

3. Metodologia

3.1. Características da Amostra

O estudo de oxidação da amônia foi realizado usando-se solução sintética de 100mg/L de NH_3 obtida a partir de uma solução de NH_4OH , PA, 33%.

3.2. Determinação de concentração da amônia

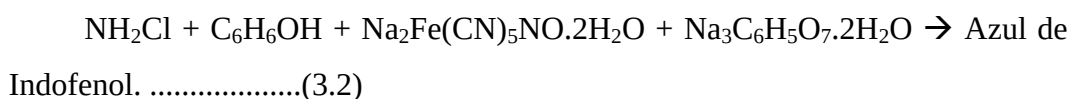
A cinética de reação de oxidação da amônia com ácido de Caro foi acompanhada através da determinação da concentração de amônia ao longo do tempo.

A análise de amônia foi baseada no método fotométrico do fenolato segundo o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”

As análises foram realizadas usando o kit específico marca Merck. Os dois maiores fatores que influenciaram na seleção do método de análise de amônia foram faixa de concentração de amônia desejada e a presença de interferentes.

Preliminarmente, foi levantada uma curva padrão onde a intensidade da cor na amostra é equivalente à concentração de amônia presente.

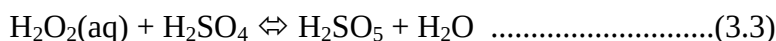
Em solução alcalina, em valores de pH acima de 12,5, onde predomina a amônia livre, é adicionada uma solução de hipoclorito de sódio como fonte de cloro, ocorrendo a formação da cloramina que na presença de solução fenólica (timol) gera um derivado azul indofenol, cuja cor é medida a 640 nm, como pode ser observada nas reações (3.1) e (3.2). Este procedimento é análogo aos EPA 350.1, APHA 4500- NH_3 D e ISO 7150/1.



Segundo o APWA este método pode ser usado na determinação de amônia livre em águas subterrâneas, água do mar, água potável, águas residuárias e águas de aquários.

3.3. Preparação do Ácido de Caro

O preparo do ácido de Caro foi baseado no método estabelecido pela INTEROX (1981), no qual se recomenda a adição controlada de H_2O_2 , em decorrência da natureza isotérmica da reação, e controle da temperatura que não deve exceder os 20 °C, através da utilização de um banho com gelo, conforme a figura 11



O ácido de Caro preparado no laboratório para esta dissertação teve a razão molar (3:1). As proporções e as concentrações dos reagentes para a obtenção da solução de ácido de Caro são mostradas na Tabela 6 e 7

Tabela 6-Composição do equilíbrio da mistura do Ácido de Caro (Fonte: INTEROX Report-1981)

Reagentes % w/w	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$	composição % w/w		
	Razão Molar	H_2SO_5	H_2SO_4	H_2O_2
98 % H_2SO_4	1:1	23	40	13
50 % H_2O_2	2:1	28	49	4
	3:1	26	58	2

A seguinte tabela indica as quantidades requeridas de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio para a produção do ácido de Caro:

Tabela 7-Quantidades requeridas para a produção do Ácido de Caro (Fonte: SOLVAY-INTEROX)

H_2SO_4		H_2O_2		% H_2SO_5 no produto
%	g	%	g	
98	100	70	16,2	29
98	100	60	18,9	28
94	100	70	15,5	27
98	100	50	22,7	25

Segundo os procedimentos da Solvay-Interox, o preparo da solução de Ácido de Caro segue as seguintes etapas:

1. Pesar separadamente as quantidades estequiométricas de H_2SO_4 e H_2O_2 necessárias.
2. Preparar um banho de gelo para o esfriamento do ácido de Caro durante a produção.
3. Esfriar inicialmente o H_2SO_4 a 5 °C.
4. Agregar misturando lentamente o H_2O_2 , a temperatura deve ficar abaixo dos 20 °C.

