



INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CLORETO NA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NITROGÊNIO AMONIAICAL.

BRIGIDO, C.R.¹, LEMOS, F.A.¹, SANTOS, I.D.², DUTRA, A.J.B.¹

¹Universidade Federal Do Rio de Janeiro (UFRJ), Departamento de Engenharia de Materiais, Laboratório de Eletroquímica aplicada. e-mail: carolinersbrigido@gmail.com

²Instituto Tecnológico Vale (ITV), Mineração. e-mail: iranildes.santos@itv.org

RESUMO

No presente trabalho buscou-se analisar a influência da adição de um eletrólito (NaCl) na degradação do nitrogênio amoniacal (N-NH₃). O método utilizado para a remoção de nitrogênio amoniacal foi a eletrooxidação em célula eletroquímica de fluxo contínuo. Além disso, buscou-se avaliar a influência da razão entre as áreas catódica e anódica na formação de nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). O efluente utilizado foi gerado nas atividades de manuseio de fertilizantes do Porto de Tubarão. Este efluente é rico em cloreto de potássio (KCl), MAP (monoamônio fosfatado), DAP (diamônico fosfatado) e uréia (CH₄N₂O), desta forma precisa ser tratado e enquadrado dentro das especificações exigidas pela legislação para posterior descarte. Os resultados encontrados indicam que efluentes com concentração de 1g.L⁻¹ de N-NH₃ pode ser tratado por eletrooxidação e alcançar uma remoção de 90% em 6h, com densidade de corrente de 20mA.cm⁻². No entanto, o aumento da concentração de íons cloreto de 0,12 para 1,2 g.L⁻¹, pela adição de NaCl ao efluente, possibilitou a remoção de 97% do N-NH₃ em apenas 1h.

PALAVRAS-CHAVE: Fertilizantes, Nitrogênio amoniacal, Eletrooxidação.

ABSTRACT

In this work the authors aimed to analyze the influence of electrolyte addition of (NaCl) on the degradation of ammoniacal nitrogen (N-NH₃). The method used for the removal of ammoniacal nitrogen was the electrooxidation in a continuous flow electrochemical cell. In addition, we aimed to evaluate the cathodic and anodic areas ratios on the formation of nitrite (NO₂⁻) and nitrate (NO₃⁻). The effluent used was generated in the fertilizer handling activities of the Port of Tubarão. This effluent is rich in potassium chloride (KCl), MAP (phosphate monoammonium), DAP (phosphate diammonium) and urea (CH₄N₂O), thus needs to be treated and in framed within the specifications required by the legislation for subsequent disposal. The results obtained indicate that 1g.L⁻¹ of N-NH₃ can be treated by electrooxidation and reach a reduction of 90% in 6h with a current density of 20mA.cm⁻². However, the increase in the concentration of chloride ions from 0,12 to 1,2 g.L⁻¹, by the addition of NaCl to the effluent allowed the removal of 97% of the N-NH₃ in just 1h.

KEYWORDS: Fertilizers, Ammoniacal Nitrogen, Electrooxidation.

1. INTRODUÇÃO

Nas operações de embarque e desembarque de fertilizantes em pátios portuários, ocorrem perdas de produtos que em contato com a água da chuva geram águas de drenagem. Esse efluente é armazenado em tanques para posterior tratamento, seu volume de geração depende do fluxo de descarga do porto e da sazonalidade das chuvas regionais. Na água de drenagem podem conter cloreto de potássio (KCl), uréia ((NH₂)₂CO), hidrogenofosfato de amônio (MAP), di-hidrogenofosfato de amônio (DAP) e, decorrente da dissociação destes compostos, o nitrogênio amoniacal.

O termo nitrogênio amoniacal (N-NH₃/N-NH₄⁺) se refere a soma do íon amônio (NH₄⁺) e da amônia (NH₃), sendo que as concentrações desses compostos tendem a variar conforme as condições do meio. Na

Figura 1 é apresentada a distribuição das concentrações do íon amônio e da amônia em função do valor do pH. Em pH 9,25 a disponibilidade é de 50% de cada espécie, em meios alcalinos a espécie predominante é a amônia livre (NH₃), forma mais tóxica, enquanto em efluentes ácidos o íon amônio (NH₄⁺) é a espécie predominante.

