

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos preliminares e nos estabelecidos pelo planejamento fatorial.

São apresentados os resultados e análise estatística dos experimentos da degradação de amônia com ácido de Caro segundo o planejamento fatorial, onde a variável de resposta é a velocidade inicial de degradação da amônia. Os resultados foram analisados com a aplicação do programa *Statistica 7.0*

4.1. Ensaio preliminares

Os seguintes ensaios preliminares auxiliaram na definição dos níveis das variáveis independentes para o planejamento fatorial utilizado no presente estudo.

Nos testes desenvolvidos com ácido de Caro foi comprovada a facilidade de oxidação da amônia em valores de pH alcalinos. Foi considerado o efeito de evaporação da amônia livre, já que nestas condições ela está presente em forma volátil,

O principal parâmetro que foi avaliado nos estudos preliminares foi a concentração de amônia no transcurso do tempo.

4.1.1. Efeito da concentração de ácido de Caro na degradação de amônia

Os primeiros testes foram feitos em diferentes relações molares $H_2SO_5:NH_3$ (6,4:1 e 9,6:1). A seleção dessas relações foi baseada nas informações obtidas em Bellido (2003).

Os resultados da remoção de amônia com o tempo em uma solução sintética contendo cerca de 100 mg/L, em pH 10,5 e temperatura ambiente são apresentados nas Tabelas 12 e na Figura 14. Nestes ensaios foram usados excessos estequiométricos de Ácido de Caro para amônia de 6,4:1 e de 9,6:1, sendo o Ácido de Caro adicionado em um único estágio, no início dos ensaios.

Tabela 12-degradação de amônia – resultados preliminares

Condições experimentais	Concentração NH ₃ (mg/L)					
	0	2h	4h	6h	8h	24h
H ₂ SO ₅ :NH ₃ =6,4:1 pH = 10,5	98,3	73,9	65,6	62,3	59,1	35,4
H ₂ SO ₅ :NH ₃ =9,6:1 pH = 10,5	98,3	74,6	61,7	55,3	48,9	30,2

Nestes experimentos, foi acompanhada a concentração de peróxido de hidrogênio e em quatro horas de experimento não foi detectado residual de peróxido de hidrogênio, indicando o total consumo de ácido de Caro.

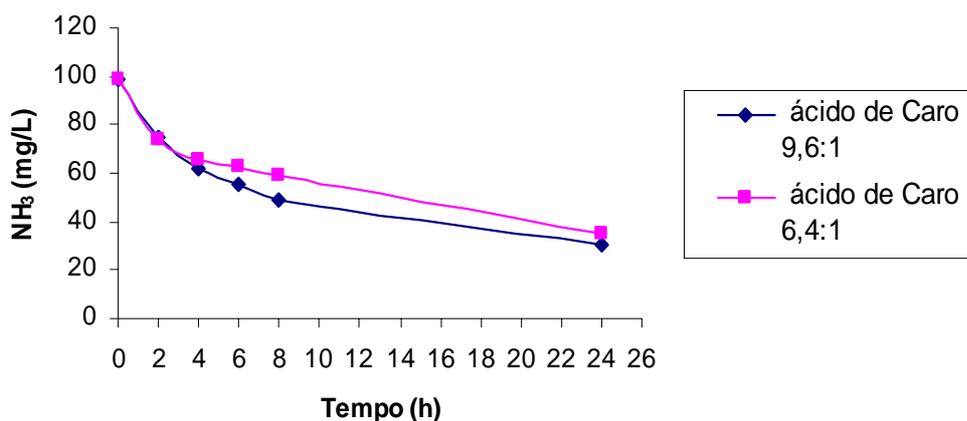


Figura 14-Degradação de amônia com o tempo em função dos excessos de ácido de Caro – ensaios preliminares. Temperatura ambiente, pH=10,5

Os resultados mostrados na Tabela 12 e na Figura 14 mostram que mesmo depois da ausência de peróxido de hidrogênio (após 4 h de reação) ainda foi observada a degradação de amônia. Essa diminuição da concentração de amônia pode estar associada ao escape de amônia livre (gás) já que as condições de pH favorecem a sua volatilização.

Visando a uma maior remoção de amônia, ainda na fase preliminar foi testada a adição das mesmas quantidades de ácido de Caro dos ensaios anteriores,

distribuída em quatro estágios, ou seja, o volume total adicionado dividido nas primeiras seis horas, feitas cada duas horas. Os resultados são apresentados na Tabela 13 e na Figura 15

Tabela 13-Degradação de amônia – resultados preliminares – adição estagiada de oxidante.

Condições experimentais	Concentração NH ₃ (mg/L)					
	0	2h	4h	6h	8h	24h
H ₂ SO ₅ :NH ₃ = 3,2:1 pH = 10,5	97,0	84,8	80,3	70,7	72,0	45,6
H ₂ SO ₅ :NH ₃ = 6,4:1 pH = 10,5	97,0	79,7	65,6	52,7	37,3	27,6
H ₂ SO ₅ :NH ₃ = 9,6:1 pH = 10,5	97,0	84,2	66,2	52,7	46,3	18,0

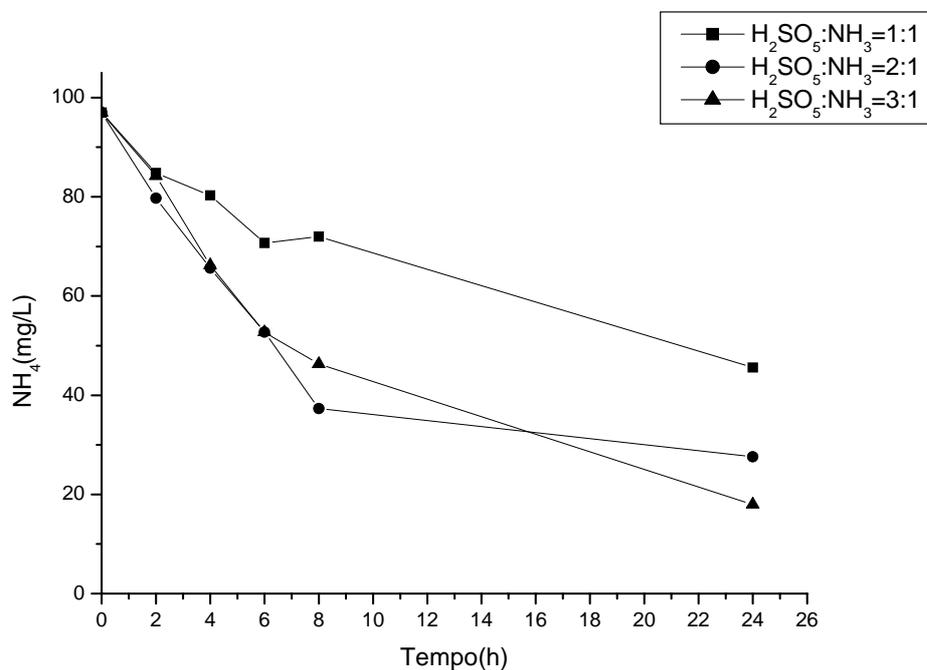


Figura 15-Degradação de amônia com o tempo em função dos excessos de ácido de Caro – ensaios preliminares. Temperatura ambiente, pH=10,5. Adição de Ácido de Caro em quatro estágios

Nas alíquotas retiradas durante o ensaio foi constatada qualitativamente a presença de peróxido de hidrogênio.

Os resultados apresentados mostram que o aumento da relação $H_2SO_5:NH_3$ de 3,2 para 6,4, ocasionou um aumento na remoção de amônia. Entretanto, quando se aumentou a relação de 6,4 para 9,6, o aumento foi menor.

É importante observar que mesmo depois de 6 h de reação, após já ter sido interrompido a adição de ácido de Caro, ainda ocorreu degradação de amônia. Isso pode ser um indicativo de que se tivesse dado continuidade a adição de ácido de Caro seria provável que ocorresse a degradação da amônia para valores menores de 20 mg/L, podendo alcançar esta concentração, até antes do tempo estudado (antes de 24 h).

Analisando a Figura 16, quando são comparados os experimentos com adição de ácido de Caro em estágios ou em uma única vez, observa-se que nos ensaios realizados com a adição em estágios houve uma melhora na degradação de amônia, obtendo como resultado uma diminuição da concentração de amônia de 100 para 18 mg/L, em 24h, numa relação $H_2SO_5:NH_3$ igual a 9,6:1.

Porém, é importante ressaltar que maiores velocidades iniciais de degradação foram encontradas nos ensaios realizados com adição de ácido de Caro em um único estágio (início do ensaio). Entretanto, foram obtidas menores remoções no final do tempo estudado que podem estar associadas à decomposição paralela do ácido de Caro. Mas, no planejamento fatorial, com a finalidade de ver o livre desenvolvimento na degradação de amônia e poder fazer a avaliação físico-química delas, os testes foram feitos na forma não estagiada.

