



INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR
RT-IEN- 13/2003

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS
PARA RETENÇÃO DE AMÔNIA EM ÁGUA PRODUZIDA –
RELATÓRIO FINAL**

por

**Gloria R S. Wildhagen, José Waldemar S. D. Cunha, Rosilda M. G.
Lima, Valéria A L. Ribeiro, Eder F. da Silva, Eliane P. B. Soares,
Cosme T. L. Luz, Celina C.R. Barbosa**

DIQN/IEN

Dezembro /2003

NOTA
ESTE RELATÓRIO É PARA USO EXCLUSIVO DO
INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

O direito a utilização de informações relacionadas ao trabalho de pesquisa realizado no IEN é limitado aos servidores da CNEN e pessoal de organizações associadas, nos limites dos termos contratuais que regem os respectivos convênios. O conteúdo dos relatórios não pode ser separado ou copiado sem autorização escrita do IEN.



INSTITUTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

Título: DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS CROMATOGRÁFICOS PARA RETENÇÃO DE AMÔNIA EM ÁGUA PRODUZIDA – RELATÓRIO FINAL

Autor(es): Gloria R. S. Wildhagen, José Waldemar S. D. Cunha, Rosilda M. G. Lima, Valéria A L. Ribeiro, Eder F. da Silva, , Eliane P. B. Soares, Cosme T. L. Luz, Celina C.R. Barbosa,				e-mail: gregina@ien.gov.br
Identificação: RT-IEN-13/2003	Nº de páginas: 16	Tipo de Divulgação: Irrestrita (x) Restrita ()	Divulgar para: ien	Localização: INTRANET

Publicação externa associada (congresso/periódico):

Palavras chave: Remoção de Amônia , Clinoptilolita, Água produzida

Resumo:

A extração do petróleo em áreas *offshore* é, em geral, acompanhada de água de formação, originária do reservatório. Esta água tem características oleosas com um alto teor de sais o que constitui um sério problema ambiental. O nível de concentração de amônia nesta água é superior ao limite máximo permitido para descarte. A principal dificuldade na remoção de amônia da água produzida é o alto nível de ions sódio e a presença de muitos outros ions interferentes encontrados nesta água. Este relatório apresenta a consolidação do estudo da remoção de amônia de água produzida utilizando zeólitas e adsorventes comerciais.

Abstract:

The extraction of the petroleum in offshore areas is, in general, accompanied of formation water, originally from the reservoir. This water has oily characteristics with a high degree of salts that constitutes a serious environmental problem. The level of concentration of ammonia in this water is superior to the maximum limit allowed for discard. To main difficulty in removing ammonia from the produced water is the high level of sodium ions and the presence of many competitive ions found in this water. This report presents the consolidation of the study of the removal of ammonia of produced water using zeolites and commercial adsorbents.

Emissão		Nome	Rubrica	Data
Data:	Elaboração:	Gloria Regina S. Wildhagen		
Divisão:		Revisão:	Gloria Regina S. Wildhagen	
Serviço:	Aprovação :	José Waldemar S. D. da Cunha		

Instituto de Engenharia Nuclear:

Via 5 s/n, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP 21945-970, CP 68.550, Rio de Janeiro – RJ - Brasil .

Tel.: 00 55 21 2209-8080 Internet: www.ien.gov.br

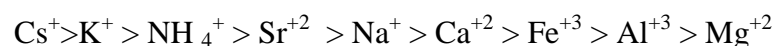
I - INTRODUÇÃO

As indústrias do setor petrolífero têm destinado atenção especial à extração de petróleo em áreas *offshore*, onde a produção de petróleo é em geral acompanhada de água de formação, originária do reservatório, que necessita ser tratada antes de ser descartada para o ambiente, por apresentar altos teores de sais e compostos orgânicos. Esta água produzida apresenta uma composição variável durante a vida do campo de petróleo e um aumento do seu volume ao longo deste tempo, podendo atingir uma faixa de 75 a 90% à medida que o poço vai se esgotando. Um dos componentes indesejáveis que constituem a água produzida é a amônia, que pode estar presente numa concentração superior a 100 ppm, cujo valor está muito acima dos níveis máximos permitidos, que é inferior a 5 ppm. A presença de amônia na água pode causar sérios problemas de contaminação, ocasionando a mortandade de peixes e de outras formas de vida aquática.

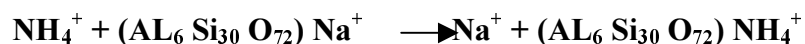
Atualmente a indústria petrolífera utiliza vários processos para a purificação da água produzida. Contudo, apesar da significativa redução de resíduos nestas águas, o nível de contaminantes encontra-se ainda, acima do permitido pelos órgãos ambientais.

Trocadores iônicos têm sido amplamente utilizados no tratamento de efluentes industriais ou domésticos para a remoção de amônia, por apresentar um custo efetivo relativamente simples e seguro. Resinas macroporosas à base de divinilbenzeno podem ser usadas na adsorção de substâncias orgânicas. Há ainda resinas de maior hidrofobicidade como as hiper-reticuladas à base de estireno e divinilbenzeno. Estas exibem elevado grau de reticulação, altíssima área específica (superior a 1000g/cm³) e grande capacidade de sorção.