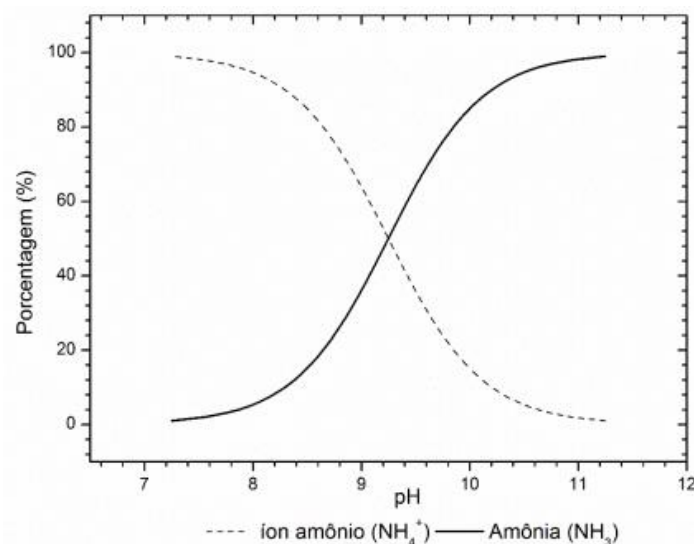
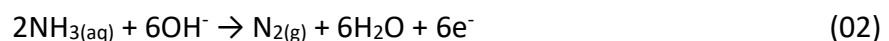
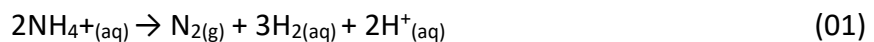


Figura 1. Diagrama de distribuição da NH₃ em função do pH, K_b= 1,77x10⁻⁵, 25 °C. Fonte: Autor.

Os efluentes contendo nitrogênio amoniacal podem ser tratados empregando processos oxidativos gerando nitrogênio (Equações 1 e 2), como observado por Candido *et al.*, (2013). Na Resolução CONAMA N°430, estabelece que a concentração de nitrogênio amoniacal em efluentes para descarte, em águas naturais, não deve exceder 20 mg.L⁻¹.



Na Figura 2 está representado o diagrama Eh x pH para o sistema nitrogênio-água a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Pode ser visto que a formação do íon nitrato ocorre

em valores elevados de potencial em todos os valores de pH. Cabe salientar que no efluente ocorrem outras reações paralelas, como a oxidação de Cl^- a $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ e da matéria orgânica (TOC).

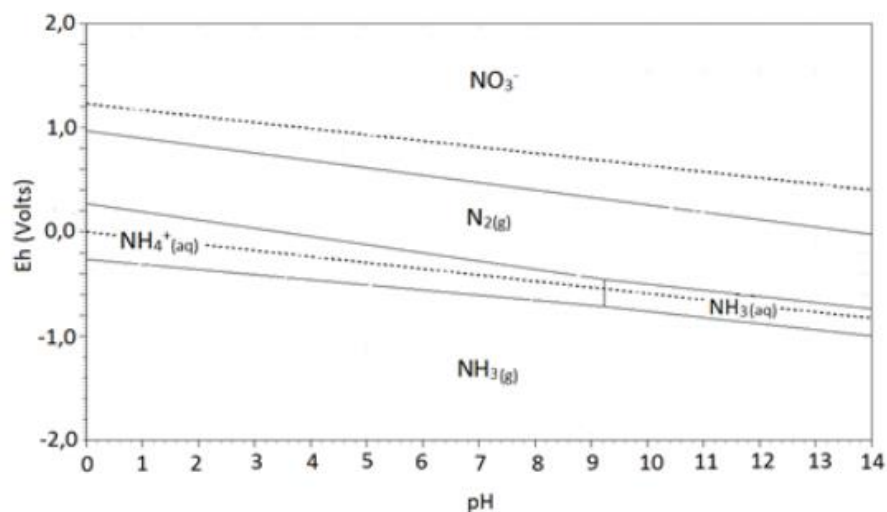
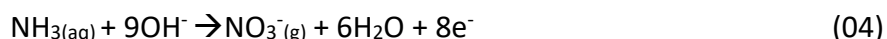
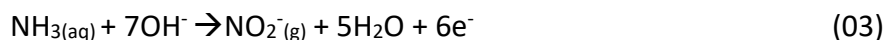
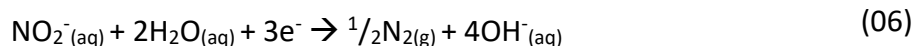
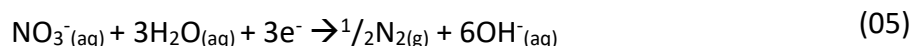