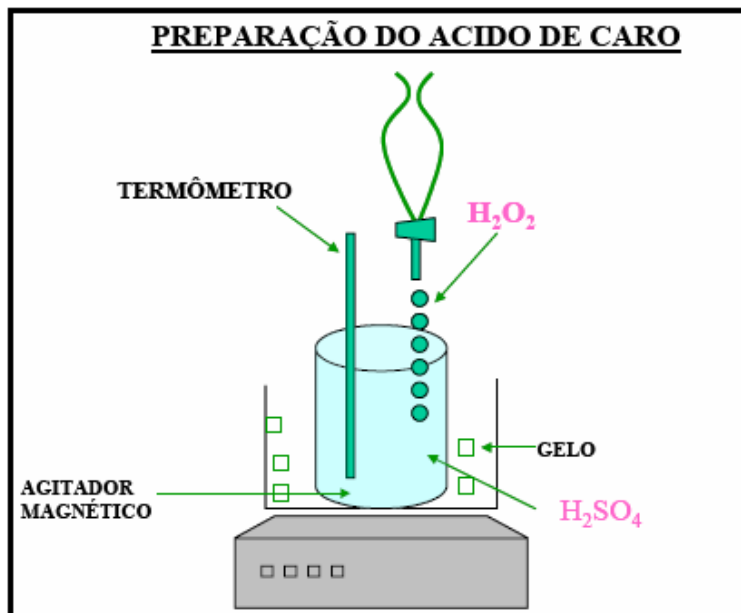


Figura 11-Preparação do Ácido de Caro no laboratório (Bellido, 2003)

3.3.1. Diluição do ácido de Caro

Como os volumes das amostras usados nos experimentos ou mesmo as concentrações da substância a ser degradada estão na faixa de ppm, é recomendável adicionar a solução de Ácido de Caro na sua forma diluída. A Interlox (1981) sugere usar a diluições apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8-Diluição do Ácido de Caro ao 10 %(Fonte: INTEROX Report)

Concentração do Ácido de Caro		Água requerida (g)	% H ₂ SO ₅ diluído
G soluç.	%H ₂ SO ₅ na produção		
116,2	29,0	220,8	10
118,9	28,5	214,0	10
115,5	27,0	195,5	10
122,7	25,0	184,1	10

No processo de diluição de ácido de Caro a temperatura não deve exceder os 30 °C, para evitar a sua decomposição. No caso de ocorrer uma elevação da temperatura da solução acima deste valor, sugere-se o seu resfriamento (figura 12)

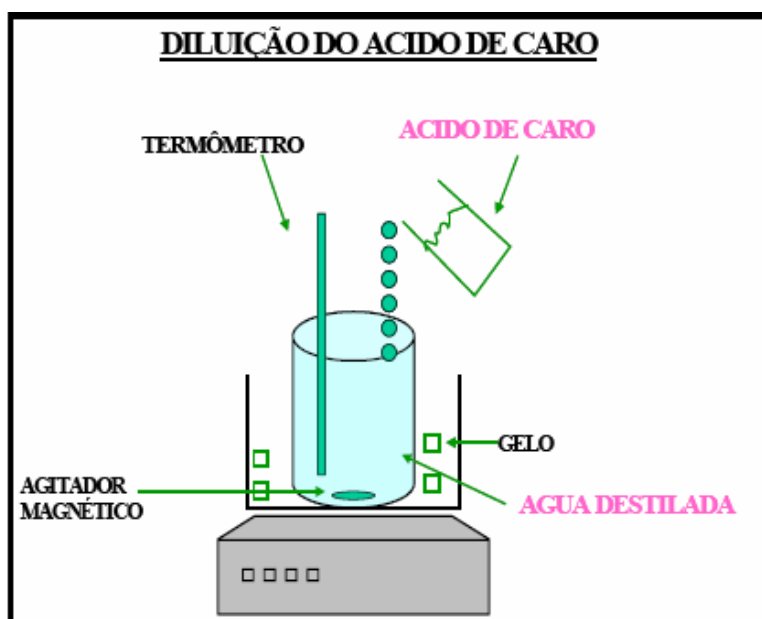


Figura 12-Diluição do Ácido de Caro no laboratório (Bellido, 2003)

3.4.

Procedimento experimental para degradação da amônia

Inicialmente foram realizados ensaios preliminares para avaliar a cinética de reação em relação à dosagem de Ácido de Caro, tempo de reação, presença ou não de catalisadores. Os resultados obtidos foram usados para a definição de um planejamento fatorial de experimentos.