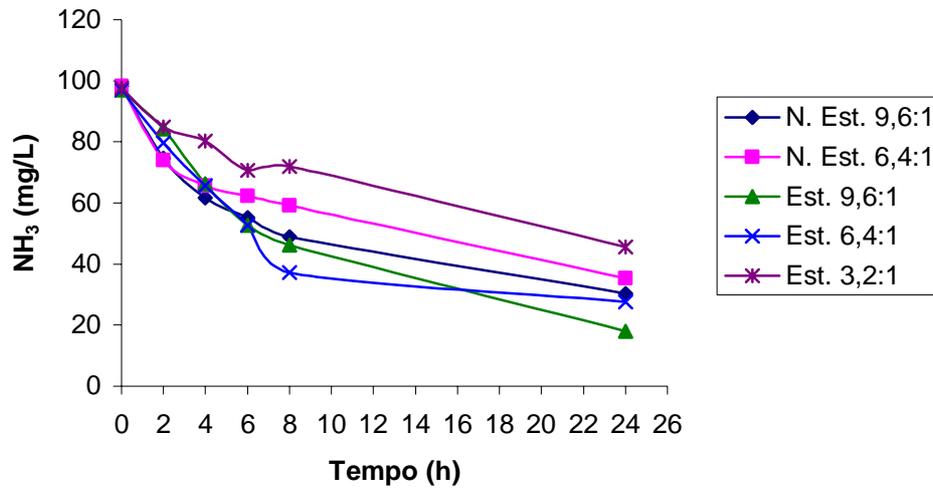


Figura 16-Resultados comparativos da adição de ácido de Caro em uma única etapa e em vários estágios, pH=10,5

4.1.2. Resultados dos ensaios em branco

Ensaio sem adição de ácido de Caro foram realizados visando investigar o efeito da evaporação da amônia livre. Os “resultados em branco” são apresentados na Figura 17.

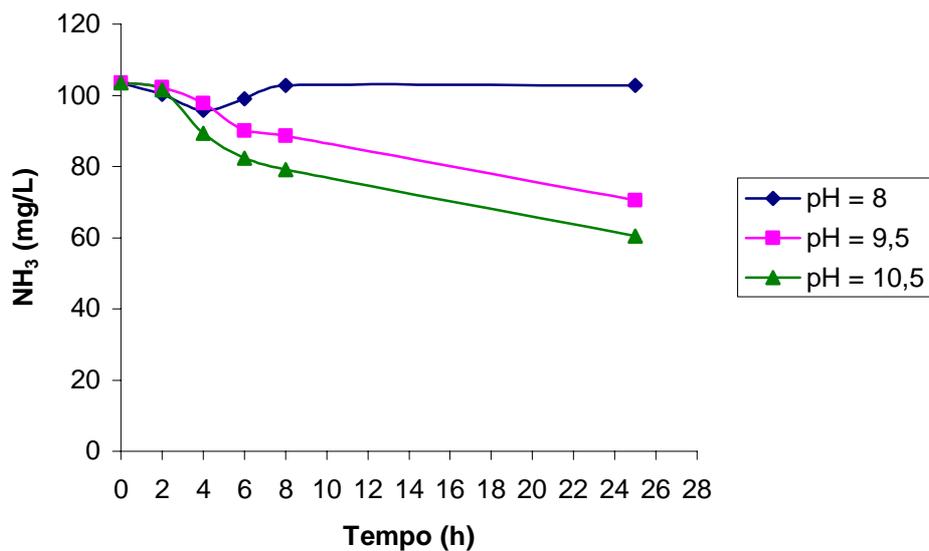


Figura 17-Resultados em Branco em função do pH

Os resultados da Figura 17 indicam relevante evaporação em valores de pH maiores que 9,5, sendo observadas maiores perdas a partir de 8 horas de reação. São de importância serem considerados no presente trabalho para avaliação do efeito oxidativo do ácido de Caro.

4.1.3. Efeito do pH na degradação de amônia

Para os seguintes testes foram considerados aqueles da adição em forma estagiada, por apresentarem maiores efeitos na degradação de amônia e por apresentarem sempre a presença de residuais de reagente oxidante durante os tempos de reação.

Os resultados do efeito do pH na degradação de amônia são apresentados na Tabela 14 e na Figura 18. Neles mostra-se a maior facilidade de oxidação em condições alcalinas, que está associada a mudança de NH_4^+ para amônia livre NH_3 .

Tabela 14-Remoção de amônia em função do pH com adição de ácido de Caro em vários estágios $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=6,4:1$

Condições	Concentração de amônia					
	0	2h	4h	6h	8h	20h
Adição de ácido de Caro	4,5mL	4,5mL	4,5mL	4,5mL		
pH = 8	105,4	94,5	81,0	74,6	75,8	72,6
pH = 9,5	105,4	78,4	70,7	61,1	54,0	38,6
pH = 10,5	105,4	79,7	64,9	56,6	48,9	22,5

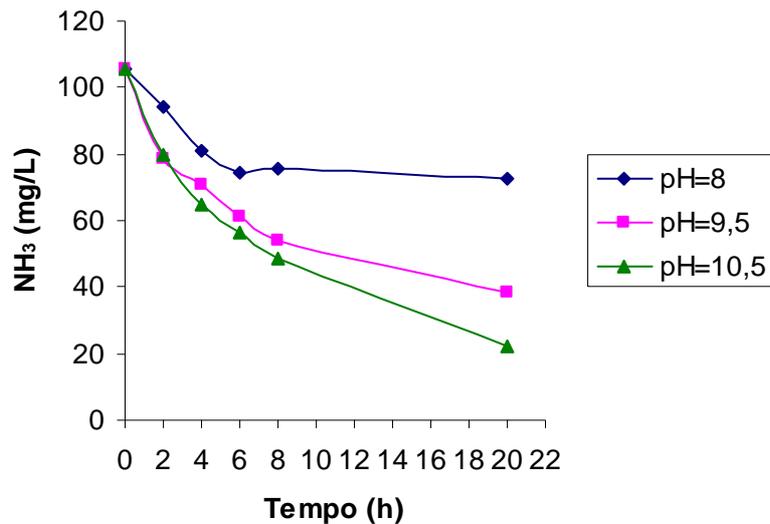


Figura 18-Resultados da degradação de amônia para pH diferentes com adição de ácido de caro estagiado e $H_2SO_5:NH_3=6,4:1$

4.1.4. Efeito do catalisador na degradação de amônia

Na tentativa de aumentar a remoção de amônia foi investigada a adição de catalisador, através da adição de sulfato de cobre (II).

Foi selecionada a concentração de catalisador cobre (II) em 1 mg/L. Em função da concentração limite permitida para descarte em efluentes de acordo com a Resolução CONAMA N° 357 (2005). Pesquisas indicam que para maiores concentrações de catalisadores metálicos, a cinética de decomposição do ácido de Caro aumenta (Ball, e Edwards, 1957).

Os resultados feitos com catalisador $[Cu^{2+}]=1$ mg/L são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15-Degradação de amônia na presença de catalisador $[Cu^{2+}]=1$ mg/L, $H_2SO_5:NH_3=6,4:1$, adição estagiada.

	Concentração de NH_3 (mg/L)					
	0	2h	4h	6h	8h	24
Adição H_2SO_5	4,5mL	4,5mL	4,5mL	4,5mL		
pH = 8	97,7	96,4	91,9	85,5	83,6	67,5
pH = 9,5	97,69	82,91	64,27	53,42	42,42	30,85
pH = 10,5	101,2	81,2	63,3	47,8	33,1	

Nas alíquotas retiradas não foi acusada a presença de peróxido de hidrogênio através de medida qualitativa, indicando que, na presença de 1 mg/L de cobre como catalisador, a decomposição do H_2O_2 acontece no transcurso do tempo de reação, o que indica decomposição paralela do ácido de Caro. Entretanto, o processo de oxidação e a velocidade inicial de degradação da amônia são fortemente influenciados, como podem ser vistos na Figura 19.

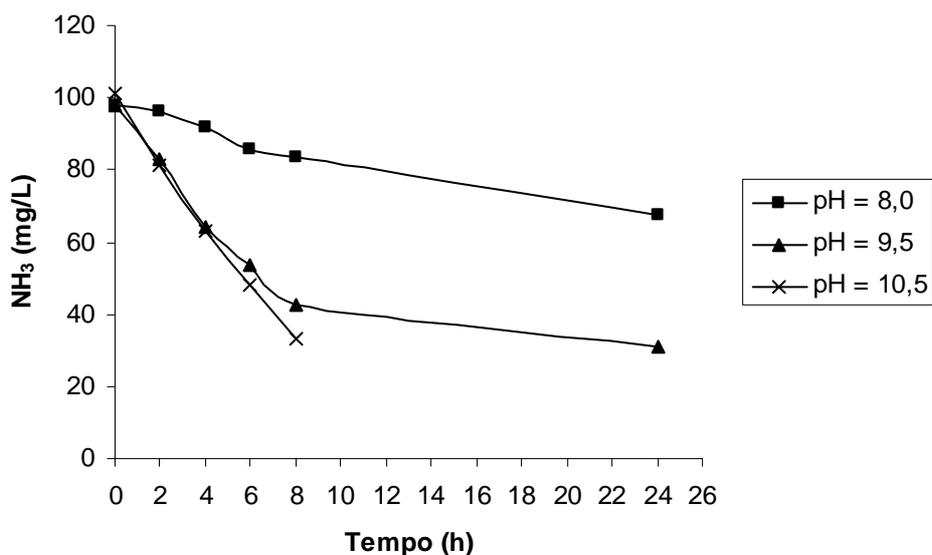


Figura 19-Resultados na degradação de amônia com catalisador $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mg/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3 = 6,4:1$, em diferentes pH

Comparando as condições com e sem catalisador, observa-se na figura 20 como é melhorado a velocidade inicial de remoção de amônia para Razão molar $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3 = 6,4:1$, $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 9,5$.

O que indica a importância do catalisador em aumentar a cinética na degradação da amônia.