Figura 2. Diagrama Eh-pH do sistema nitrogênio-água, 1atm, 1 mol.L⁻¹ a 25 °C. Fonte: Software HSC Chemistry 9.0.

A geração dos íons nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) a partir da amônia, foi relatada por Bunce (2011) e podem ser vistas nas Equações 3 e 4, sendo que essas reações são favorecidas em meios alcalinos.



Os efeitos deletérios dos íons NO_2^- e NO_3^- podem ser atenuados pela redução catódica, caso parâmetros como pH, densidade de corrente e concentrações desses íons sejam ajustados para condições adequadas (BUNCE, 2011).



Em trabalhos utilizando membranas catiônicas (Nafion-424) foram encontrados resultados satisfatórios para a remoção de nitrogênio amoniacal transformando-o em nitrogênio gasoso, como estudado por Kim, *et. al.* (2015) que alcançou uma remoção acima de 80%.

Vale salientar que alguns efluentes amoniacais contém íons cloreto. Quando o nitrogênio amoniacal está em uma solução contendo íons cloreto, pode ocorrer formação de agentes oxidantes, que auxiliam na degradação do poluente. A Figura 3 mostra o diagrama de especiação do sistema cloro-água em função do pH. Em pH próximo 9,0 a espécie predominante é o íon hipoclorito (ClO^-) que promove a oxidação indireta de nitrogênio amoniacal, conforme descrito nas Equações (7) e (8) (CANDIDO *et al.*, 2013).

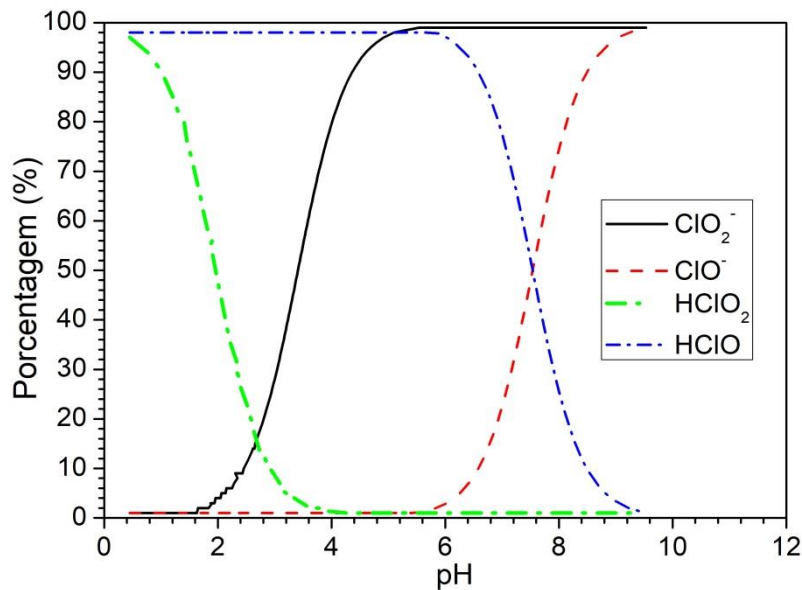
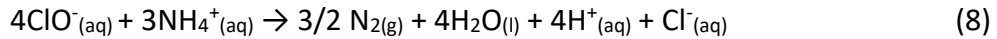
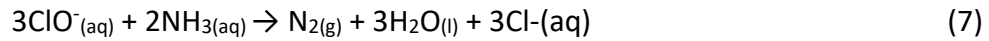


Figura 3: Distribuição da concentração de $\text{Cl}_2_{(\text{g})}$ ($K_a = 3,9 \times 10^{-4}$), HClO ($K_a = 2,9 \times 10^{-8}$), HClO_2 ($K_a = 2,9 \times 10^{-8}$), ClO_2^- e ClO^- em função do pH. Fonte: Autor.