A clinoptilolita é uma zeólita natural que tem sido utilizada com sucesso no tratamento de rejeitos aquosos industriais para a remoção de amônia. A clinoptilolita contém ions intercambiáveis como o sódio (Na⁺), potássio (K⁺), magnésio (Mg²⁺) e o cálcio (Ca²⁺) em diferentes proporções que variam conforme a região onde é encontrada. A clinoptilolita apresenta alta resistência à temperaturas elevadas e possui uma matriz básica quimicamente neutra. Suas propriedades garantem retenção por adsorção de compostos orgânicos, compostos nitrogenados e metais pesados. O grau de seletividade depende, no entanto, de muitos fatores tais como o tamanho e tipo de ions intercambiáveis, concentração e presença de ions competitivos, e estruturas da zeólita. A série seletiva para esta zeólita observa a seqüência a seguir:



A capacidade específica de troca da zeólita depende da mobilidade dos cations intercambiáveis e das forças de ligação dentro da estrutura do material. Um pré tratamento ajuda a remover certos cations da estrutura do material e substituí-los por outros mais facilmente removíveis. A clinoptilolita na sua forma sódica apresenta a máxima eficiência de remoção de amônia, permitindo o processo reversível de sorção. O processo se desenvolve segundo a equação:



A tecnologia de leito fluidizado para tratamento de rejeitos aquosos foi introduzida em 1970. Com o aperfeiçoamento das técnicas de manuseio sólido – líquido, foi mostrado que um sistema deste tipo pode ser projetado para operar continuamente e isto deu um novo impulso à utilização de leitos fluidizados em tratamentos de rejeitos aquosos. O emprego de sistemas de leito fluidizado em operações que utilizam a adsorção como meio para remoção de impurezas ou recuperação de proteínas, é especialmente vantajoso em situações em que o líquido a ser tratado incorpora também material particulado, pois sendo um sistema de porosidade global elevada não sofre o problema de colmatagem (entupimento do meio poroso), o que resulta na economia de

uma separação de particulados como a filtração ou centrifugação. A aplicação inicial focava o tratamento aeróbico de efluentes municipais. Atualmente, existem vários sistemas comerciais em operação tratando milhões de galões de rejeitos por dia, utilizando processos de leito fluidizado aeróbico, anaeróbico, nitrificação e denitrificação.

Este projeto propôs uma pesquisa direcionada à redução do teor de amônia em água produzida, utilizando trocadores iônicos naturais (Clinoptilolita), resinas poliméricas comerciais e sintetizadas e suportes poliméricos impregnados com agentes complexantes seletivos para a amônia. Os principais fatores estudados nestes materiais foram a capacidade de retenção de amônia, facilidade de regeneração, boas propriedades cinéticas, estabilidade mecânica e resistência osmótica durante os vários ciclos retenção –regeneração. Este estudo foi realizado empregando-se a técnica de troca iônica em leito fixo e/ou leito fluidizado.

II – OBJETIVOS

Objetivo Geral

Desenvolver processo em escala de bancada para retenção de amônia de água produzida utilizando adsorventes.

Objetivos Específicos

- Desenvolver método analítico para determinação da concentração de amônia em água produzida.
- Avaliar o desempenho de agentes complexantes de amônia nas condições da água produzida fornecida pelo CENPES.
- Avaliar o desempenho da zeólita do tipo clinoptilolita como adsorvente.
- Avaliar o desempenho de adsorventes poliméricos comerciais e sintetizados. Foram testados resinas de troca iônica comerciais e adsorventes poliméricos esféricos macroporosos à base de divinilbenzeno, adsorventes poliméricos hiper-reticulados à base de estireno/divinilbenzeno e adsorventes poliméricos impregnados com os agentes complexantes selecionados.
- Desenvolver sistema de adsorção de amônia em colunas de leito fixo e fluidizado utilizando os adsorventes selecionados.

III-ATIVIDADES DESENVOLVIDAS

- 1- Desenvolvimento de metodologia para determinação da concentração de amônia em água produzida.
- 2- Testes de extração líquido-líquido com os agentes complexantes ou com misturas dos agentes previamente selecionados: LIX (hidroxioximas), DEHPA (ácido dietilhexilfosfórico), EHPA (ácido etil-hexilfosfônico), MIBK (metil isobutil cetona), ácido versático, acetilacetona, acetilacetona / aldeído fórmico, benzaldeído/2 etil-hexanol, benzaldeído/ acetilacetona/2 etil-hexanol, butanal/2 etil-hexanol, acetilacetona/butanal, éter coroa 18-crown-6/clorofórmio.
- 3- Preparação e avaliação de adsorventes poliméricos esféricos, porosos à base de DVB (divinilbenzeno).
- 4- Testes de extração de amônia utilizando resinas sintetizadas à base de 4-vinilpiridina divinilbenzeno e impregnadas com metais de transição.
- 5- Testes de extração de amônia utilizando resinas comerciais (Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-7, Amberlite XAD-16, Dowex MAC-3).

- 6- Testes de retenção de amônia com resinas impregnadas com agentes complexantes e com metais de transição (Co, Cu, Ni, Hg).
- 7- Testes de extração de amônia em coluna de leito fixo com as zeólitas clinoptilolita / mordenita (ALPHASORB) e montmorilonita (ABSORSOL).
- 8- Estudo da influência das condições operacionais (direção de fluxo, vazão de eluição e granulometria) nos testes de retenção de amônia da água produzida em coluna de leito fixo utilizando a clinoptilolita.
- 9- Avaliação da capacidade de regeneração da clinoptilolita quanto a eficiência na retenção de amônia.
- 10- Testes de retenção de amônia em coluna de leito fluidizado com a clinoptilolita.
- 11- Comparação entre as técnicas de retenção de amônia em leito fixo e fluidizado.

IV - RESULTADOS ALCANÇADOS

1- Desenvolvimento de metodologia para determinação da concentração de amônia em água.

Foram testados três métodos para análise da concentração de amônia: método do eletrodo de ion seletivo de amônia, método colorimétrico utilizando o Nesslerímetro marca Hanna Instruments e o método por espectrofotômetro digital. Os métodos que apresentaram melhores resultados de reprodutibilidade foram os dois primeiros.

2- Avaliação do desempenho de agentes complexantes de amônia nas condições da água produzida fornecida pelo CENPES.

Foram estudados diversos agentes complexantes de amônia visando selecionar o que apresentasse melhor desempenho para impregnação em adsorventes poliméricos sintetizados e comerciais. A Tabela 1 apresenta os resultados da eficiência destes agentes isolados ou misturados.