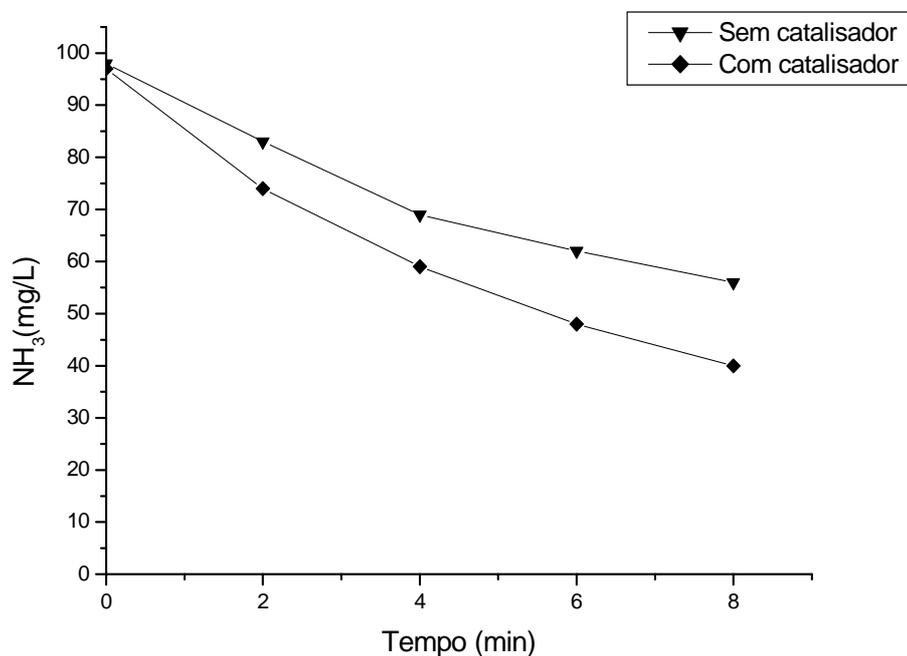


Figura 20-Resultados comparativos na degradação de amônia em presença e ausência de catalisador, razão molar $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=6,4:1$, $[\text{Cu}^{2+}]=1$ mg/L, $\text{pH}=9,5$

4.1.5.Efeito da temperatura na degradação de amônia

Na tentativa de ver o efeito da temperatura na degradação de amônia fez-se um teste de comparação a $\text{pH}=10,5$ e $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3= 9,6:1$, os resultados são mostrados na figura 21, onde para a degradação da amônia indica-se ter uma aparente melhora com o aumento da temperatura.

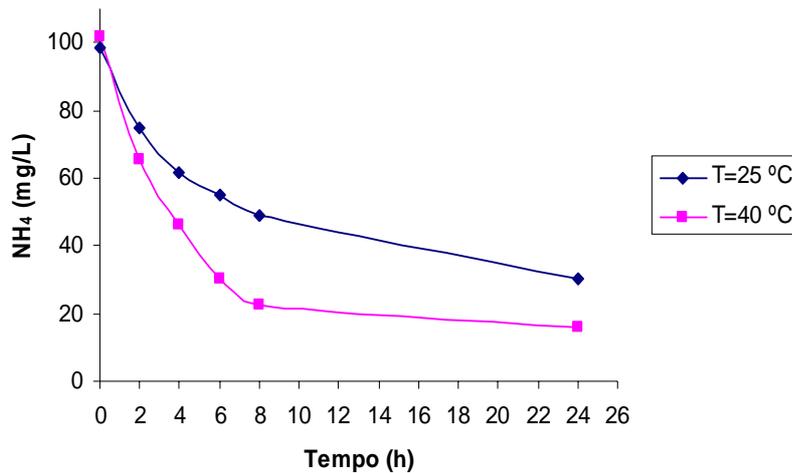


Figura 21-Resultados comparativos na degradação de amônia pelo efeito da temperatura, razão molar H₂SO₅:NH₃=9,6:1, pH=10,5

Com a finalidade de poder conferir o efeito da temperatura na remoção de amônia, experimentos foram realizados a 40°C em valores de pH iguais a 8 e 10,5 na relação H₂SO₅:NH₃ igual a 9,6:1. Os resultados são apresentados na Figura 22.

Analisando a Figura 22, observa-se que em pH 8 não se observou remoção de amônia. Por outro lado, em pH igual a 10,5 nota-se uma diminuição significativa da concentração de amônia, na presença e ausência de ácido de Caro. Quando se compara as duas curvas nota-se que a percentagem relacionada à arraste de amônia é bastante próxima da curva obtida com ácido de Caro, demonstrando que a temperatura tem um efeito significativo na evaporação da amônia. Assim, para os ensaios do planejamento fatorial realizados a seguir, optou-se por trabalhar na temperatura ambiente.

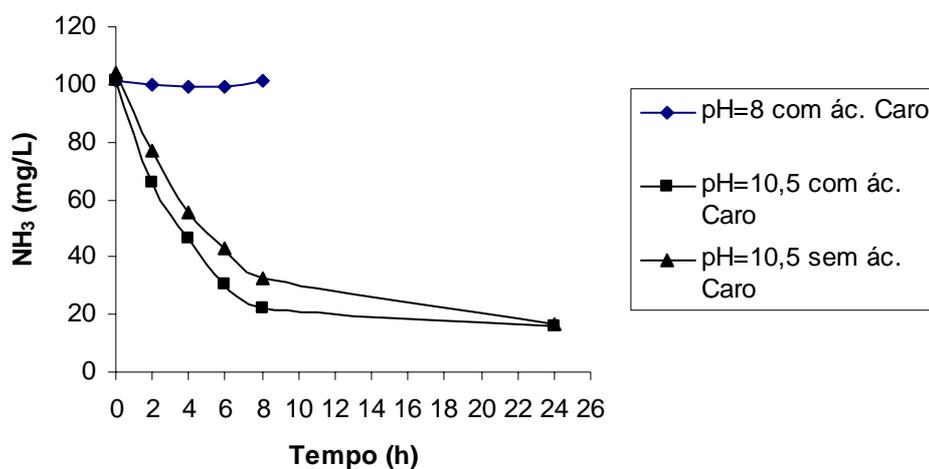


Figura 22-Resultados comparativos na degradação de amônia pelo efeito da temperatura, $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=9,6:1$

4.2. Resultados do planejamento fatorial

A análise estatística dos resultados foi realizada usando o programa Statistica 7.0 para Windows, e os resultados obtidos serão discutidos neste item.

O objetivo principal deste planejamento foi encontrar as melhores condições para degradação da amônia e maior velocidade da reação visando a se atingir valores menores de 20 mg/L no efluente.

Foram realizados oito experimentos e três no ponto central, cuja variável resposta considerada na análise estatística foi a velocidade inicial de reação, determinada a partir das curvas cinéticas nos primeiros 30 min de reação. Rigorosamente, deve-se considerar esta como velocidade média (de 0 a 30 min) inicial de reação.

Os resultados das velocidades iniciais dos experimentos são mostrados na Tabela 16 Também, nos 30 min de reação foram determinadas as percentagens de remoção de amônia, as quais estão listadas na última coluna da mesma tabela.

Tabela 16-Matriz do planejamento fatorial estatístico (Fonte:Statística 7,0)

Experimento	Níveis das variáveis			Veloc. Reaç. (mg/L.min)	Remoção de NH ₃ (%)
	Cu ²⁺ (mg/L)	pH	Rel. Molar. ac / amon.		
1(0)	0,0	8,0	3,2:1	0,17	5,1
2 = x ₁	1,0	8,0	3,2:1	0,15	4,5
3 = x ₂	0,0	9,0	3,2:1	0,43	12,6
4 = x ₁ x ₂	1,0	9,0	3,2:1	0,41	12,0
5 = x ₃	0,0	8,0	9,6:1	0,48	14,0
6 = x ₁ x ₃	1,0	8,0	9,6:1	0,39	11,2
7 = x ₂ x ₃	0,0	9,0	9,6:1	0,73	22,4
8 = x ₁ x ₂ x ₃	1,0	9,0	9,6:1	1,07	32,9
9	0,5	8,5	6,4:1	0,37	11,1
10	0,5	8,5	6,4:1	0,38	11,4
11	0,5	8,5	6,4:1	0,36	10,8

O experimento 8 apresentou o melhor resultado da degradação de amônia, com a combinação das variáveis concentração de Cu²⁺ como catalisador, pH e relação molar H₂SO₅:NH₃ nos seus níveis superiores, indicando a importância dessas variáveis.

Entretanto, uma análise mais detalhada será necessária para poder avaliar os efeitos causados pela presença das variáveis independentes e suas interações.

Curvas Cinéticas

A seguir, os resultados do planejamento fatorial serão apresentados em grupos de experimentos visando-se a extrair os efeitos envolvidos.

Na Figura 23 são apresentadas as curvas cinéticas dos experimentos realizados a pH = 8.

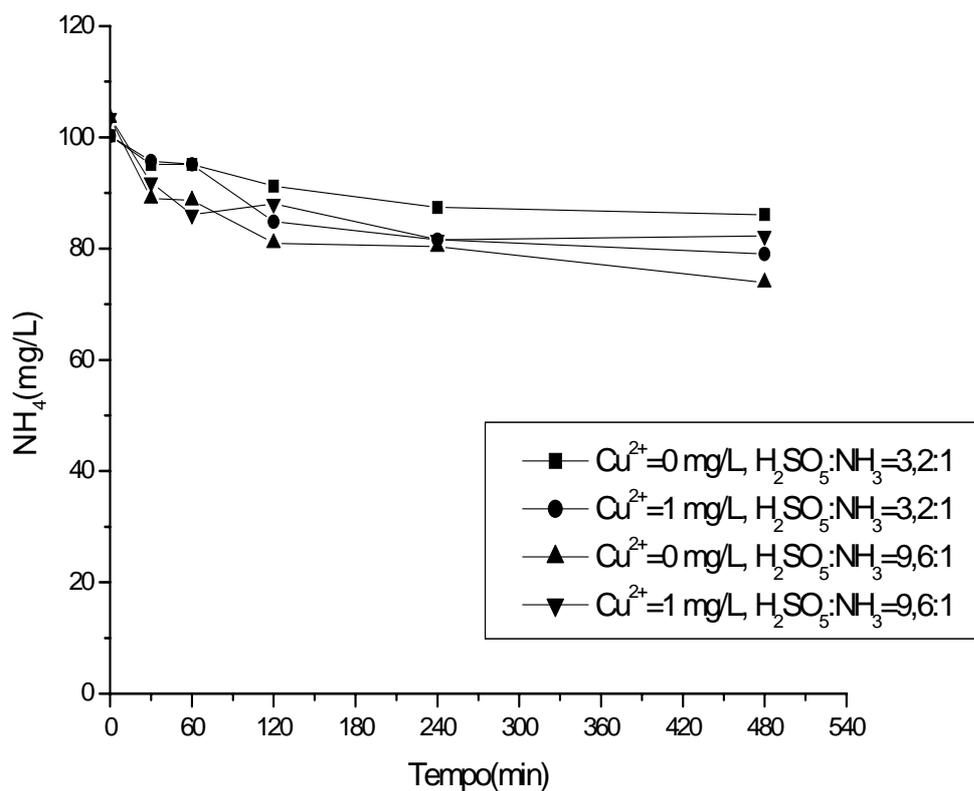


Figura 23- Resultados dos experimentos do planejamento fatorial estatístico realizados a pH=8

