



ELETRO-OXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO AMONÍACAL NA PRESENÇA DE CLORETO

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro
Setembro de 2017

ELETRO-OXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO AMONÍACAL NA
PRESENÇA DE CLORETO

Caroline Rodrigues dos Santos Brígido

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc

D^{ra} Iranildes Daniel dos Santos, D. Sc

Prof^a. Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti, D. Sc

Prof. Júlio Carlos Afonso, D. Sc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2017

Brigido, Caroline Rodrigues dos Santos

Eletro-oxidação de efluente contendo nitrogênio amoniacal na presença de cloreto/ Caroline Rodrigues dos Santos Brigido. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XI, 48 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 43-48.

1. Poluentes. 2. Degradação. 3. Eletroquímica. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

É com imensa felicidade que agradeço a Deus por mais essa conquista acadêmica, a Ele todo louvor.

Aos meus familiares no estado do Pará que me apoiaram em tempos difíceis. Em especial a minha mãe Maria Rodrigues, uma mulher excepcional, ao meu pai Francisco Brígido por me ensinar a ser mais forte, e ao meu irmão Gabriel Brígido, que me ensina a cada dia a lutar pela vida.

Aos meus orientadores Achilles Bourdout e Iranildes Santos, pela oportunidade, paciência e ensinamentos durante esses dois anos.

Aos amigos que me acolheram no Rio de Janeiro e me incentivaram nessa jornada da vida. Em especial a Edson Nascimento, Maria Aparecida Nascimento, Marta Batista, Adriana Falcão e Bruna D'Alincourt.

A todos os meus amigos do Rio de Janeiro e da sala de pós-graduação da METALMAT, que se tornaram a minha família carioca, em especial a Tatiane Campos, Emanuel Seixas, Raphael Olegário, Pedro Ribeiro, Marceli Conceição e Karen Olinto.

A todos os meus amigos do Laboratório de Eletroquímica Aplicada que me ajudaram na conclusão do mestrado, em especial ao meu grande amigo Valter Alves.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ELETRO-OXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO
AMONIACAL NA PRESENÇA DE CLORETO

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

Setembro/2017

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

No embarque e desembarque de fertilizantes nos portos brasileiros ocorre derramamento deste material. A mistura de resíduos de fertilizantes, caídos no píer, com a água da chuva ou de lavagem, gera um efluente de drenagem rico em nitrogênio amoniacal e cloreto. Uma amostra deste efluente proveniente do porto de Tubarão, localizado em Vitória/ES, foi utilizada para a execução deste trabalho. O objetivo principal foi remover o nitrogênio amoniacal presente na amostra. Neste trabalho foram testadas duas células eletroquímicas com e sem membrana catiônica Nafion-424. Na célula (1) o anodo foi de $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$. Na célula (2), sem membrana, o anodo utilizado foi de Ti/RuO_2 . Em ambas a remoção de nitrogênio amoniacal foi superior a 90% e a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi de 80%. Isso indica que o tratamento eletroquímico se mostrou eficiente para a redução da concentração de poluentes inorgânicos e orgânicos presentes na amostra. Dos eletrodos utilizados o Ti/RuO_2 apresentou maior resistência à corrosão no ambiente estudado. A membrana catiônica, apesar de evitar a reversibilidade das reações, apresentou sinais de degradação no final do processo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ELECTROOXIDATION OF EFFLUENT CONTAINING AMMONIACAL NITROGEN IN
THE PRESENCE OF CHLORIDE

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

September/2017

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Department: Metallurgy and Materials Engineering

The spillage during shipment and disembarkation of fertilizers in Brazilian ports leads to a mixture of fertilizers residues on the pier pavement which are washed by the rain generating a drainage effluent rich in ammoniacal nitrogen and chloride. A sample from the port of Tubarão, Vitória / ES, was used for the tests. The main objective was recovering ammoniacal nitrogen of the sample. In this work two electrolytic cells, with and without Nafion-424 cationic membrane, were tested. In cell (1) was used Ti/Ta₂O₅-IrO₂ anode was used. For cell (2), without cationic membrane, the a Ti/RuO₂ anode was used. The removal of ammoniacal nitrogen was higher than 90% and the Chemical Oxygen Demand (COD) higher than 80%, for both sells. These results indicated that tratament is efficient to reduce the concentration of inorganic and organic pollutants presents in the sample. The Ti/RuO₂ anode presented better corrosion resistance for saline and acidic environment of the experiment. The cationic membrane, although avoiding the reversibility of the reactions, presented degradation evidences at end of process.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVO GERAL.....	2
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	FERTILIZANTES	3
2.2	NITROGÊNIO AMONÍACAL	4
2.3	TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	6
2.3.1	Processo de eletro-oxidação	7
2.4	PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA ELETRO-OXIDAÇÃO.....	12
2.4.1	Influência da densidade de corrente	12
2.4.2	Influência do pH	14
2.4.3	Influência da presença do íon cloreto	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
3.1.1	Análises químicas.....	19
3.1.2	Análises eletroquímicas	20
3.1.3	Teste de eletro-oxidação em célula eletroquímica	21
3.1.4	Determinação da eficiência de corrente e consumo de energia.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS	23
4.2	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS	23
4.3	INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE	26
4.4	COMPORTAMENTO DO pH.....	27
4.5	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)	30
4.6	ANÁLISES POR MEV/EDS E DR-X.....	32
4.6.1	Produto sólido recuperado	32
4.6.2	Análise dos eletrodos.....	34
4.6.3	Análise da membrana catiônica.....	39
4.7	CONSUMO ENERGÉTICO	40