Tabela 1. Eficiência na retenção de amônia da água

Agente complexante	[NH ₃] _{inicial} (ppm)	[NH ₃] _{final} (ppm)	Eficiência (%)
LIX/querosene	121,12	107,52	11
MIBK/ querosene	121,12	107,52	11
Ac. Versático/ querosene	121,12	107,52	11
EHPA/ querosene	105,77	90,96	14
DEHPA/ querosene	121,12	103,33	14
acetilacetona	93,42	59,52	36
Acetilacetona/ Aldeído fórmico	96,99	0,78	99
benzaldeído/2 etil-hexanol	89,50	85,11	4,9
benzaldeído/acetilacetona/2-etil-hexanol	89,50	61,71	31,1
butanal/2-etil-hexanol	103,37	92,19	10,8
acetilacetona/butanal	89,98	34,95	61,2
éter coroa/ clorofórmio	103,37	99,48	3,8

Verifica-se na Tabela 1 que os agentes complexantes que apresentaram melhor eficiência foram os constituídos por uma mistura de aldeído e cetona e que esta eficiência de complexação é inversamente proporcional à solubilidade do aldeído.

3- Preparação e avaliação de adsorventes poliméricos esféricos, porosos à base de DVB (divinilbenzeno).

Copolímeros esféricos porosos à base de divinilbenzeno foram obtidos através de polimerização em suspensão aquosa, de modo a obter pérolas com tamanho médio de partícula pré-determinado e com porosidade adequados ao fluxo de fluido através da coluna. Foram sintetizados três copolímeros variando-se a razão entre os diluentes tolueno e heptano, mantendo-se a diluição constante. Após purificação os copolímeros foram peneirados em peneirador hidráulico utilizando peneiras de 25, 45, 80, 100 e 140 mesh.

Na Tabela 2 são apresentadas as características dos adsorventes sintetizados e do comercial Purolite MN-200 e na Tabela 3 são mostrados os resultados de eficiência destes adsorventes.

Tabela 2- Características físicas dos copolímeros divinilbenzeno sintetizados em presença de mistura tolueno/heptano (tol/hep) como diluentes

Código do copolímero	Tamanho de partícula (μm)	S (m^2/g)	Vp cm^3/g	D (\AA)
V-01	45-100	620	0,88	15
	100-140	620	0,93	
	140-200	615	0,96	
V-02	48-80	635	1,56	25
	80-170	607	1,58	
V-03	48-80	534	2,65	50
	80-170	540	2,73	
MN-200	25-50	1000	1,0	10

Grau de diluição = 200%, razão tol/hep = 70/30 V-01, 30/70 V-02 e 0/100 V-03, Resina Purolite MN-200

S = área específica, Vp = volume de poros, D = diâmetro médio de poros

Tabela 3. Eficiência na retenção de amônia da água

Adsorvente	$[\text{NH}_3]_{\text{inicial}}$ (ppm)	$[\text{NH}_3]_{\text{final}}$ (ppm)	Eficiência* (%)
V-01 (45-100)	93,42	70,33	25
V-01 (100-140)	92,91	75,42	19
V-02 (80-170)	127,99	109,31	15
V-03 (80-170)	127,99	118,28	8
MN-200 (20-50)	100,96	93,17	8

* A eficiência foi calculada após eluição de 4 vezes o leito de adsorvente
Valores obtidos em triplicata

4- Testes de extração de amônia utilizando resinas sintetizadas à base de 4-vinilpiridina divinilbenzeno e impregnadas com metais de transição.

Sintetizou-se resinas à base de 4-vinilpiridina e divinilbenzeno com baixo teor de reticulação (1% em divinilbenzeno). Foram feitas impregnações nas resinas de soluções saturadas de cloretos de cobre (2+), cobalto(2+), níquel (2+) e mercúrio (2+). Contudo, não foi possível a preparação de resinas quelantes a partir destas resinas uma vez que não foi houve a fixação do metal nestas resinas.

5- Testes de extração de amônia utilizando resinas comerciais (Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-7, Amberlite XAD-16, Dowex MAC-3).

Estes testes foram realizados em colunas de leito fixo, com fluxo descendente de 3,0 mL/min. Alguns testes foram realizados utilizando três colunas em série contendo adsorventes de diferentes espécies.

A Tabela 4 mostra os resultados de eficiência obtidos nestes testes em coluna.

Tabela 4. Eficiência na retenção de amônia da água

Adsorvente	[NH ₃] _{inicial} (ppm)	[NH ₃] _{final} (ppm)	Eficiência* (%)
Amberlite XAD-7	97,44	79,86	18,0
Amberlite XAD-16	97,44	79,86	18,0
Dowex MAC 3	103,42	90,82	12,2
Carvão ativo/XAD 16/MAC-3	103,47	46,22	54,9

* A eficiência foi calculada após eluição de 4 vezes o leito de adsorvente

6- Testes de retenção de amônia com resinas impregnadas com agentes complexantes e com metais de transição (Co, Cu, Ni, Hg).

Nos testes de retenção com agentes complexantes foi utilizada a resina comercial Amberlite XAD-7 e dois agentes complexantes: eter-coroa 18-crown-6/clorofórmio e acetilcetona/aldeído fórmico. Já nos testes com metais de transição, usou-se as resinas comerciais Dowex 50WX8 e Dowex MAC3 impregnadas com soluções saturadas de cloretos de cobre (2+), cobalto(2+), níquel (2+) e mercúrio (2+). Todos os testes de retenção foram realizados em leito fixo utilizando água sintética (Na⁺= 21.156 ppm e NH₄⁺= 118,3 ppm), com fluxo descendente. Contudo, estes testes apresentaram uma baixa eficiência de retenção de amônia.

7- Testes de extração de amônia em coluna de leito fixo com as zeólitas clinoptilolita / mordenita (ALPHASORB) e montmorilonita (ABSORSOL).