- Na figura 23, observa-se que em pH 8, o aumento da relação molar H₂SO₅:NH₃ ocasiona somente um leve aumento na redução da concentração de amônia, mesmo na presença de catalisador, que pode ser devido na pouca presença de amônia livre nesse pH, considerando que a amônia livre NH₃, apresenta maior facilidade na oxidação (Chiang-Hai Kuo et al 1997)

Já em pH igual a 9 (Figura 24), observa-se melhora na degradação de amônia com o aumento do pH e do catalisador. Entretanto, verifica-se que após 60 min de experimento atinge-se um patamar que deve estar associado à decomposição de ácido de Caro diminuindo a velocidade e a eficiência de remoção de amônia (Montalvo A, 2003).

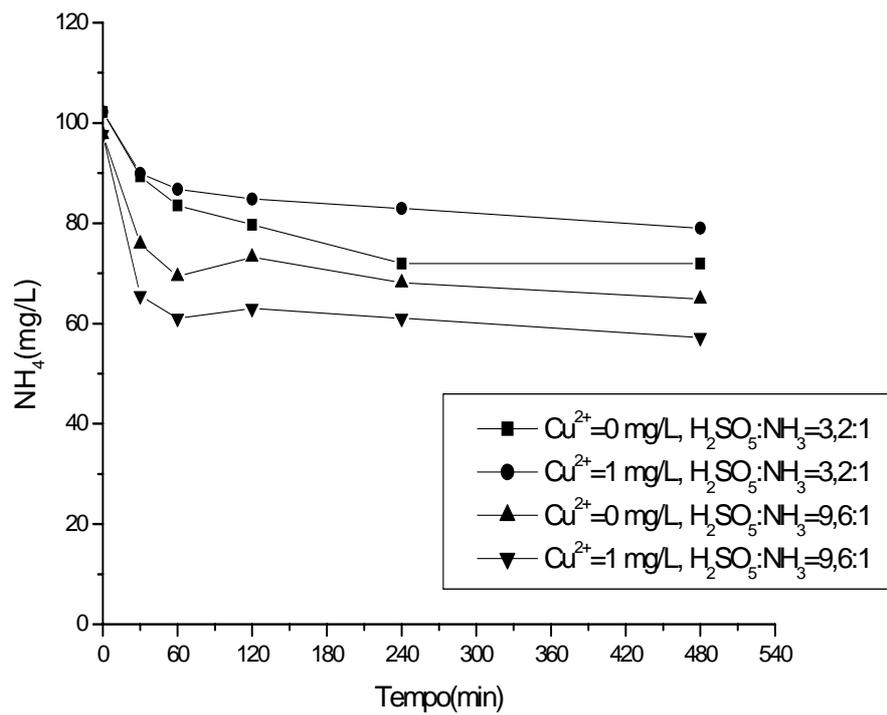


Figura 24-Resultados dos experimentos do planejamento fatorial estatístico realizados a pH 9

Na Figura 25 são mostrados os resultados do planejamento fatorial nos pontos centrais e, pelas curvas quase coincidentes, as quais indicam boa reprodutibilidade – a quantificação do erro é feita no próprio programa Statistica.

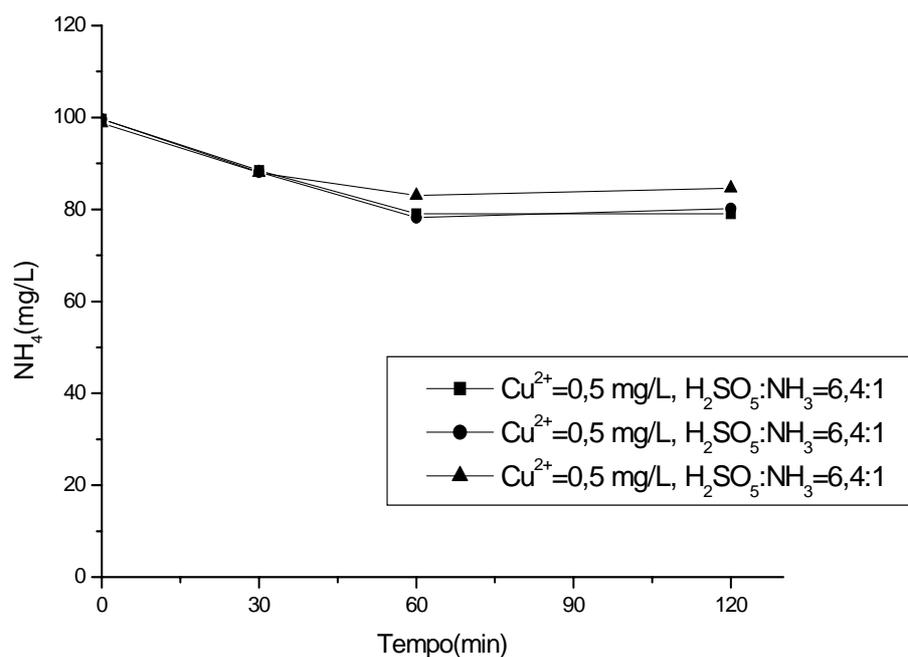


Figura 25-Resultados dos experimentos do planejamento fatorial estatístico realizados a pH 8,5

Testes em Branco

Foram realizados como “branco”, ensaios contendo somente a solução sintética de amônia (sem adição de ácido de Caro) visando a avaliar a evaporação de amônia em função do pH. Os resultados são apresentados na Figura 26. Para o pH 8 pode-se considerar que não há evaporação de amônia. Em pH 9,5, observa-se que a partir dos 240 min começa a ocorrer o arraste da amônia e em pH 10,5, a partir dos 120 min.

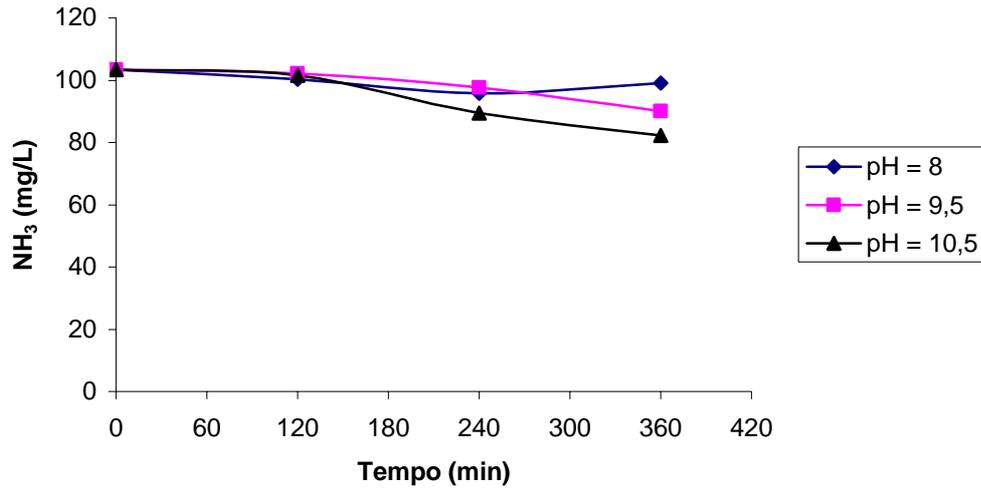


Figura 26-Testes em branco comparativos na degradação de amônia pelo efeito do pH

Análise estatística

A análise através do software Statistica interpretou os resultados obtidos gerando tabelas e gráficos que permitem chegar às conclusões do trabalho. Os dados da matriz apresentada na tabela 16 foram alimentados no programa, considerando como variável resposta a velocidade inicial da reação de degradação de amônia.

Dentre as várias formas de análises disponibilizadas pelo mesmo, estão as tabelas ANOVA e a tabelas dos efeitos, que permitem uma análise dos fatores e interações estatisticamente significativas no processo.

A Tabela 17 representa a tabela ANOVA obtida dos resultados experimentais, de onde se pode considerar que as variáveis e interações cujos valores do p-level (p) estão abaixo de 0.05, são estatisticamente importantes. Entretanto, os valores de p que estão entre 0.05 e 0.1 são marginalmente significativos e por tanto não devem ser desprezados.