Na eletrólise visando à degradação de nitrogênio amoniacal, o pH é reduzido no decorrer do processo devido à formação de íons hidrônios (DÍAZ *et al.*, 2011; GENDEL e LAHAV, 2012; KAPALKA *et al.*, 2010).

2. MATERIAL E MÉTODOS

A amostra do efluente utilizada para o desenvolvimento deste trabalho proveio do Terminal de Produtos Diversos (TPD) do Porto. Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

A cuba eletrolítica foi confeccionada em acrílico com capacidade de 624 cm³, o reservatório aonde foi estocado o efluente possuía capacidade de 396 cm³ (Figura 5). A circulação do eletrólito em fluxo contínuo foi realizada por bomba peristáltica marca *Masterflex L/S* modelo 77800-62. Todos os ensaios foram realizados a uma vazão de 61 mL.min⁻¹. O volume de amostra empregado em cada ensaio foi de 650 mL.

Nos ensaios de eletro-oxidação foram utilizadas telas de Ti/RuO₂. Todos os ensaios foram realizados com catodos e anodos em telas com distância entre eles de 0,5 mm e densidade de corrente aplicada foi 20 mA.cm⁻². No primeiro ensaio as áreas anódicas e catódicas foram mantidas iguais, 46,2 cm². No segundo ensaio, a área catódica foi reduzida 50% (23,1 cm²). No terceiro ensaio, a área catódica foi mantida com 46,2 cm², enquanto, a área anódica foi reduzida 50%. Entre cada teste os eletrodos foram limpos por eletrólise com a solução de 1 mol.L⁻¹ de NaSO₄, para o borbulhamento de hidrogênio e oxigênio nas superfícies catódica e anódica, respectivamente.

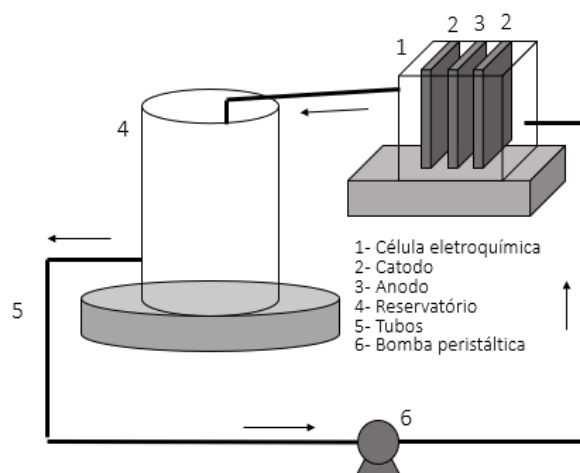


Figura 4. Ilustração do sistema da eletrooxidação com a cuba eletrolítica, o reservatório e a bomba peristáltica.

As análises utilizadas para a caracterização físico-química deste efluente contou com as determinações das concentrações de cloreto, nitrito, nitrato e nitrogênio amoniacal. Para a quantificação de cloreto foi aplicado o método descrito no *Standard methods* (1998), utilizando solução de nitrato de prata $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ (AgNO_3) como titulante e, 1 mL de cromato de potássio a 5% (K_2CrO_4) como indicador e 50 mL da amostra.

A concentração de nitrito foi determinada usando fotômetro de modelo *HANNA HI 96708 nitrite high range* e, reagente HI 93708-0[®]. As concentrações de nitrato foram determinadas usando fotômetro de bancada modelo *HI 83214* usando, reagente de nitrato HI 93766-0[®] e 10 mL da amostra.