A clinoptilolita / mordenita (ALPHASORB) e montmorilonita (ABSORSOL) são compostos de aluminossilicatos hidratados, de estrutura tridimensional com superfície coberta de poros que conferem características especiais como adsorventes, trocadores iônicos e peneiras moleculares. A clinoptilolita possui uma alta capacidade de troca catiônica (170meq/100g) e uma superfície específica de 38,05 m²/g e a montmorilonita possui como propriedades uma alta superfície específica (400m²/g) e uma capacidade de troca catiônica de 50 meq/100g.

7.1 - Pré-tratamento da clinoptilolita e do absorsol

As partículas de zeólita foram trituradas, peneiradas e as faixas de 16 –32, 32 –48 e 48-80 mesh foram selecionadas para os testes de retenção de amônia. As zeólitas foram utilizadas na forma natural ou convertidas à forma sódica. Utilizou-se dois procedimentos para a conversão da zeólita para a forma sódica. No primeiro, a zeólita foi tratada com uma solução de NaCl 0,6 M até a sua completa conversão para a forma sódica. No segundo, a clinoptilolita foi tratada com NaOH 1M, lavada com água deionizada e a seguir, colocada em contato com uma solução 0,6 M de NaCl. A Figura 1 apresenta a influência do pré –tratamento da clinoptilolita para a forma sódica, pelo procedimento um (NaCl) e pelo procedimento dois (NaOH + NaCl). Analisando esta figura, verifica-se que apesar do tratamento da zeólita com NaCl ser o procedimento adotado mundialmente, o pré tratamento com NaOH e NaCl foi mais eficiente. A partir deste resultado, decidiu-se realizar alguns testes de conversão da zeólita para a forma sódica, tratando -a apenas com NaOH e água

deionizada até pH 7,0. Foi observado que o pré tratamento com NaOH 0,5 M e NaCl 0,6M e o tratamento com apenas NaOH 0,5 M apresentaram os mesmos resultados.

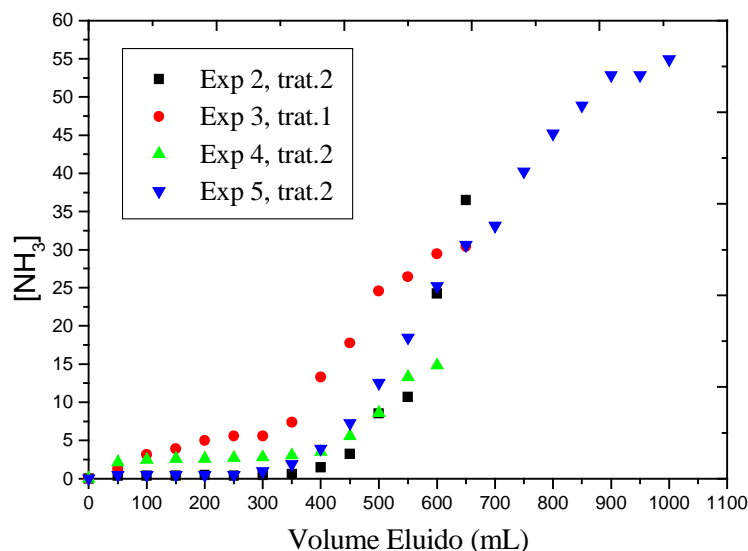


Figura 1: Influência do Pré - tratamento da Clinoptilolita.
trat. 1 = Tratamento com NaCl; trat.2 = Tratamento com NaOH + NaCl

7.2 - Estudo da interferência de cátions na retenção de amônia utilizando clinoptilolita

Foram realizados diversos testes em coluna com águas sintéticas contendo os principais cátions que poderiam interferir na extração preferencial de amônia pela zeólita. Estas águas foram sintetizadas de forma a simular a concentração média destes cátions na água de produção. Estes testes foram efetuados com zeólita no estado natural e na forma sódica. Nestes experimentos utilizou-se a zeólita com granulometria na faixa de 16-32 Mesh e adotou-se um fluxo descendente para percolação da água na coluna. Os resultados encontrados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Eficiência na retenção de amônia de água sintética

Água Sintética	$[\text{NH}_4^+]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{NH}_4^+]_{\text{final}}$ (ppm)	$[\text{Na}^+]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{Na}^+]_{\text{final}}$ (ppm)	$[\text{K}^+]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{K}^+]_{\text{final}}$ (ppm)	$[\text{Mg}^{++}]_{\text{inic}}$ (ppm)	$[\text{Mg}^{++}]_{\text{final}}$ (ppm)
NH ₄ Cl	92,6	0,6						
NH ₄ Cl*	92,6	0,2						
NaCl			20000	18895				
KCl					317,3	18,0		
KCl+NH ₄ Cl	101,4	<1,7			242,6	48,6		
NaCl+NH ₄ Cl	118,4	33,3	21156	18942				
NaCl+NH ₄ Cl +KCl	113,9	34,2	20942	20016	121,6	110,2		
MgCl ₂							486,1	437,5
MgCl ₂ + NH ₄ Cl	112,5	0,9					546,9	486,1

* zeólita na forma sódica.

Analisando a tabela acima podemos observar que o pré-tratamento com solução de cloreto de sódio aumentou a eficiência de retenção de amônia. Verificou-se ainda que o ion Na⁺ na concentração encontrada na água do mar é o cátion que mais interfere na retenção.