Tabela 17-Tabela ANOVA ou de análise de variância (Fonte: Estatística 7.0)

Var.:Vel.; R ² =0,9997; Adj:0.99848				
desenho 2 ³ ; MS Erro Puro=0,0001DV: Vel.				
Fator	Graus de liberdade	Variância	F	p
Curvatr.	1	0,02580	258,034	0,00385
Cu ²⁺ (X ₁)	1	0,00551	55,125	0,01766
pH(X ₂)	1	0,26281	2628,125	0,00038
H ₂ SO ₅ :NH ₃ (X ₃)	1	0,28501	2850,125	0,00035
X ₁ X ₂	1	0,02311	231,125	0,00430
X ₁ X ₃	1	0,01051	105,125	0,00938
X ₂ X ₃	1	0,02101	210,125	0,00473
X ₁ X ₂ X ₃	1	0,02311	231,125	0,00430
Erro Puro	2	0,00010		
Total SS	10			

Analisando a tabela 17, observa-se que as variáveis importantes para o processo da degradação de amônia são o catalisador Cu²⁺, pH e a razão molar H₂SO₅:NH₃ e o sistema de dados indica curvatura no sistema que deve ser considerada.

Outra maneira de analisar a tabela da ANOVA é através do teste F, onde os valores do F calculados apresentados na Tabela 4.6 são comparados com o valor do F tabelado obtido da Tabela “Distribuição F” (Ver Apêndice 7,3), considerando que neste caso foi de 18.51 onde, para que todos os fatores sejam considerados significativos, seu valor de F calculado deve ser maior que o valor do F tabelado.

Fazendo a respectiva análise, pode-se confirmar os resultados obtidos anteriormente pelo teste de p-level. Os fatores que apresentam um valor de F maior que F tabelado foram os mesmos do teste p e foram o pH e a relação molar H₂SO₅:NH₃.

A análise da ANOVA é importante, porque indica que variáveis são significativas para o processo estudado. Entretanto ainda não se pode dizer quais são os seus efeitos no processo.

Na Tabela 18 são apresentados, na segunda coluna, os valores dos efeitos e seus respectivos erros padrão puro erro. O propósito do cálculo destes efeitos é conhecer quantitativamente quanto as variáveis afetam na resposta.

O significado físico do cálculo dos efeitos é observar como varia a variável de resposta ao variar um fator de seu nível inferior a seu nível superior.

Pela tabela 18 pode-se considerar que as variáveis e interações cujo valor do p-level (p) estão abaixo de 0,05 (considerou-se um nível de confiança de 95%) são estatisticamente importantes e devem ser considerados.

Tabela 18-Tabela efeitos das variáveis e interações (Fonte: Statistica 7.0)

Var.:Vel.; R²=0,9997; Adj:0,99848				
desenho 2³ ; MS Erro Puro=0,0001DV: Vel.				
Fator	Efeitos	Erro padrão	t(2)	p
Mean/Interc.	0,478750	0,003536	135,4109	0,000055
Curvatr.	-0,217500	0,013540	-16,0634	0,003853
Cu ²⁺ (X ₁)	0,052500	0,007071	7,4246	0,017661
pH(X ₂)	0,362500	0,007071	51,2652	0,000380
H ₂ SO ₅ :NH ₃ (X ₃)	0,377500	0,007071	53,3866	0,000351
X ₁ X ₂	0,107500	0,007071	15,2028	0,004299
X ₁ X ₃	0,072500	0,007071	10,2530	0,009379
X ₂ X ₃	0,102500	0,007071	14,4957	0,004725
X ₁ X ₂ X ₃	0,107500	0,007071	15,2028	0,004299

Avaliando-se o efeito real das variáveis, aquele que apresentar efeito positivo, pode-se dizer o quanto a variável de resposta é aumentada, quando se passa do nível inferior para o superior das variáveis independentes. Para efeito negativo, pode-se se dizer que, à medida que se passa do nível inferior para o superior, a variável independente age dificultando o processo.

Os resultados da Tabela 18 mostram que os fatores, pH e a relação molar H₂SO₅:NH₃ apresentam efeitos positivos. Estes resultados indicam que a taxa de velocidade inicial de degradação aumentou quando houve uma variação do nível inferior para o nível superior.

No entanto, para confirmar se estes efeitos positivos foram significativos na taxa de velocidade de degradação foi utilizado o teste, t de “Student”. O valor de t(2) obtido para cada fator deve ser comparado com o t tabelado, que é obtido através do número de graus de liberdade dos experimentos que para nosso caso é 2. Admitindo-se um nível de confiança de 95 % e 2 graus de liberdade (Apêndice 7,4), o valor do t tabelado correspondente é de 4,303 obtido da tabela “Distribuição t”, para que um fator ou interação seja considerado significativo, o valor do t calculado deve ser maior que o valor do t tabelado.

Uma melhor visualização dessa análise é através do gráfico de Pareto representado pela Figura 27, onde a linha tracejada indica o valor do t tabelado. Os fatores ou interações que ultrapassem esta linha são aqueles que apresentam efeitos significativos na variável de resposta, ou seja, na velocidade inicial da degradação da amônia.

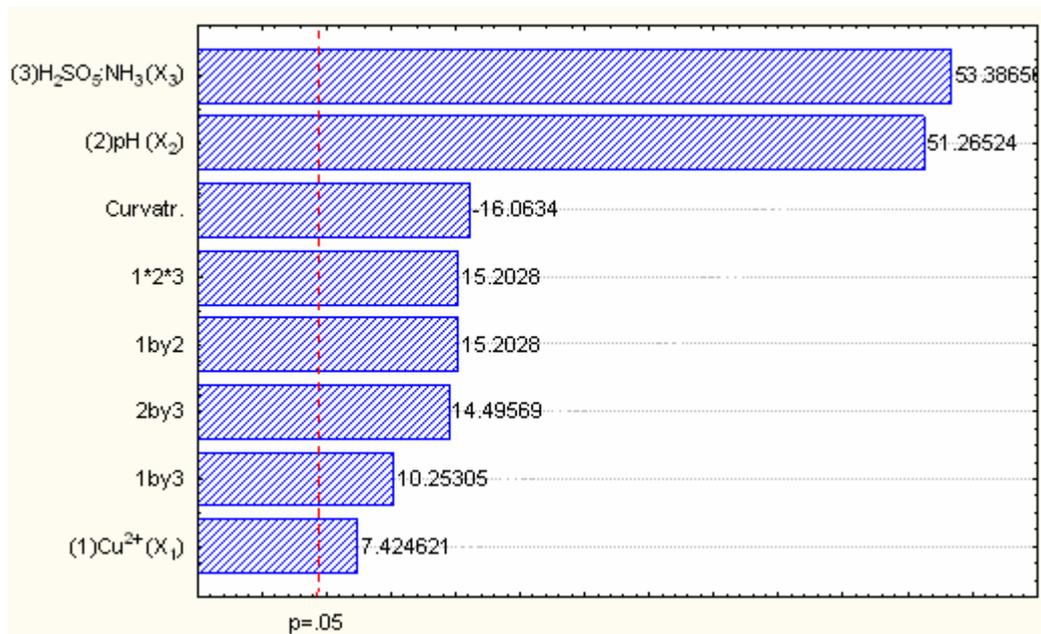


Figura 27-Gráfico de Pareto para os efeitos – comparação entre os t calculados (Fonte: Statistica 7.0)

Pode-se ver na figura 27 que as principais variáveis que influenciam positivamente a cinética de degradação e contribuem para maior remoção de amônia são todas as variáveis e todas as interações. Sendo as mais significativas as variáveis H₂SO₅:NH₃ e pH.

Os valores positivos dessas variáveis demonstram que a velocidade inicial de degradação é aumentada quando elas passam de um nível inferior para um nível superior.

Os resultados obtidos estão de acordo com os ensaios preliminares, e com os dos Chiang-Hai Kuo e outros (1997), com a degradação da NH₃ favorecida em valores de pH maiores que 8,5, onde predomina a espécie NH₃, favorecido mais ainda pelo aumento da relação molar H₂SO₅:NH₃ onde, vai tendo maior importância pelo aumento do pH.

Na figura 27 observa-se também como a variável catalisador $[Cu^{2+}]$ apresenta maior efeito quando combinada com as outras variáveis ($H_2SO_5:NH_3$ e pH).

O programa Statistica processa também regressão e ajustes fornecendo os coeficientes da regressão, os quais são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19-Coeficientes de regressão (Fonte: Statistica 7.0)

Var.:Vel.; R²=0,9997; Adj:0,99848				
desenho 2³; MS Erro Puro=0,0001DV: Vel.				
Fator	Coefficientes regressão	Erro padrão	t(2)	p
Intercepto	0,478750	0,003536	135,4109	0,000055
Curvatura.	-0,108750	0,006770	-16,0634	0,003853
$Cu^{2+}(X_1)$	0,026250	0,003536	7,4246	0,017661
pH(X_2)	0,181250	0,003536	51,2652	0,000380
$H_2SO_5:NH_3(X_3)$	0,188750	0,003536	53,3866	0,000351
X_1X_2	0,053750	0,003536	15,2028	0,004299
X_1X_3	0,036250	0,003536	10,2530	0,009379
X_2X_3	0,051250	0,003536	14,4957	0,004725
$X_1X_2X_3$	0,053750	0,003536	15,2028	0,004299

A seguir, serão apresentados os resultados do planejamento fatorial na forma de superfície de resposta.

A figura 28 mostra a curva de contorno envolvendo as variáveis $H_2SO_5:NH_3$ e pH, com o catalisador constante no seu ponto central. $[Cu^{2+}]=0,5$ mg/L.