O procedimento experimental seguiu as seguintes etapas:

1. Adicionou-se 500 mL de uma solução de amônia num béquer de 600 mL.
 2. Adicionou-se o volume calculado de ácido de Caro .
 3. Para os testes na presença de catalisador, adicionou-se solução de sulfato de cobre (II) na concentração de 1 mg Cu^{2+} /L.
 4. Ajustou-se o pH com solução de NaOH de alta concentrado (8,5 Molar), com a finalidade de não incrementar aumento de volume da solução. O pH era medido usando-se um pHmetro modelo W3B da marca BEL Engineering.
 5. A solução foi agitadasamente nas medidas de pH, usando-se uma placa agitadora da marca Corning.
 6. A cinética da reação de degradação de amônia foi acompanhada em tempos pré-estabelecidos, retirando imediatamente alíquotas para a determinação da concentração de amônia, na finalidade de evitar o uso dos diversos tipos de antioxidantes que produziram interferências nas análises.
 7. Nas alíquotas retiradas se fez diluição, Isto porque a concentração de medição na leitura do fotômetro, tem que estar dentro da faixa que mostra a tabela 22 do apêndice 7.1.
- Neste trabalho se fez uso de um fator de dissolução de 50 (volume total/volume alíquota), pegando 10 mL de alíquota nas amostras adicionandouse em um balão de 500 ml e completando com água destilada.
8. As alíquotas diluídas eram tratadas imediatamente pelos reagentes do Kit segundo o método de determinação da amônia selecionado, sendo a intensidade da cor gerada medida em um fotômetro modelo Spectroquant nova 60, marca Merck.

9. Nas alíquotas também foi medidas a quantidade de peróxido de hidrogênio (originado da dissociação do ácido de Caro) na residual, pelo método colorimétrico, fazendo uso de umas folinhas indicadoras que mudam de cor, indicando a quantidade residual de peróxido de hidrogênio retirada na alíquota da amostra.

Um fluxograma contendo as etapas acima descritas é apresentado na Figura 13.

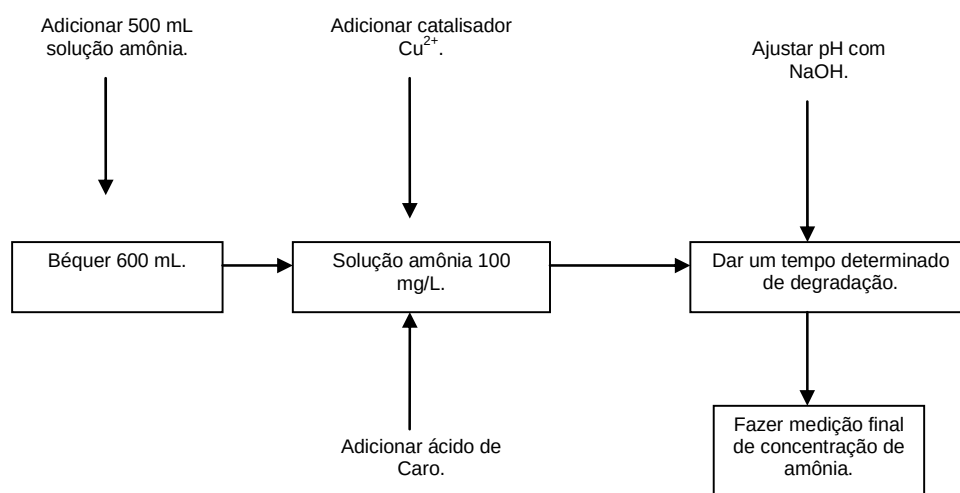


Figura 13-Fluxograma das etapas envolvidas no estudo da degradação de amônia com Ácido de Caro. (Fonte: elaboração própria)

Observação: nos testes preliminares, que foram feitos a temperatura de 40 °C, a amostra do efluente sintético de amônia foi esquentada em tela de asbestos dum aquecedor marca Fisatom, modelo 52, número 31057, controlando manualmente a temperatura mediante o uso de um termômetro de mercúrio.

3.5. Planejamento de experimentos

Foi usado um planejamento experimental para avaliar a degradação da amônia por oxidação com ácido de Caro. Para isso, usou-se um planejamento

fatorial estatístico 2^n , onde 2 representa o número de níveis (inferior e superior), e n o número de variáveis independentes.

De acordo com os ensaios preliminares escolheu-se três variáveis, resultando o arranjo em 8 experimentos mais três replicatas no ponto central.

As variáveis independentes selecionadas nos ensaios preliminares e que mostraram algum efeito foram: $[Cu^{2+}]$ em mg/L, pH e relação molar H_2SO_5/NH_3 (sabendo-se que a relação molar estequiométrica $H_2SO_5:NH_3$ é igual a 4,0). A temperatura foi feita a temperatura ambiente.

Foi selecionada como variável resposta a velocidade inicial de degradação. Também foram calculadas a porcentagem de remoção da amônia, entretanto, nos cálculos do planejamento estatístico foi utilizado a velocidade inicial de reação. As velocidades iniciais e as porcentagens de remoção de amônia foram calculadas segundo as equações a seguir:

$$\%Rem = \frac{[NH_3]_i - [NH_3]_{30'}}{[NH_3]_i} \cdot 100 \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

$$Vel._i = \frac{[NH_3]_i - [NH_3]_{30'}}{30 \text{ min}} \quad \dots\dots\dots(3.5)$$

Onde:

%Rem = Porcentagem de remoção da amônia.