7.3 Testes de retenção de amônia em coluna utilizando adsorol

Foram realizados diversos testes em coluna com águas sintéticas contendo apenas NH_4Cl e uma mistura de NH_4Cl e NaCl . Estes testes foram efetuados com zeólita no estado natural e na forma sódica. Nestes experimentos, as colunas foram empacotadas com 50 mL de adsorol nas faixas granulométricas de 16-32 Mesh e 32 – 48 Mesh e adotou-se um fluxo ascendente de 2 mL/min para percolação da água na coluna. Os resultados encontrados estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Eficiência de retenção de amônia de água sintética pelo adsorol

Experiência	Faixa Granul. Mesh	Forma do adsorol	Água Sintética	$[\text{NH}_3]_{\text{inicial}}$ (ppm)	$[\text{NH}_3]_{\text{final}}$ (ppm)	Eficiência* (%)
1-A	16-32	natural	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	90,12	54,72	39,28
2-A	32-48	natural	NH_4Cl	92,14	1,42	98,46
3-A	32-48	sódica.	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$	171,00	125,60	25,55

* A eficiência foi calculada após eluição de 4 vezes o leito de zeólita

Analisando a tabela acima, observa-se que o adsorol retém de maneira eficiente a amônia (experiência 2-A) quando não há interferentes na fase aquosa. Por outro lado, a presença dos ions Na^+ interferem na extração de amônia da água sintética pelo adsorol (experiências 1-A e 3-A).

7.4 – Testes de retenção de amônia em colunas de leitos mistos

A clinoptilolita não é específica para a retenção de amônia, sendo utilizada também para a remoção de compostos orgânicos e metais, entre eles os ions sódio. Desta forma, visando melhorar a eficiência da clinoptilolita em relação à remoção de amônia da água produzida, vários testes foram realizados com o intuito de adsorver estes interferentes. Assim sendo, a água produzida eluiu por colunas de outros adsorventes, antes de percolar a coluna de clinoptilolita para a adsorção da amônia. A Figura 2 mostra a eficiência de retenção de amônia pela clinoptilolita com a água produzida eluída previamente em vários tipos de leito. Verifica-se que o melhor resultado obtido foi com a água tratada em primeiro lugar com o adsorol (experiência 3).

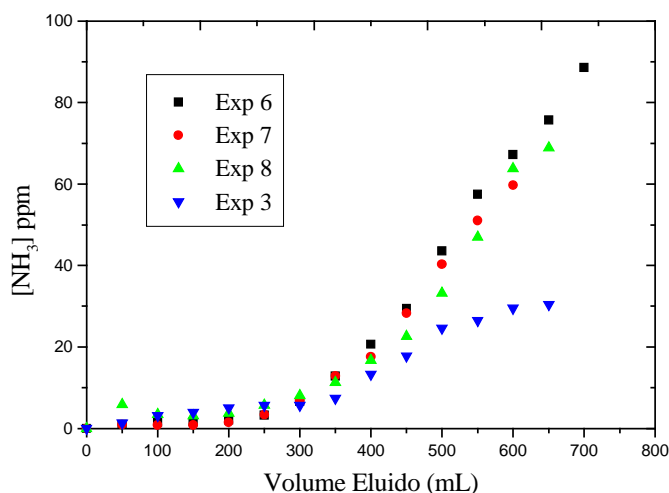


Figura 2: Curvas de saturação com vários leitos mistos, com a clinoptilolita tratada com NaCl . Exp 6 – clinoptilolita; Exp 7 – XAD16+clinoptilolita; Exp 8 - XAD16+sulfônica forte+clinoptilolita; Exp 3 – adsorol+ clinoptilolita

8 - Estudo da influência das condições operacionais nos testes de retenção de amônia da água produzida em coluna de leito fixo utilizando a clinoptilolita e leitos mistos.

8.1 - Granulometria

No estudo da influência da granulometria nos testes de retenção de amônia foram selecionadas as seguintes faixas granulométricas: 16 – 32 mesh, 32 – 48 mesh e 48 – 80 mesh. Foram levantadas as curvas de saturação da clinoptilolita, nas três faixas granulométricas estudadas, em leito fixo, com fluxo ascendente de 3 mL/min, as quais estão indicadas na Figura 3. Analisando este gráfico, verifica-se que os melhores resultados de retenção de amônia em leito fixo, foram obtidos com a faixa granulométrica de 32 – 48 mesh.

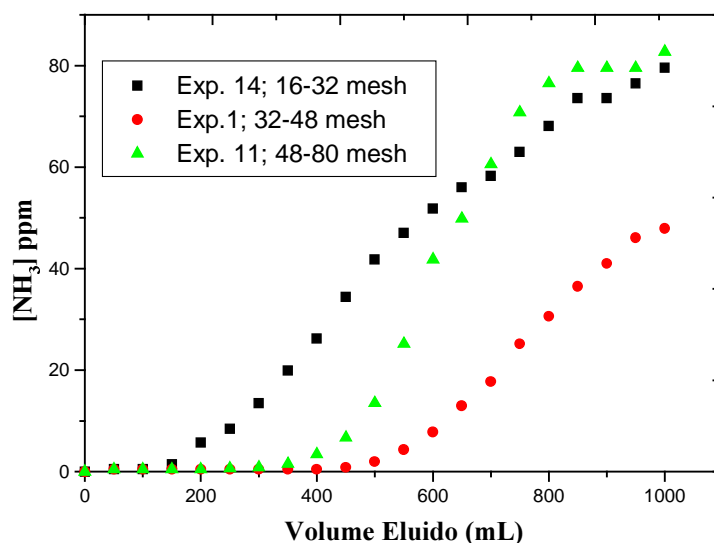


Figura 3: Influência da Granulometria nas Curvas de Saturação da Clinoptilolita em Leito Fixo.

8.2 – Vazão de eluição

A influência da vazão na de retenção de amônia em leito fixo, para a faixa granulométrica compreendida entre 48 – 80 mesh, pode ser observada na Figura 4. Os melhores resultados foram obtidos para a vazão de 3 mL/min. Contudo, para a vazões de 5 e de 10 mL/min os valores encontrados de concentração de amônia no eluido foram semelhantes.