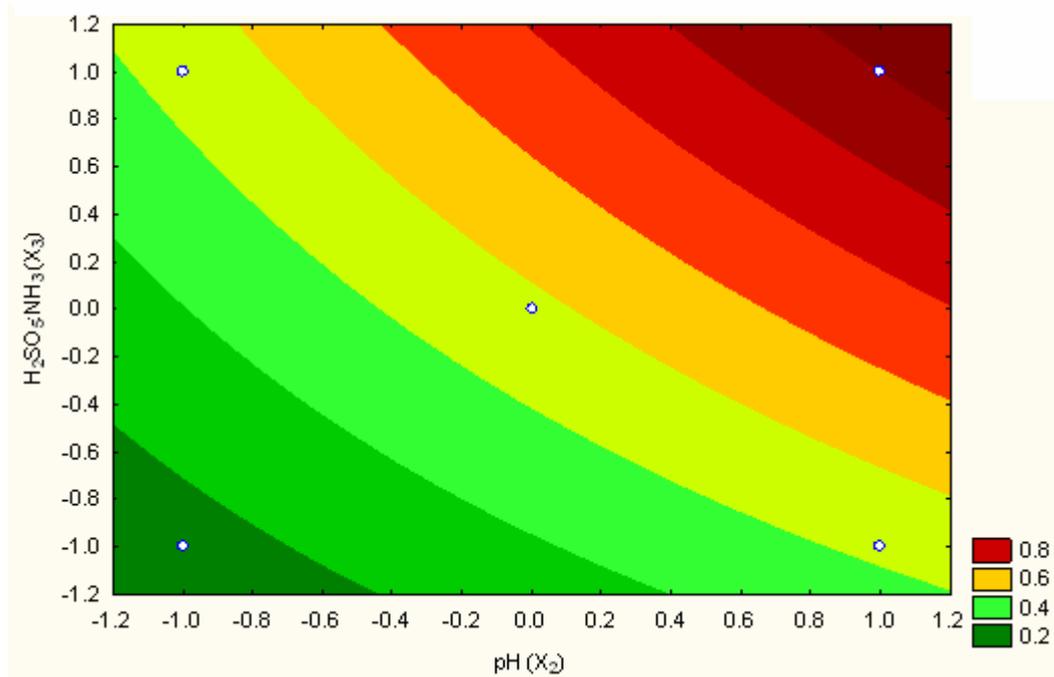


Figura 28-Curva de contorno da velocidade inicial de degradação com razão molar $H_2SO_5:NH_3$ – pH (Fonte: Statistica 7.0)

Observa-se na Figura 28 que a velocidade inicial de degradação de amônia aumenta com o aumento do pH e da relação molar $H_2SO_5:NH_3$.

Estatisticamente vemos o sistema de dados experimentais representado na forma de diagrama, explicando o que pode acontecer com a variável resposta dentro dos níveis do sistema de dados testados sem ter que fazer experiências.

A figura 29 mostra a interação das variáveis $H_2SO_5:NH_3$ e catalisador (Cu^{2+}), considerando o pH no seu ponto central $pH=8,5$. Observa-se que o catalisador cobre tende a ter importância no aumento da velocidade inicial de degradação quando o nível do $H_2SO_5:NH_3$ passa de menor para maior.

Para níveis já quase mínimos de razão molar $H_2SO_5:NH_3$ mudando a quantidade de catalisador Cu^{2+} de valor menor para maior, a variável resposta fica constante, apresentando efeito não significativo, mas ele apresenta melhora quando a razão molar vai de menor para maior.

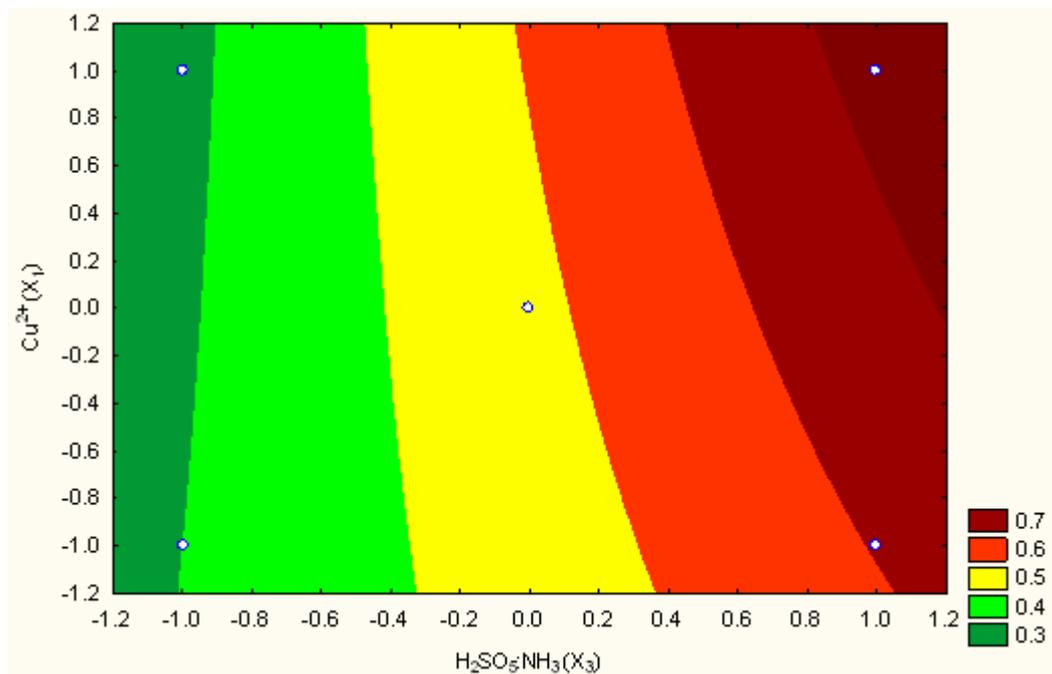


Figura 29-Curva de contorno da velocidade inicial de degradação de amônia em função da concentração de Cu^{2+} - $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$ (Fonte: Statistica 7.0)

A figura 30 mostra a interação das variáveis pH e catalisador Cu^{2+} , considerando a relação molar $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$ constante no seu ponto central, igual a 9,6:1. Pode-se observar que a presença do catalisador cobre apresenta maior importância no aumento da velocidade inicial da degradação quando o nível do pH aumenta.

Estatisticamente podemos ver os possíveis resultados na variável resposta dentro dos níveis estabelecidos nas variáveis independentes, existe agora a tentativa de ver graficamente o que poderia acontecer para valores maiores, mais, tem que ser considerados testes adicionais e outros tipos de planejamento estatístico de extrapolação.

A estatística não tem um enfoque científico, mas dá uma idéia clara e permite ter um maior enfoque na interpretação dos resultados, permitindo futuramente avaliar as variáveis de um modo físico-químico.

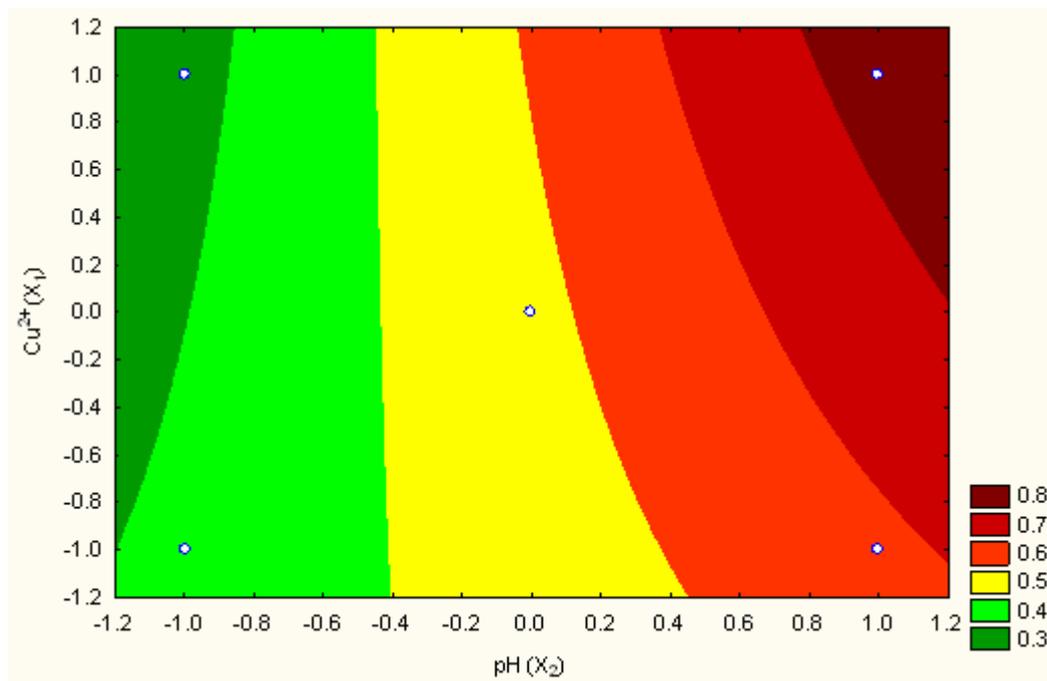


Figura 30-Curva de contorno de velocidade inicial da degradação de amônia, Cu^{2+} -pH

4.3. Degradação de amônia na legislação

Através das curvas cinéticas do planejamento fatorial apresentadas nas figuras 23, 24 e 25, pode-se observar que a concentração final da amônia não atingiu valores abaixo de 20mg/L, como estabelece a legislação CONAMA 357 (17/03/2005) como limite para descarte de efluentes. Na tentativa de atingir valores inferiores a 20 mg/L, foi realizado um experimento nas condições de pH e da concentração de catalisador que melhor resultado apresentou no planejamento fatorial: pH=9,0 e $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{mg/L}$; sendo a adição de ácido de Caro realizada em estágios, como pode ser visto na Tabela 20.

Tabela 20-Resultados da degradação da amônia do experimento 8 do planejamento fatorial, com adição de ácido de Caro em estágios: pH=9, $[\text{Cu}^{2+}] = 1\text{mg/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3 = 48:1$ estagiada.

Adição ácido	27 mL	+ 27 mL								
pH = 9	I	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Tempo (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270
NH_4 (mg/L)	104,1	74,5	46,9	32,1	25,7	19,9	11,5	8,9	6,1	5,2
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg/L)	> 25	>25	>25	>25	>25	>25	>25	>25	>25	>25 g/L

A curva cinética deste experimento é apresentada na Figura 31.