Para a determinação da concentração de nitrogênio amoniacal, soluções com diferentes concentrações de cloreto de amônio foram obtidas para a construção da curva de calibração usando eletrodo íon seletivo (Órion 9512HPBNWP) após ajuste de pH entre 11 e 12. O controle do pH foi realizado cada 10 min empregando um medidor de pH *Quimis* modelo Q-400MT e ajuste manual com solução de NaOH.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A remoção do N-NH_3 em função do tempo é apresentada na Figura 5. No ensaio de eletro-oxidação sem adição complementar de NaCl foi verificado que até 70 min a degradação de nitrogênio amoniacal se manteve constante, próximo a 4,0%. Praticamente não houve alteração da concentração de nitrogênio amoniacal, a partir deste ponto até 80 min. A degradação ocorreu de forma exponencial, com o aumento de remoção de 10% para aproximadamente 70% após 120 min de eletrólise, com consumo energético de $40,6 \text{ kWh.m}^{-3}$. Este comportamento pode estar associado ao início da oxidação de nitrogênio amoniacal no seio da solução pela formação de agentes oxidantes, tais como $\text{Cl}_{2(g)}$ e HClO . Esse processo é conhecido como eletrooxidação indireta.

No intervalo de 120 a 240 min a remoção de nitrogênio amoniacal aumentou abruptamente de 6% para 88%. A partir desse ponto a degradação não aumentou significativamente. Pôde-se concluir que, a elevação da degradação está ligada não somente a oxidação direta na superfície do eletrodo, mas também a formação de agentes oxidantes

que auxiliam na remoção da amônia e do íon amônio. Pode ser observado na curva de degradação de nitrogênio amoniacal aonde a concentração do íon cloreto foi elevada de $0,12 \text{ g.L}^{-1}$ para $1,12 \text{ g.L}^{-1}$ que a remoção de nitrogênio amoniacal ocorreu logo nos primeiros minutos de eletrólise, sendo que em apenas 30 min, 60% do nitrogênio amoniacal já tinha sido removido, e em 70 min praticamente 98% do $\text{N-NH}_3/\text{N-NH}_4$ foi degradado, com consumo energético específico de $40,21 \text{ kWh.m}^{-3}$. O cloreto além de agir como eletrólito suporte, que elevada a condutividade do meio, contribui para a formação de agentes oxidantes que favorecem o processo de oxidação indireta.

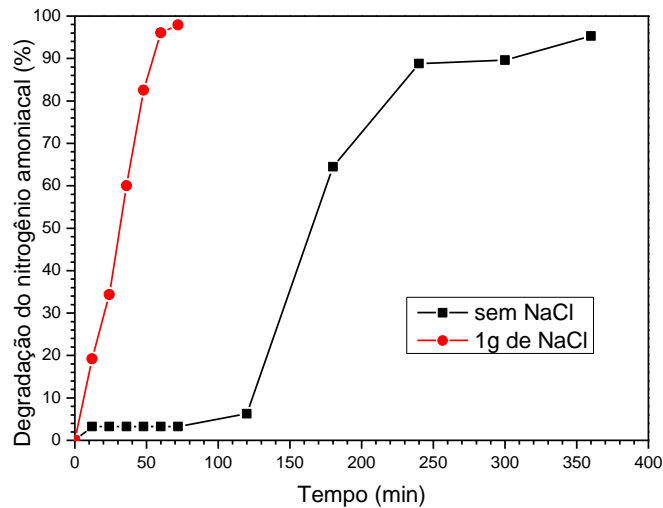


Figura 5. Degradação do nitrogênio amoniacal em função do tempo de eletrólise. Área anódica e catódica: $46,2 \text{ cm}^2$, temperatura: 25°C , vazão: 61 mL.min^{-1} , densidade de corrente: 20 mA.cm^{-2} .

A Figura 6 mostra a variação do pH ao longo do proceso de eletro-oxidação.