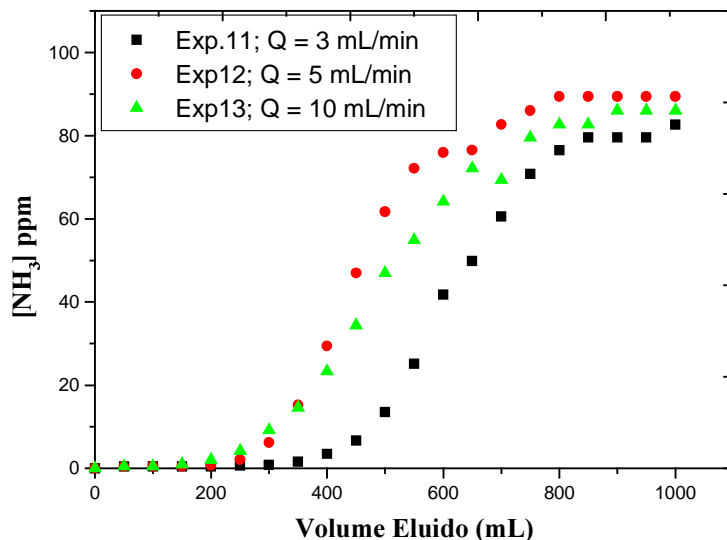


Figura 4: Influência da Vazão nas Curvas da Saturação da Clinoptilolita; Faixa = 48 – 80 mesh

8.3 – Direção de fluxo

A influência da direção do fluxo de eluição pode ser observado na Figura 5. Analisando-se esta figura, verifica-se que, para as corridas realizadas com fluxo ascendente, os valores da concentração de amônia no eluido foram menores do que as ocorridas com o fluxo descendente.

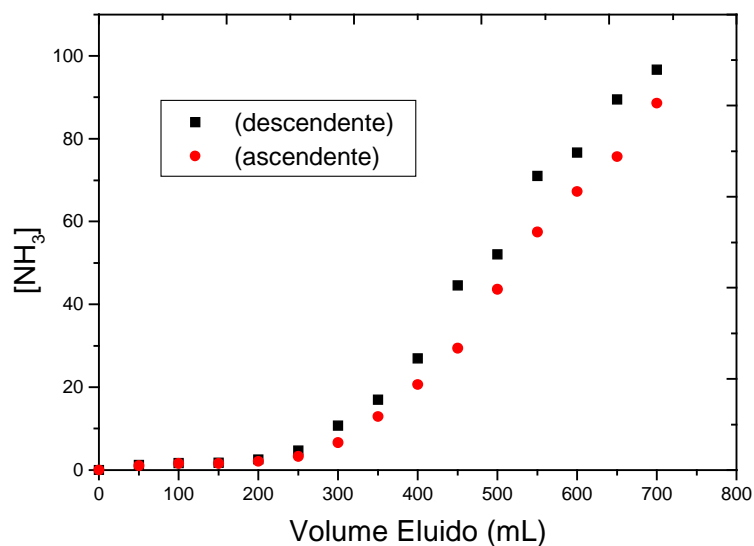


Figura 5: Influência da Direção do Fluxo nas Curvas de Saturação, com a Clinoptilolita Tratada com NaCl

9 - Avaliação da capacidade de regeneração da clinoptilolita quanto a eficiência na retenção de amônia.

A capacidade de regeneração da clinoptilolita foi verificada com a zeólita na forma sódica preparada com NaOH, em uma granulometria compreendida na faixa de 32 – 48 mesh, em leito fixo, com fluxo ascendente de 3 mL/min. Após cada corrida, a clinoptilolita foi

regenerada para transformá-la novamente na forma sódica e utilizada em uma nova experiência. A Figura 6 mostra a comparação entre as curvas de saturação da clinoptilolita regenerada diversas vezes. Analisando-se a Figura 6 observa-se que a capacidade da zeólita de retenção de amônia diminui com o número de vezes em que é regenerada. Enquanto que com uma zeólita nova é possível adsorver a amônia abaixo de 5 ppm até um volume de leito de aproximadamente 10 vezes, este valor cai para 6 vezes depois 10 utilizações da clinoptilolita.

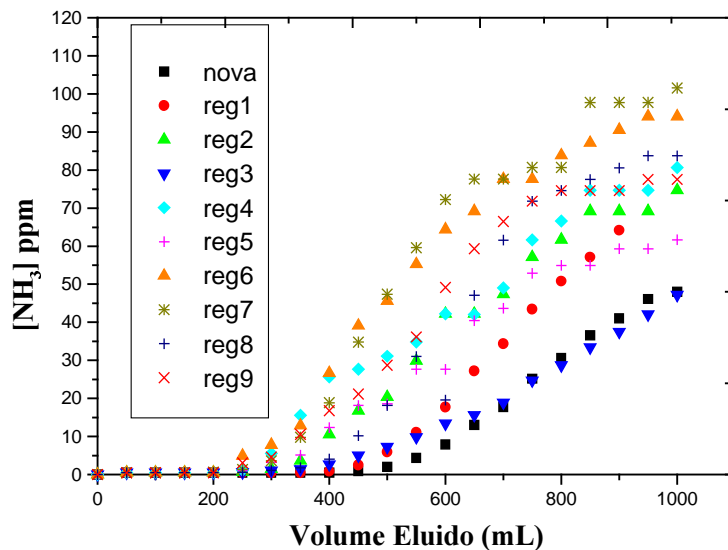


Figura 6: Curvas de Saturação da Clinoptilolita - Capacidade de Regeneração.

10 - Testes de retenção de amônia em coluna de leito fluidizado com a clinoptilolita.

Foram feitos dois tipos de experimentos em leito fluidizado. No primeiro, o sistema operou em circuito fechado, com recirculação da fase aquosa e no segundo, os testes foram realizados sem recirculação da água produzida, em processo contínuo. Nestas experiências utilizou-se uma razão de volume de leito/volume de solução igual 1/10, visto que esta foi a razão máxima obtida em leito fixo que reteve a amônia a uma concentração inferior à 5 ppm. A partir dos resultados obtidos em leito fixo, optou-se realizar os experimentos em leito fluidizado com a clinoptilolita na faixa granulométrica de 32 – 48 mesh. Utilizou-se um leito de vidro de 4 cm de diâmetro e 40 cm de altura, com um distribuidor feito de uma mistura de areia e araldite. A vazão da fase aquosa foi medida por um rotâmetro e a queda de pressão do sistema foi verificada por um tubo em U contendo mercúrio.