$Vel._i$ = Velocidade inicial de degradação de amônia, mg/L.min

$[NH_3]_i$ = Concentração inicial de amônia, mg/L.

$[NH_3]_{30'}$ = Concentração de amônia em 30 min, mg/L.

Os testes foram feitos em condições não estagiadas, as velocidades iniciais da reação foram determinadas nos primeiros 30 minutos de reação

A avaliação estatística foi realizada usando-se o Software Statistica 7.0 onde se faz uso de valores das variáveis na sua forma codificada, definida como -1 para seu valor menor, e +1 para seu valor maior .

A Tabela 9 mostra as variáveis que foram estudadas, e seus níveis inferiores e superiores.

Tabela 9-Níveis das variáveis independentes

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	Inferior (-1)	médio (0)	Superior (+1)
[Cu ²⁺](mg/L)	0	0,5	1
pH	8,0	8,5	9,0
H ₂ SO ₅ : NH ₃	3,2:1	6,4:1	9,6:1

Os valores para o catalisador Cu²⁺ foram escolhidos porque quantidades maiores de 1 mg/L ocasionam uma rápida decomposição do ácido de Caro (Ball D., e Edwards J., 1957) e (Thompson, R., 1980), e porque valores maiores não podem ser permitidos para descarte nos efluentes, de acordo com a resolução CONAMA N° 357(2005),. Para fins de comparação, avaliou-se também a condição da não adição do catalisador sendo esta a razão do limite inferior desta variável ser igual a zero.

O limite superior do pH foi definido pelos testes preliminares e considerando que a resolução CONAMA N° 357(2005) não permite descarte para valores maiores do que pH=9. Além disso, nesse pH, a amônia pode ser oxidada (Chiang-Hai Kuo et al., 1997) mais rapidamente. O limite inferior de 8, foi considerado porque ainda se tem a presença de amônia livre que poderá ser oxidado. Também, nessa faixa tem-se a presença do ânion oxidante peroxo-mono-sulfato HSO₅⁻ (Borges, 2001).

Os valores de H₂SO₅/NH₃ foram definidos de acordo com os melhores resultados encontrados nos testes preliminares.

A matriz experimental do Planejamento Fatorial 2³ = 8 experimentos com mais três valores centrais é apresentada na tabela 3.5 e na forma codificada na tabela 10.

Tabela 10-Matriz original do planejamento fatorial estatístico

Testes	Cu^{2+} (mg/L)	pH	$\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$	veloc. Reação	% remoção
1	0,0	8,0	3,2:1		
2	1,0	8,0	3,2:1		
3	0,0	9,0	3,2:1		
4	1,0	9,0	3,2:1		
5	0,0	8,0	9,6:1		
6	1,0	8,0	9,6:1		
7	0,0	9,0	9,6:1		
8	1,0	9,0	9,6:1		
9	0,5	8,5	6,4:1		
10	0,5	8,5	6,4:1		
11	0,5	8,5	6,4:1		

A tabela 11 é a matriz codificada das variáveis em estudo, têm-se três colunas de variáveis independentes em valores inferiores e superiores (-1, +1), as seguintes duas colunas (quarta e quinta) iguais que na tabela 10, mostram as variáveis respostas, e que serão apresentadas na discussão dos resultados do Planejamento Fatorial.

Tabela 11-Matriz codificada do planejamento fatorial estatístico

Testes	X_1	X_2	X_3	veloc. Reação	% remoção
1(0)	-1	-1	-1		
2(x_1)	1	-1	-1		
3 (x_2)	-1	1	-1		
4 (x_1x_2)	1	1	-1		
5 (x_3)	-1	-1	1		
6 (x_1x_3)	1	-1	1		
7 (x_2x_3)	-1	1	1		
8 ($x_1x_2x_3$)	1	1	1		
9 (Pto. Central)	0	0	0		
10 (Pto. Central)	0	0	0		
11 (Pto. Central)	0	0	0		

Os ajustes do pH foram feitos com hidróxido de sódio concentrado (8,5 M) para valores alcalinos, mas para valores ácidos foram feitos com a adição de ácido clorídrico também concentrado.

A adição do ácido de Caro foi feita na sua forma diluída de 10 % de concentração.