmente é feito mediante a adição do ácido sulfúrico concentrado 98 % e o peróxido de hidrogênio a 50 %.

Suas principais propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 4

Tabela 4-Propriedades físicas do ácido de Caro (fonte: Bellido, 2003)

Ácido de Caro	Propriedades Físicas
Ponto de fusão	- 30,1 °C (-22,1 °F)
Ebulição	< 281 °C (537 °F)
Estado Físico	Líquido incolor
Odor	Ácido picante
Solubilidade na água	100 %
pH	< 1
Densidade	1,7 g/mL a 25 °C

O ácido de Caro apresenta uma elevada propriedade oxidante. O valor de potencial redox no estado padrão é:



2.7.2.

Diagrama de distribuição em função do pH

O ácido de Caro é altamente reativo, oxida com facilidade compostos orgânicos e inorgânicos. É um ácido poliprótico. Sua acidez é muito elevada, ver equação (2.32). Contudo, o ânion peroxo-mono-sulfato, HSO_5^- que é a espécie menos ácida e com propriedade oxidativa, apresenta predominância na faixa de pH de 1 a 9,4, como pode ser vista na reação (2.33) e Figura 2.8. (Borges, 2001).



Associando o balanço de massa com os equilíbrios físico-químicos, obtêm-se as expressões (2.34) e (2.35), em função da concentração hidrogeniônica.

$$\% \text{HSO}_5^- = \frac{K_2}{[\text{H}^+] + K_2} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots (2.34)$$

$$\% \text{SO}_5^{2-} = 1 - \% \text{HSO}_5^- \quad \dots\dots\dots (2.35)$$

Atribuindo-se valores de pH de 0 a 14, é possível determinar as frações das espécies dissociadas as quais podem ser representadas na forma gráfica apresentada na Figura 9. Nesta figura é possível observar as predominâncias das espécies, em função do pH. Abaixo do pH 9,5 a espécie predominante é o ânion peroxo-mono-sulfato HSO_5^- e acima deste pH, a espécie per-sulfato SO_5^{2-} .

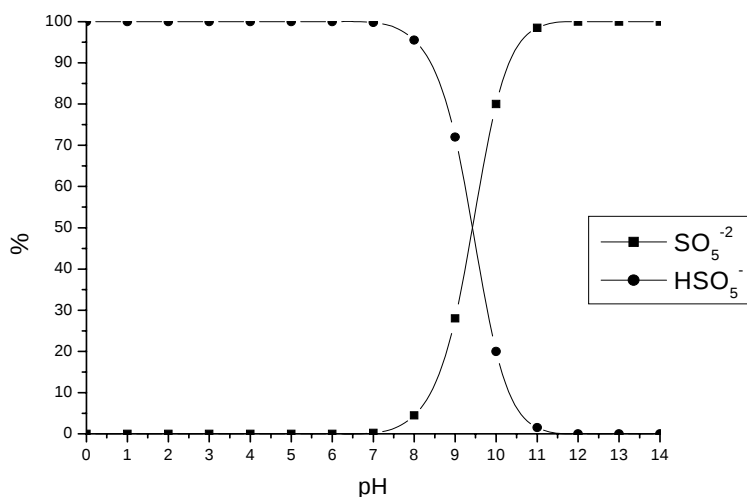


Figura 9-Diagrama grau de dissociação e formação para ânion peroxo-mono-sulfato a 25 °C. (Fonte: Elaboração própria)

2.7.3. Termodinâmica do Processo

É sabido que dados termodinâmicos da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) de uma reação podem indicar a possibilidade da reação ocorrer, ou seja, quando o ΔG apresentar valores negativos é indicativo de a reação ocorrer.

Na Tabela 5 são apresentados os valores termodinâmicos, tais como: ΔH (variação de entalpia), ΔS (variação de entropia), ΔG (variação de energia livre de Gibbs) e K (constante de equilíbrio), em função da temperatura, da reação de oxidação da amônia pelo ácido de Caro. Pode-se observar que os de ΔG são elevados e negativos e as constantes da reação bastante altos, indicando condições favoráveis para a reação ocorrer.

Tabela 5-Valores termodinâmicos da reação da amônia e ânion peroxo-mono-sulfato
(Fonte: HSC 5.1)

$\text{NH}_3(\text{aq}) + 4\text{HSO}_5^-(\text{aq}) = 4\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$				
T	ΔH	ΔS	ΔG	K
°C	kcal	cal/K	Kcal	
0.000	-204.037	-46.398	-191.363	1.331E+153
10.000	-204.644	-48.494	-190.913	2.339E+147
20.000	-206.301	-54.246	-190.399	9.080E+141
30.000	-207.724	-59.021	-189.832	7.355E+136
40.000	-209.015	-63.213	-189.220	1.172E+132
50.000	-210.231	-67.037	-188.569	3.479E+127
60.000	-211.389	-70.566	-187.880	1.826E+123
70.000	-212.509	-73.876	-187.158	1.620E+119
80.000	-213.610	-77.040	-186.403	2.327E+115
90.000	-214.703	-80.091	-185.617	5.212E+111
100.000	-215.795	-83.058	-184.802	1.759E+108

2.7.4.

Trabalhos de oxidação da amônia com ácido de Caro

O número de pesquisas relacionadas à oxidação de amônia com ácido de Caro é limitado; entretanto, serão apresentados os mais importantes e que têm relação com o presente trabalho.

