

Influência de Íons Metálicos no Estudo da Evaporação das Monocloraminas



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Laboratório de Separação por Membranas
Maurício T. da Silva, Maurício K. Da Silva, Aline S. Cassini e Isabel C. Tessaro



Introdução

As cloraminas são uma alternativa de desinfetantes menos agressivos a membranas na produção de água ultra-pura por osmose inversa, já que o desinfetante habitual, o cloro, degrada a membrana. O objetivo deste estudo é avaliar se a mudança da concentração de monocloramina (NH_2Cl) deve-se à decomposição do composto ou à evaporação do mesmo; fatores que poderiam influenciar este processo são também avaliados. Neste estudo, as soluções preparadas foram divididas em duas porções, uma em um frasco fechado e outra em um frasco aberto, a fim de examinar a evaporação. Durante a evaporação de NH_2Cl , foram estudados a influência de íons metálicos (como Cu^{+2}), o pH e a influência de fatores ambientais como luz e temperatura. Estudos da literatura consideram que a degradação de NH_2Cl é a principal causa para a variação de concentração de NH_2Cl . Porém, neste trabalho, é mostrado que a evaporação também é um fator importante a ser considerado na avaliação da variação de concentração de NH_2Cl .

Metodologia

As soluções de monocloraminas foram preparadas com 20% de excesso de cloreto de amônio, para assegurar o consumo total de cloro na formação de NH_2Cl , pH maior que 8, para garantir a produção apenas de NH_2Cl , e condições normais de temperatura e luz ambiente.

No estudo, foram realizados 3 experimentos: o primeiro foi realizado, contendo apenas a solução de NH_2Cl , para avaliar se a variação de concentração era devido à evaporação; o segundo e o terceiro experimentos foram realizados para avaliar a influência do íon Cu^{+2} na evaporação, contendo concentrações de 4 e 40 ppm, respectivamente. Todos os experimentos foram divididos em dois frascos, um aberto e outro fechado, a fim de avaliar a contribuição da evaporação e da degradação na variação da concentração de NH_2Cl .

Para se determinar as concentrações de NH_2Cl foi utilizado o método UV. O método baseia-se na determinação de cloraminas a partir da medida da absorbância em comprimento de onda específico. Como dicloraminas também poderiam estar presentes nas soluções, foram utilizados dois comprimentos de onda, 245 nm onde a monocloramina tem maior absorbância e 231 nm que é o ponto isobéstico da mistura mono- e dicloramina. Os valores das absorbâncias são apresentadas na Tabela 1 e o sistema de equações utilizado está representado na Equação 1, onde C^m e C^d são, respectivamente, as concentrações de mono- e dicloraminas, A é a absorbância em cada comprimento de onda e ϵ é a absorvidade molar de cada espécie.

Comprimento de Onda (nm)	Absortividade Molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
	OCl^-	NH_2Cl	NHCl_2
245	-	445	208
231	-	320	591
293	350	27	276

Tab. 1. Absortividade molar do hipoclorito de sódio, da mono- e dicloramina.

$$\begin{cases} A_{245} = \epsilon_{245}^m \cdot C^m + \epsilon_{245}^d \cdot C^d \\ A_{231} = \epsilon_{231}^m \cdot C^m + \epsilon_{231}^d \cdot C^d \end{cases} \quad \text{Equação: 1}$$

Resultados e Discussão

Neste estudo, três soluções de NH_2Cl com 0, 4 e 40 ppm de Cu^{+2} foram preparadas para avaliar o efeito do Cu^{+2} na variação da concentração de NH_2Cl . Nas Figuras 2 e 3 observa-se que o comportamento das amostras em frascos abertos foi diferente daquele apresentado pelas amostras em frascos fechados; isso se deve à evaporação. O acréscimo de 4 ppm de Cu^{+2} não mostrou influência neste comportamento. Nenhuma degradação de NH_2Cl foi observada e, portanto, é possível concluir que a diminuição da concentração NH_2Cl no frasco aberto é devido, principalmente, à evaporação do composto.

O experimento com 40 ppm de adição de Cu^{+2} à solução de NH_2Cl mostrou um comportamento diferente dos demais, como mostrado na Figura 4. Ambas as amostras, armazenadas nos frascos fechado e aberto, mostraram uma diminuição da concentração de NH_2Cl ao longo do tempo, no entanto, a amostra do frasco aberto apresentou um decréscimo mais acentuado. No final do experimento, a formação de um precipitado de cor azul (Figura 5A), provavelmente $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou $\text{Cu}(\text{OCl})_2$, também foi observada, o que explica a diminuição da concentração de NH_2Cl da amostra no frasco fechado.