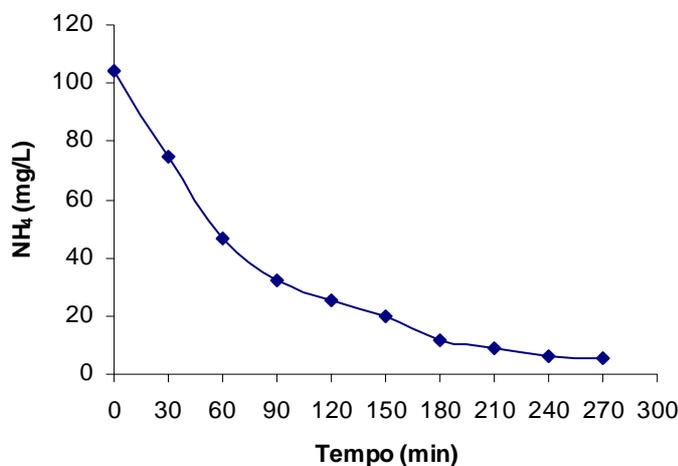


Figura 31-Cinética na degradação de amônia, pH=9, [Cu²⁺]=1 mg/L, H₂SO₅:NH₃ = 48:1 estagiada.

Medidas qualitativas da concentração de peróxido de hidrogênio foram feitas durante o experimento e pela Tabela 20 nota-se a presença de peróxido de hidrogênio durante o transcurso da reação, devendo isto ser um indicativo da presença de ácido de Caro.

A Figura 31 mostra que a adição de ácido de Caro na forma de estágios demonstrou ser mais eficiente na degradação da amônia, podendo alcançar o objetivo de remover amônia até valores menores que 20 mg/L. Entretanto, para que isso ocorra seria necessário um consumo elevado de ácido de Caro, cerca de 135mL de ácido de Caro 25,4 g/L, e igual a uma relação molar 48:1 estagiada, a partir de uma concentração de amônia de 100 mg/L em solução.

Paralelamente foi realizado um experimento em branco, em pH 9, para comparar o efeito de evaporação da amônia. Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 21 e na Figura 32 mostram a não evaporação na faixa desenvolvida no teste anterior.

Tabela 21-Ensaio em branco a pH=9

pH = 9	i	1	2	3	4	5
NH ₄ (mg/L)	104,3	98,98	102,83	100,9	97,6	94,8
Tempo (min)	0	30	60	120	240	480

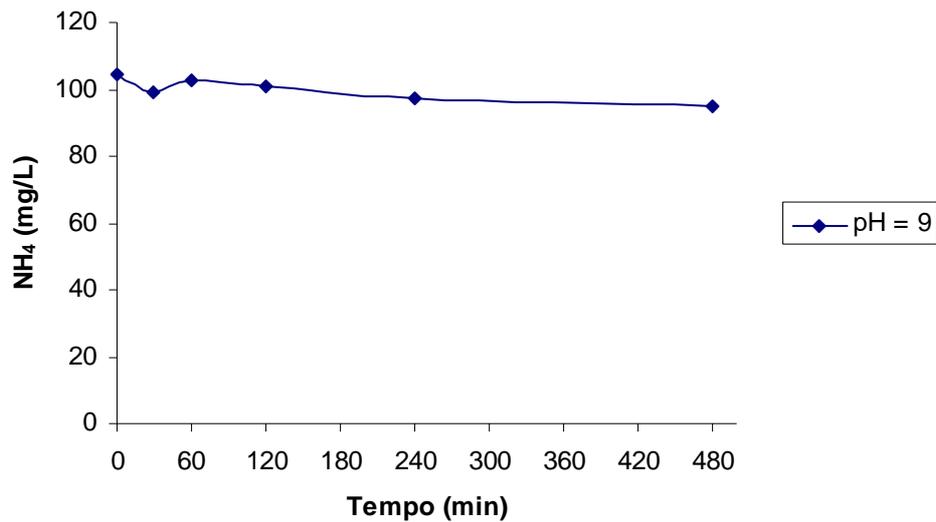
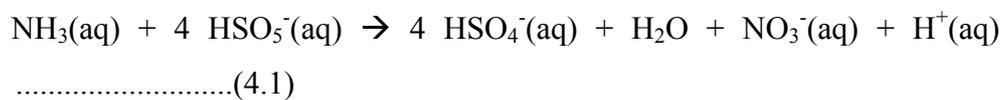


Figura 32-Curva da concentração de amônia do teste em branco a pH=9

4.4. Cinética da degradação de amônia

Na faixa de condições de processo estudadas, o processo de degradação oxidante de amônia com ácido de Caro deve ocorrer de acordo com as seguintes principais reações:



E em paralelo a reação de autodecomposição do ácido de Caro em sua forma dissociada HSO₅⁻:



Essa reação paralela de autodecomposição do ácido de Caro foi estudada por Montalvo Andia (2003) que mostrou sua elevada significância em pH 9. Nos primeiros 30 minutos de adição de ácido de Caro em água a pH 9, perde-se da ordem de 50 % de sua concentração devido à decomposição. Essa reação paralela é responsável pela necessidade de excesso estequiométrico nos processos em que este (como os demais oxidantes potentes) atua. Na Figura 33 apresenta-se as curvas cinéticas de autodecomposição do ácido de Caro.

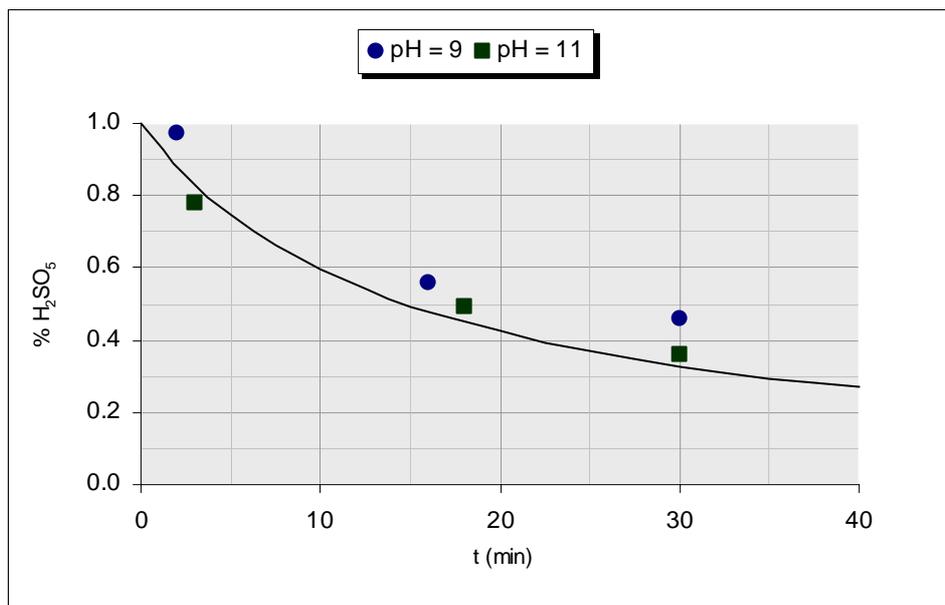


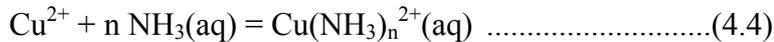
Figura 13- Decomposição do Ácido de Caro (razão molar 9,6:1) com respeito ao pH
(Fonte: Montalvo A., 2003)

Esta reação paralela de consumo de ácido de Caro justifica o melhor desempenho do mesmo quando tem sua adição distribuída de forma estagiada (em intervalos) ao efluente a tratar. Este efeito só é perceptível em reações em que a cinética de oxidação do contaminante a remover do efluente seja relativamente lenta comparada com a velocidade de autodecomposição do oxidante.

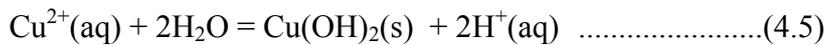
Além da reação paralela de autodecomposição do ácido de Caro, verificou-se que ainda que de modo limitado nas condições estudadas, existe também a reação paralela de escape gasoso da amônia livre:



Além disso, o processo de degradação oxidante de amônia com ácido de Caro deve ainda ter sua complexidade realçada pela atividade catalítica do íon Cu^{2+} , já que o mesmo sofre complexação pela amônia livre:



Outro ponto a destacar é que se fosse utilizado maiores concentrações de Cobre poderia ocorrer a sua precipitação na forma de hidróxido em pH alcalinos (George Owusu, 1997), segundo a reação:



4.4.1. Influência do pH na cinética de degradação

A figura 34 mostra a curva de degradação da amônia, em função do pH, onde A representa as curvas de degradação para uma razão molar $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=3,2:1$ e B para uma razão estequiométrica $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=9,6:1$ com uma concentração de amônia de 100 mg/L.

Na figura 34 o caso B mostra que em um tempo igual a 30 min, a eficiência de remoção da amônia para pH=9 foi de 22,4% onde a degradação mostrou-se mais eficiente, no caso A a pH=9 foi de 12,6 %.