10.1 – Estudo da retenção de amônia em leito fluidizado com recirculação de água produzida

O volume de zeólita colocado no leito foi de 100 mL e o volume de água tratada foi de 1000 mL. Os resultados obtidos nestes experimentos encontram-se na Figura 7. Analisando-se esta figura, observa-se que o equilíbrio foi atingido rapidamente, uma vez que a concentração de amônia inicial diminuiu até um determinado valor permanecendo constante a partir deste ponto. Verifica-se desta forma que o processo de adsorção em leito fluidizado é muito mais rápido do que em leito fixo. Contudo, os resultados alcançados com esta configuração não foram satisfatórios, uma vez que a concentração média de amônia alcançada nestes experimentos foi muito superior a 5 ppm.

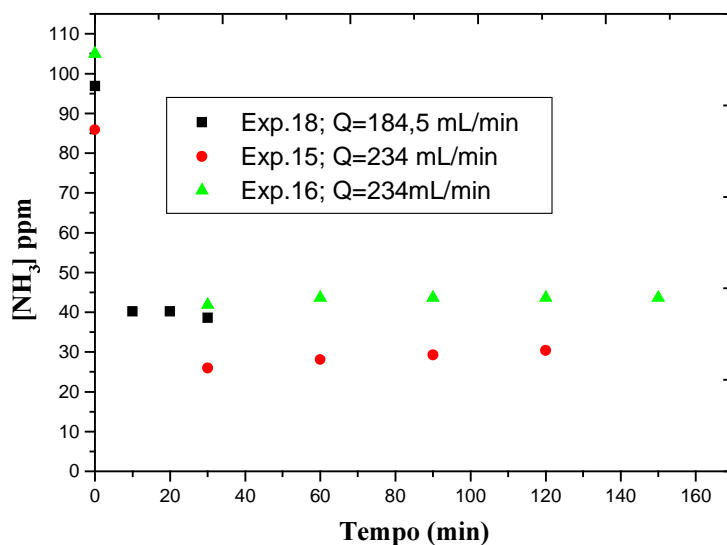


Figura 7: Variação da Concentração de Amônia com o Tempo, em Leito Fluidizado, com Recirculação de Água Produzida

10.2 – Estudo da retenção de amônia em leito fluidizado em sistema contínuo

Nestes experimentos, os volumes de zeólita no leito e o volume de água tratada foram respectivamente, de 200 mL e 2000mL. O sistema operou com uma vazão de fase aquosa equivalente a 184,5 mL/min, que corresponde a uma velocidade 1,5 vezes superior a velocidade mínima de fluidização. A Figura 8 apresenta os resultados obtidos. Verifica-se que o desempenho do sistema com esta configuração também não foi capaz de reter a amônia de maneira eficiente, visto que a concentração de amônia aumentou rapidamente.

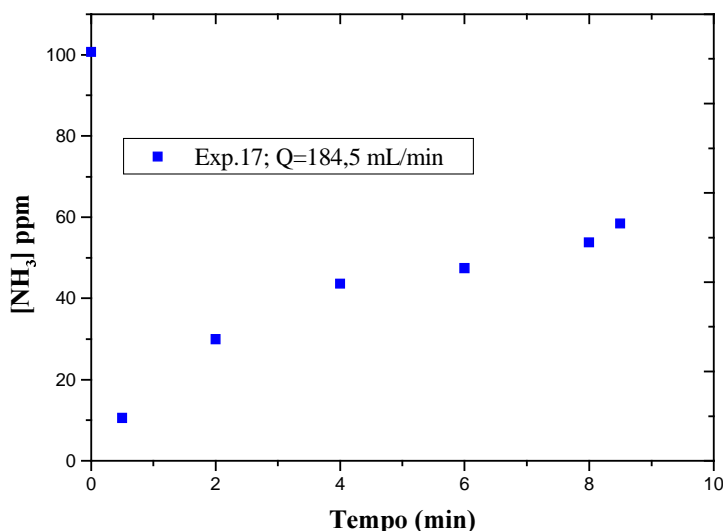


Figura 8: Variação da concentração de amônia com o tempo, em leito fluidizado em sistema contínuo.

11 - Comparação entre as técnicas de retenção de amônia em leito fixo e fluidizado.

Analisando-se os resultados alcançados em leito fixo e em leito fluidizado verifica-se que apesar do processo em leito fluidizado ser muito mais rápido do que em leito fixo, o sistema de leito fixo com a clinoptilolita em faixa granulométrica de 32-48 mesh e fluxo

ascendente foi muito mais eficiente, sendo capaz de reter a amônia a uma concentração inferior a 5 ppm, até uma razão de volume do leito/volume de solução equivalente a 10.

V – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa permitem concluir que:

1. Os métodos do eletrodo de ion seletivo de amônia e o colorimétrico utilizando o Nesslerímetro marca Hanna Instruments, para análise da concentração de amônia foram os que apresentaram melhores resultados;
2. Dentre os agentes complexantes de amônia estudados, o que apresentou melhor desempenho foi a mistura acetilacetona/ aldeído fórmico, com uma eficiência em torno de 99%, ficando a concentração de amônia bem abaixo dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais que é de 5 ppm;
3. Os adsorventes poliméricos comerciais Amberlite XAD-4, XAD-7, XAD-16, MN-200, a resina Dowex Mac-3 e os adsorventes sintetizados à base de DVB e DVB e 4 vinil-piridina, impregnados ou não com agentes complexantes ou com metais de transição, não apresentaram eficiência satisfatória na adsorção da amônia da água produzida. Contudo, uma mistura de adsorventes (carvão ativo, XAD-16 e MAC-3) apresentou resultados promissores (54,9%);
4. A clinoptilolita na forma sódica é a mais eficiente para extração de amônia da água do mar;
5. O pré tratamento da clinoptilolita para transformá-la para a forma sódica com NaCl 0,6M e com apenas NaOH 0,5 M, mostra que a eficiência da clinoptilolita na retenção de amônia é maior quando o tratamento é feito com NaOH apesar do tratamento com NaCl ser o procedimento adotado mundialmente;
6. O ion Na^+ na concentração encontrada na água do mar é o cátion que mais interfere na retenção de amônia pela zeólita clinoptilolita;
7. As corridas realizadas com o fluxo de percolação no sentido ascendente, foram as que apresentaram melhores resultados, independentemente da granulometria da zeólita;
8. Nos testes de retenção de amônia em leitos mistos, o que apresentou melhores resultados foi o teste realizado com a água produzida passada na coluna primeiramente no absorsol e depois na coluna com clinoptilolita na forma sódica;
9. A eficiência de retenção de amônia é inversamente proporcional à vazão de eluição;
10. A clinoptilolita perde um pouco a capacidade de retenção de amônia com a regeneração. Enquanto que a eficiência de retenção de amônia do sistema com uma zeólita nova é de aproximadamente 10 vezes o volume do leito, este valor cai para 6 vezes depois 10 utilizações da clinoptilolita;
11. Os testes de retenção de amônia com a clinoptilolita na faixa granulométrica de 32-48 mesh, na forma sódica, foram os que apresentaram os melhores resultados;

12. A capacidade de adsorção amônia pela a clinoptilolita é influenciada pela granulometria da zeólita, pela direção do fluxo e vazão de eluição;
13. O processo de adsorção em leito fluidizado é muito mais rápido do que em leito fixo;
14. O sistema de leito fixo utilizando clinoptilolita com uma granulometria de 32-48 mesh e com fluxo ascendente apresentou uma melhor eficiência na retenção de amônia de água produzida.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. **B.B. Baykal**, – “Clinoptilolite and multi purpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads”. *Wat. Sci Tech.* 37 (9), pp. 235-242, 1998.
2. **E.L. Cooney, N.A. Booker, D.C. Shallcross, G.W. Stevens** – “Ammonia Removal from Wastewaters Using Natural Australian Zeolite. II. Pilot-Scale Study Using Continuous Packed Column Process”, 34 (14), pp. 2741-2760, 1999.
3. **V.A. Davankiv; M.P. Tsyurupa** – “Structure and Properties of Hypercrosslinked Polystyrene – The First Representative of a New Class of Polymer Networks”. *Reactive Polymers*, 13 (1990) 27-42..
4. **H.K. Frensdorff** – “Stability Constants of Cyclic Polyether Complexes with Univalent Cations”. *Journal of The American Chemical Society.* 93:3, Feb, 10, 1971.
5. **M.C.G. Gonzalez** – “Regeneracion de Zeolita Clinoptilolita Empleada para la Remocion de Amonio”, Tesis na Universidad Autonoma del Estado de Mexico, Toluca, Mexico, 2002.
6. **J.S. Huang e R. Varadaraj** – “Colloid and interface science in the oil industry” . *Colloid and Interface Science*, 1, pp. 535-539, 1996.
7. **V.J. Inglezakis, K.J. Hadjiandreou, M.D. Loizidou, Grigoropoulou** – “Pretreatment of Clinoptilolite in a Laboratory-Scale Ion Exchange Packed Bed”, *Wat. Res.* ,35 (9), pp. 2161-2166, 2001.
8. **S.E. Jorgensen; O. Libor; K. L. Graber; K. Barracks** – “Ammonia Removal by Use of Clinoptilolite”. *Water Research*, vol. 10. pp 213-224 (1976).
9. **H. Kurama, J. Poetzschke, R. Haseneder** – “The application of membrane filtration for the removal of ammonium ions from potable water”. *Water Research.* Elsevier Science Ltd. In press.
10. **K. Metropoulos; E. Maliou; M. Loizidou, N. Spyrellis** – “Comparative Studies Between Synthetic and Natural Zeolites for Ammonium Uptake”. *J. Environment. Sci. Health*, A28(7), pp. 1507-1518, 1993.
11. **A. Papadopoulos, E.G. Kapetanios, M. Loizidou** – “Studies on the use of clinoptilolite for ammonia removal from leachates”. *J. Environ. Sci. Health.* A31 (1), pp. 211-220, 1996.
12. **N. A. Penner; P. N. Nerestenko** – “Anion-exchange ability of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene”. *Anal. Commun.*, 1999, 36, 199-201.
13. **N. A. Penner; P. N. Nerestenko** – “Application of Neutral Hydrophobic Hypercrosslinked Polystyrene to the separation of Inorganic anions by Ion Chromatography”. *Journal of Chromatography A*, 884 (2000) 41-51.
14. **C.C. Santana**, “Recuperação de Proteínas por Adsorção em Resinas Utilizando Leitos Fixos e Fluidizados”, XXV ENEMP, São Carlos, pp. 15-30, 1997.
15. **U. Tunca , Y. Yagci** – “Crown ether-containing polymers”. *Prog. Polym. Sci.*, Vol 19, 223-286, 1994.
16. **R. Mc Veigh, L. Weatherley** – “Ammonium ion (NH₄⁺) removal from secondary effluent through ion-exchange: the effect of biological activity and presence of other cations”. *Wat. Sci Tech.* 40 (2), pp. 143-149. 1999.

- 17. Vembu, K.; Tyagi, R.D.** “Fluidized bed in wastewater treatment” in “Wastewater treatment by immobilized cells”. p. 253-265. Boca Raton, FLA – USA. CRC Press, Inc.; 1990.
- 18. Veeraraghavan, S.; Fan, L.T.; Mathews, A.P.** “Modeling adsorption in liquid solids fluidized beds”. Chemical Engineering Science, 44, No. 10 pp. 2333-2344, 1989.