Bellido (2003) realizou testes preliminares com diversos processos oxidativos (H_2O_2 , reagente Fenton, ácido de Caro, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) na degradação de amônia, chegando à conclusão que o Ácido de Caro é o oxidante que apresenta melhores resultados, obtendo remoção até 94,4 %, a partir de solução de cloreto de amônia contendo 100 mg/L de amônia, em pH igual a 1,3, razão molar 8:1 (ácido de Caro:amônia) e tempo de reação igual a 12h, mantendo-se a temperatura ambiente.

Segundo o autor, só foi possível reduzir a concentração de amônia para valores abaixo do limite de descarte, de acordo com a Resolução CONAMA 357 (2005), nos ensaios realizados com adição de ácido de Caro na forma estagiada (várias etapas).

2.7.5. Uso de Catalisadores

Os dados termodinâmicos apresentados no item 2.7.3 fornecem dados da viabilidade da reação ocorrer. Entretanto, não fornece informações sobre a cinética da reação.

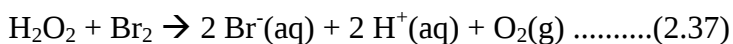
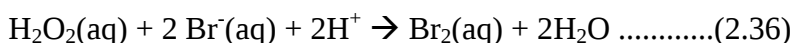
Para que uma reação química aconteça é necessário fornecer certa quantidade de energia às moléculas dos reagentes. Na Figura 10 são apresentados diagramas de níveis de energia para uma mesma reação na presença e na ausência de um catalisador.

A reação catalisada possui uma energia de ativação mais baixa e, por tanto, uma maior velocidade de reação para uma dada temperatura.

Uma reação pode ser levada em uma, dois ou três etapas denominadas elementares. Introduzir um catalisador em uma reação implica substituir essa etapa em várias etapas, com uma energia de ativação menor, alterando quimicamente o mecanismo da reação e a sua velocidade (Reger, 1997).

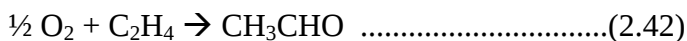
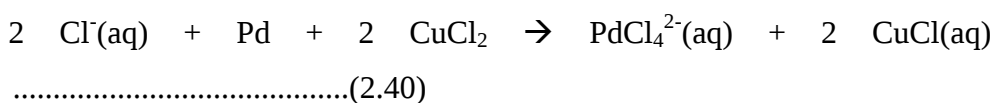
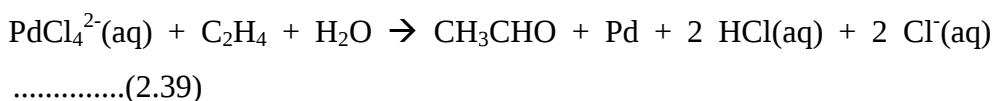
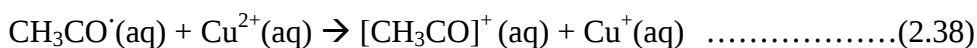
Os tipos de catálise que podem ocorrer são:

a) Catálise Homogênea: Onde todas as espécies cineticamente ativas, incluído o catalisador, constituem uma mesma fase, e a natureza dos produtos não influem. Como exemplo tem-se a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de bromo como catalisador:

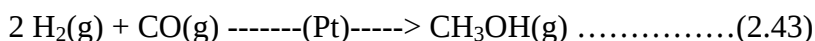


Na catalises homogênea são usados principalmente catalisadores tipo complexos solúveis de transição metálica (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu), eles possuem orbitais “d” energeticamente acessíveis que são parcialmente completos com elétrons (em pelo menos um estado normal de oxidação) quem contribui grandemente a facilitar uma reação diminuindo a energia de ativação e dando lugar uma reação química feita em etapas (Parshall, 1980.)

No presente trabalho foi considerado o cobre por apresentar melhores propriedades catalíticas, e por ser considerado menos tóxico para seu descarte. Existem pesquisas relacionadas com este tipo de metais em processos de oxidação, e que foi tomado em conta para nosso trabalho. Ver como exemplo as seguintes equações (Parshall, G. W. 1980.) e (Masters, 1981):



b) Catálise Heterogênea: é aquela onde o catalisador encontra-se numa fase diferente aos reagentes, por exemplo, a formação de metanol catalisada pela presença de platina.



A maior parte dos catalisadores sólidos é: óxidos, sulfetos, ou sais (sulfatos, silicatos, fosfatos) todas elas metálicas, com alta energia reticular.

c) Catalise Enzimática: as enzimas são moléculas orgânicas que geralmente contem uma proteína, e atuam como catalisador em algumas reações bioquímicas específicas. Por exemplo, a desidrogenase alcoólica é uma enzima que catalisa a remoção de dois átomos de hidrogênio do álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) formando acetaldeído.

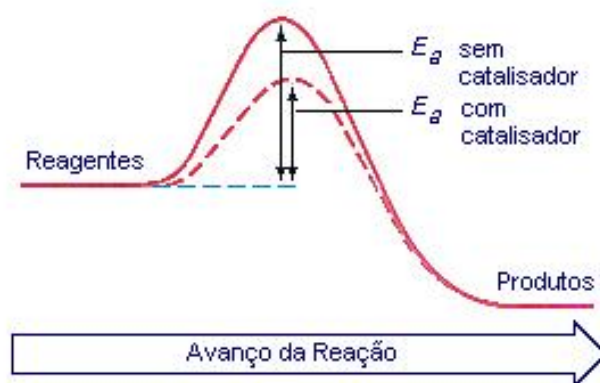


Figura 10-Diagrama de níveis de energia para uma reação química na presença e ausência de catalisador, mostrando energia de ativação E_a diferentes (Reger, 1997)