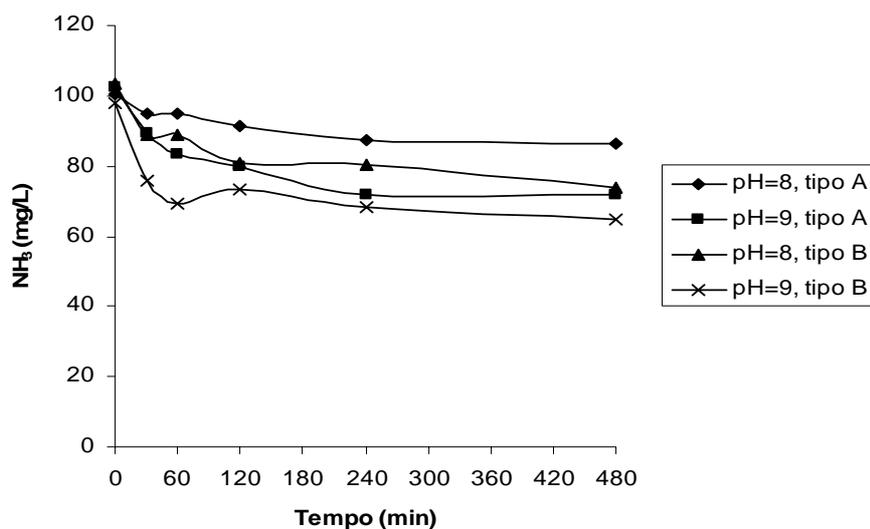


Figura 24-Gráfico de degradação da amônia com Ácido de Caro com respeito ao pH, $[\text{Cu}^{2+}]=0$ mg/L

Os resultados mostram que se obtiveram melhores resultados a maior pH, o qual indica que em pH alcalinos onde predomina a presença da amônia livre existente maior facilidade para ser oxidada (Chiang-Hai Kuo et al 1997).

Considerando que como demonstrou Montalvo Andia (2003), o aumento de pH favorece a velocidade de autodecomposição do ácido de Caro, seria de esperar que a velocidade de oxidação de amônia diminuísse com o aumento de pH, o que não foi observado no presente estudo. Assim, pode-se imaginar que entre as espécies NH_4^+ (predominante abaixo de pH 9,3) e a espécie amônia livre NH_3 , cuja concentração vai subindo mais significativamente à medida que o pH sobe de 8 para 9, a que é cineticamente mais susceptível à oxidação seja a espécie NH_3 .

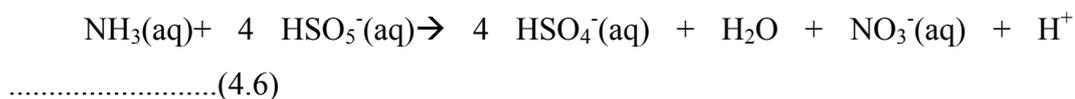
4.4.2. Influencia da razão molar $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$

A figura 35 mostra a curva de degradação da amônia, em função da razão $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$, onde A representa as curvas de degradação para um pH=8 e B para uma um pH=9, com uma concentração de amônia de 100 mg/L.

Na figura 35 o caso B mostra que em um tempo igual a 30 min, a eficiência de remoção da amônia para $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=9,6:1$ foi de 22,4% onde a degradação mostrou-se mais eficiente, no caso A a $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3=3,2:1$ foi de 14 %

Os resultados mostram que o aumento da relação $\text{H}_2\text{SO}_5:\text{NH}_3$, aumenta a velocidade de degradação da amônia, resultados similares foram obtidos por Bellido (2003), Clarke (1992) e Castrantas (1995).

Esse efeito pode ser explicado pela provável equação de velocidade da reação principal:



a qual deve ser do tipo:

$$- d[\text{NH}_3]/dt = k [\text{NH}_3]^\alpha [\text{HSO}_5^-]^\beta \quad \text{.....(4.7)}$$

(onde, α , β indica o ordem da reação e k a constante cinética), a qual prevê que a velocidade de reação seja diretamente proporcional às concentrações das espécies reagentes.

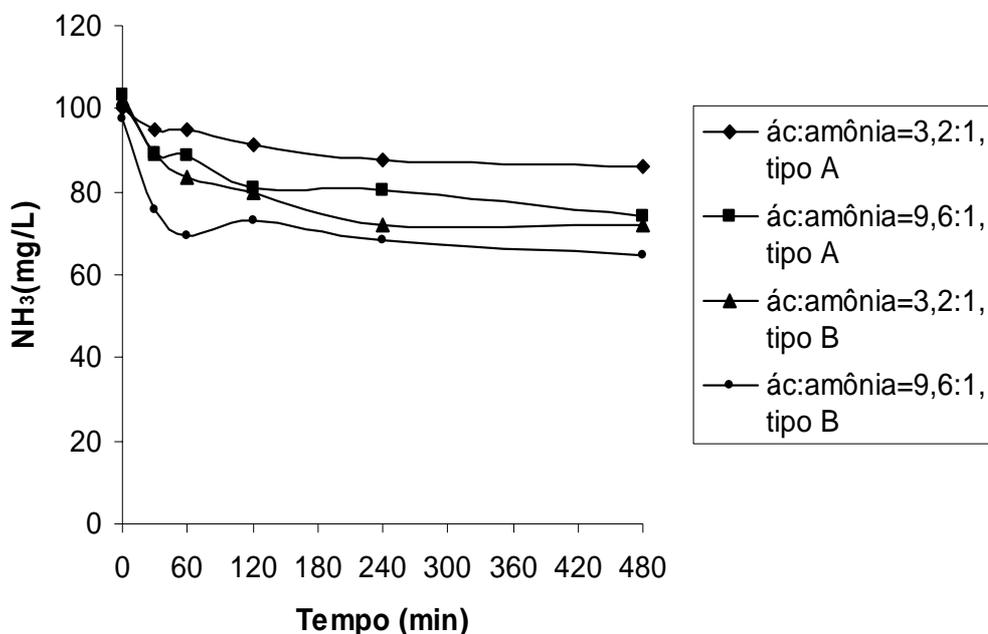


Figura 35-Gráfico de degradação da amônia com ácido de Caro com respeito a $H_2SO_5:NH_3$, $[Cu^{2+}]=0$ mg/L

4.4.3. Influência do catalisador Cu^{2+}

A figura 36 mostra a curva de degradação da amônia, em função do catalisador $[Cu^{2+}]$, onde A representa as curvas de degradação para um pH=8, e B para uma um pH=9, com uma concentração de amônia de 100 mg/L.

Na figura 36 o caso B mostra que em um tempo igual a 30 min, a eficiência de remoção da amônia para $[Cu]=1$ mg/L foi de 32,9% onde a degradação mostrou-se mais eficiente, no caso A a $[Cu]=0$ mg/L foi de 22,4 %

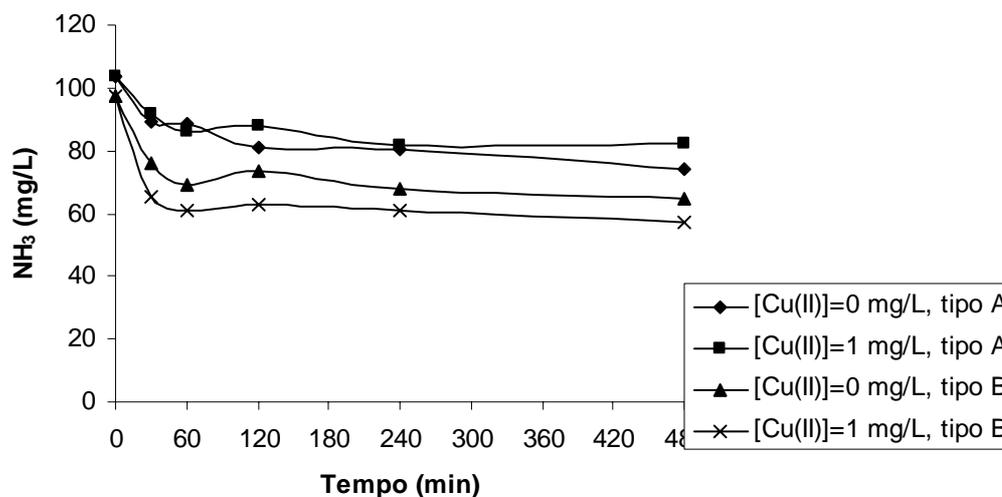


Figura 36-Gráfico de degradação da amônia com ácido de Caro com respeito ao catalisador $[Cu^{2+}]$, $H_2SO_5:NH_3=9,6:1$

Os resultados comparativos mostram aumento na velocidade inicial de degradação da amônia devido à presença do catalisador, onde, o aumento é maior em condições alcalinas pela amônia livre apresentar maior facilidade para ser degradada.

É amplamente conhecido que os íons Cu^{2+} bem como outros íons de metais de transição são eficazes catalisadores de reações de oxidação em soluções aquosas. Possivelmente esses íons pela sua capacidade de alternar estados de oxidação, atuam como transferidores na captura de elétrons que a espécie oxidante faz da espécie que é oxidada na solução.

Apesar do moderado efeito catalítico observado na reação principal do processo de oxidação de amônia, para uma concentração de apenas 1 mg/L de Cu^{2+} , deve-se considerar que esses mesmos íons de metais de transição são também conhecidamente catalisadores de autodecomposição de peróxido de hidrogênio e ácido de Caro. E isso vem a realçar ainda mais a complexidade dos mecanismos envolvidos no processo de degradação oxidante de amônia com ácido de Caro.

E que tem que ser considerado na oxidação de amônia com ácido de Caro, degradar no menor tempo possível com a finalidade de que a cinética de oxidação de amônia com catalisador seja mais rápida que a autodecomposição do ácido de

Caro e decomposição com catalisador. Pelo que é recomendável trabalhar em estágios.

Pesquisas existentes sobre a cinética de decomposição catalítica do ácido de Caro, na presença de metais de transição na sua forma de íons, foram feitas por Ball D., e Edwards J.(1957) e Thompson, R. (1980), concluindo que a cinética de decomposição do ácido de Caro é do tipo seguinte:

$$-d[\text{HSO}_5^-]/dt = k [\text{M}]^\alpha [\text{HSO}_5^-]^\beta \dots\dots\dots(4.8)$$

Onde, M representa um metal de transição, α, β a ordem da reação e K a constante cinética. E que a velocidade de decomposição do ácido de Caro depende das quantidades de catalisador presente nela.