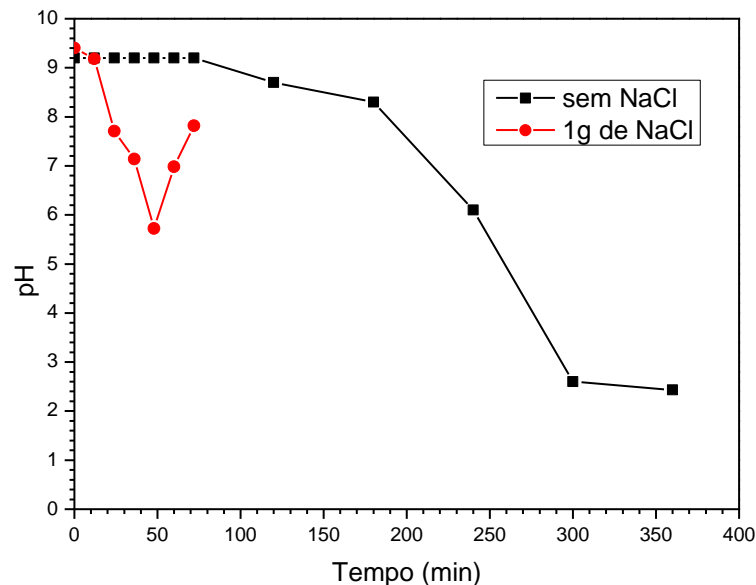


Figura 6. Comportamento do pH em função do tempo. Área anódica e catódica: $46,2 \text{ cm}^2$, temperatura: 25°C , vazão: 61 mL.min^{-1} , densidade de corrente: 20 mA.cm^{-2} .

No efluente ao qual não foi adicionado NaCl complementar o pH caiu continuamente a partir de 70 min, momento em que ocorreu a elevação da degradação do nitrogênio amoniacal ocorreu mais rapidamente. Ao final de 360 min o efluente final apresentou pH 2,0, o que exigiria ajustes com agentes neutralizantes para realizar o descarte. Por outro lado, no experimento aonde a concentração de cloreto foi elavada para 1,12 g/L o pH caiu até 5,5 nos 50 primeiros min. A partir deste ponto, o pH voltou a subir e chegou ao final do experimento, 80 min, em pH 8,0.

Na Tabela 1 estão descritos os resultados de testes aonde foram empregadas diferentes razões de áreas anódica/catódica. Em todos os ensaios foram observados elevados valores de degradação de nitrogênio amoniacal. Contudo, as alterações na razão das áreas catódica e anódica promoveram maior geração de íon nitrato.

Tabela 1. Degradação de nitrogênio amoniacal empregando diferentes razões de áreas anódicas/catódicas

Parâmetros	Razão de áreas anódica/catódica					
	(1:1)		(1:2)		(2:1)	
	inicial	final	inicial	Final	Inicial	final
$E_{(ano)}$ (V)	6,3	5,9	7,1	7,2	6,3	7,5
$E_{(cat)}$ (V)	1,6	1,22	1,2	1,7	1,6	0,9
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	909,0	19,8	909,0	8,4	909,0	3,1
Degradação (%)	-	97,8	-	100,0	-	99,3
NO ₂ ⁻ (mg.L ⁻¹)	6,1	3,0	6,1	0,0	6,1	20,0
NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	6,3	124,0	6,3	682,0	6,3	802,0
Conversão para NO ₂ ⁻ / NO ₃ ⁻ (%)	-	13,9	-	75,0	-	94,0
pH	9,4	7,8	9,4	7,8	9,4	8,0

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que o processo de eletro-oxidação de efluente, contendo 0,9 g.L⁻¹ foi efetivo. Contudo, a geração de nitrato foi elevada em todos ensaios o que indica a necessidade de realização de estudos complementares.

A adição de cloreto ao efluente, mostrou-se efetiva com redução acentuada no tempo de reação além do pH do meio ao final da reação permanecer dentro de valores estabelecidos pelos padrões para lançamento em corpos receptores.

A variação da relação entre as áreas anódicas/catódicas para valores diferentes de 1,0 levou a valores de degradação de nitrogênio amoniacal levemente superiores, mas com geração maior de nitrato.

5. AGRADECIMENTOS

A Vale/S.A., Porto de Tubarão, pelo envio das amostras.

6. REFERÊNCIAS

Bunce NJ, Bejan D. Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia. *Electrochimica Acta* 2011; 56(1); 8085–8093.

CANDIDO, Laisa. Electrochemical Treatment of Oil Refinery Wastewater for NH₃-N and COD Removal. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 14, 2013.

Díaz V, Ibáñez R, Gómez P. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. *Water Research* 2011; 45(1); 125–134.

Gendel Y, Lahav O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta* 2012; 63(1); 209–219.

Kapałka A, Katsaounis A, Michels NL. Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtO_x-IrO₂. *Electrochemistry Communications* 2010; 12(1); 1203–1205.

Kim KW, Kim YJ, Kim IT. The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode. *Electrochimica Acta* 2005; 50(1); 4356–4364.