Como pode ser observado na Figura 6, a solução de NH_2Cl com 40 ppm de Cu^{+2} apresentou uma curva semelhante à solução de NH_2Cl sem Cu^{+2} e com 4 ppm de Cu^{+2} , no entanto, apesar de ter a mesma concentração de NH_2Cl , o pico de absorbância dessa amostra é mais intenso do que as demais amostras, provavelmente devido a uma interação com os íons Cu^{+2} . O espectro da amostra com 40 ppm de Cu^{+2} também mostrou uma forte absorção na região entre 260 e 340 nm, sugerindo uma reação na direção oposta da formação de NH_2Cl , com regeneração de hipoclorito, que posteriormente reage com o íon Cu^{+2} formando o precipitado de $\text{Cu}(\text{OCl})_2$, conforme Figura 5B.

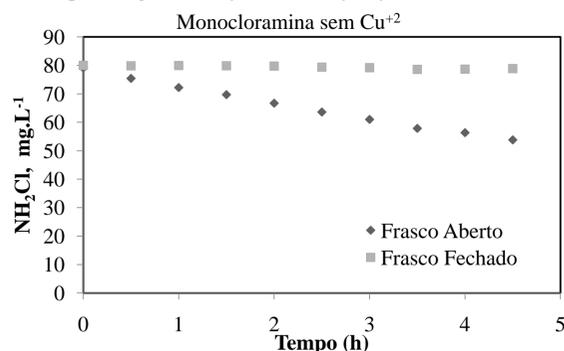


Fig. 2: Concentração de NH_2Cl versus tempo na solução sem Cu^{+2} .

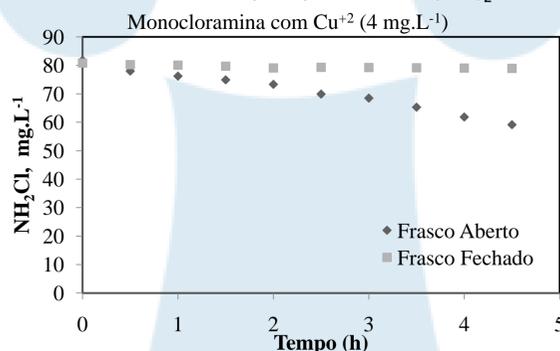


Fig. 3: Concentração de NH_2Cl versus tempo na solução com 4 ppm de Cu^{+2} .

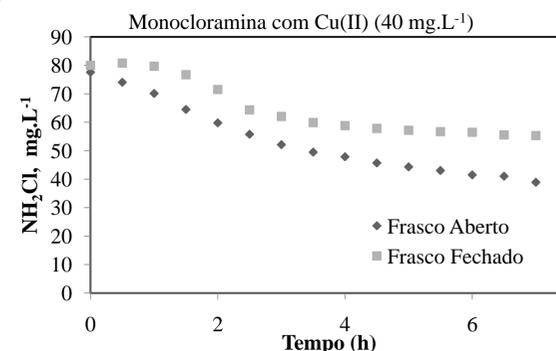


Fig. 4: Concentração de NH_2Cl versus tempo na solução com 40 ppm de Cu^{+2} .

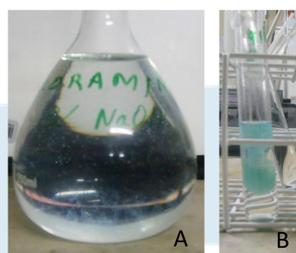


Fig. 5: A) Precipitado azul na solução com 40ppm de cobre; B) solução concentrada de hipoclorito de cobre.

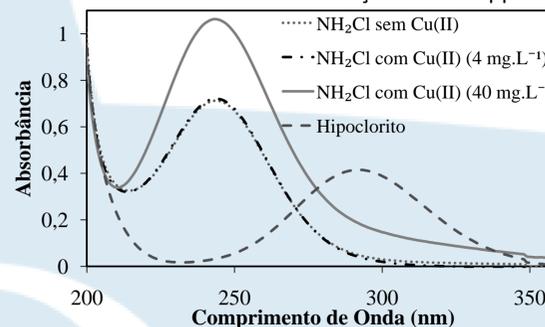


Fig. 6: Espectro de absorção do hipoclorito, NH_2Cl sem Cu^{+2} e com 4 e 40 ppm.

Conclusões

Este estudo mostrou que a evaporação de monocloraminas acontece e que a variação de concentração devido à evaporação é considerável. Mantendo as condições favoráveis para formação de NH_2Cl , como $\text{pH} > 8$ e excesso de NH_4Cl , e preservando as soluções em frascos fechados, as soluções são estáveis para períodos longos. Também foi demonstrado que, em condições favoráveis para a formação NH_2Cl e baixas concentrações de Cu^{+2} , a diminuição de concentração de NH_2Cl acontece principalmente devido a evaporação. Para altas concentrações de Cu^{+2} , a diminuição na concentração NH_2Cl foi mais pronunciada, pois, além da evaporação, a precipitação dos íons cobre também ocorreu. A hipótese de degradação de NH_2Cl , nas condições testadas neste trabalho, se houve, foi de menor importância.

CONTATOS

e-mails: mauriciotsilva@yahoo.com.br, kipper@enq.ufrgs.br
PHONE: 051 3308-3638



AGRADECIMENTOS