5 CONCLUSÕES.....	41
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da concentração de NH_3 e NH_4^+ em função do pH, $K_b = 1,774 \times 10^{-5}$. Autora.....	4
Figura 2: Diagrama Eh-pH do sistema nitrogênio-água a 25°C, pressão de 1 atm e concentração das espécies iônicas de 1 mol.L^{-1} ; linhas pontilhadas identificam os limites de estabilidade da água a 25°C. Autora.....	5
Figura 3: Fluxograma dos tratamentos aplicados em efluentes industriais, com ênfase no tratamento eletroquímico, adaptado de Freire <i>et al.</i> (2008).....	6
Figura 4: Rotas de degradação de poluentes utilizando a oxidação eletroquímica (adaptado de Pelinson, 2013).....	8
Figura 5: Formação de cloro e degradação do nitrogênio amoniacal, adaptado de Kapalka <i>et al.</i> (2010).....	10
Figura 6: Distribuição da concentração de Cl_2 ($K_a = 3,9 \times 10^{-4}$), HClO ($K_a = 2,9 \times 10^{-8}$), HClO_2 ($K_a = 1,1 \times 10^{-2}$), ClO_2^- e ClO^- em função do pH. Autora.	11
Figura 7: Influência da densidade de corrente na degradação de nitrogênio amoniacal em função do tempo. Concentração inicial de N-NH_4^+ igual a 8 mg.L^{-1} . Adaptado de Díaz <i>et al.</i> (2011).	12
Figura 8: Decaimento da concentração do íon amônio em efluente de água produzida, em função do tempo de eletrólise, para diferentes densidades de corrente. Adaptado de Lima <i>et al.</i> (2009).....	13
Figura 9: Influência da razão de cloro e nitrogênio (Cl_2/N) na remoção de nitrogênio-amoniacal para diferentes densidades de corrente. Adaptado de Lahav <i>et al.</i> (2015)..	13
Figura 10: Influência do pH na remoção de amônia, em temperatura de 30 °C; densidade de corrente: 15 mA.cm^{-2} ; ajustamento do pH utilizando H_2SO_4 e NaOH . Adaptado de YAO <i>et al.</i> , (2016).	14
Figura 11: Influência do pH na remoção de amônia nas células eletroquímicas com e sem membrana; densidade de corrente de 80 mA.cm^{-2} ; 90 minutos e eletrólise; anodo de Ti/IrO_2 . Adaptado de Kim <i>et al.</i> (2006).	15
Figura 12: Variação do pH com o tempo para diferentes densidades de corrente, adaptado de LIMA <i>et al.</i> (2009).....	16
Figura 13: Cloro combinado e as concentrações de nitrogênio dissolvidos no decurso de cloração de <i>breakpoint</i> e eletro-oxidação indireta de amônia (adaptado de Gendel e Lahav, 2012).....	17
Figura 14: Influência da densidade de corrente na concentração de cloro livre ao longo do tempo. Adaptado de Díaz <i>et al.</i> (2011).....	18

Figura 15: Esquema da célula eletrolíticas com membrana e sem membrana (sem o item (2)) para eletro-oxidação do nitrogênio amoniacal.	22
Figura 16: (a) Voltamograma cíclico do anodo de Ti/RuO ₂ de 10 mL da amostra em 190 mL de NaCl 1 mol.L ⁻¹ ; área anódica 2 cm ² ; velocidade de varredura 20 mV.s ⁻¹ ; temperatura 25 °C; (b) Voltamograma cíclico do anodo de Ti/RuO ₂ em solução de 200 mL de NaCl 1 mol.L ⁻¹ ; área anódica 2 cm ² , v= 20 mV.s ⁻¹ ; temperatura 25 °C.....	24
Figura 17: Voltamograma cíclico do anodo de Ti/RuO ₂ , em solução de 200 mL do efluente com 1°, 6° e 15° ciclos; v= 100 mV.s ⁻¹ ; área anódica 2 cm ² ; temperatura 25 °C.	25
Figura 18: a) Variação da remoção do nitrogênio amoniacal em função do tempo para diferentes densidades de correntes na célula (1) com área anódica de 87,84 cm ² e eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ ; N-NH ₃ inicial de 41.311,05 mg.L ⁻¹ . b) célula (2) com área anódica de 94,76 cm ² e eletrodo de Ti/RuO ₂ ; N-NH ₃ inicial de 42.586,57 mg.L ⁻¹	27
Figura 19: (a) Variação do pH em função do tempo para diferentes densidades de corrente. a) célula (1) com área anódica de 87,84 cm ² e eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ . b) célula (2) com área anódica de 94,76 cm ² e eletrodo de Ti/RuO ₂	28
Figura 20: Variação do comportamento do pH e do nitrogênio amoniacal em função do tempo de eletro-oxidação, usando a célula com membrana a uma densidade de corrente de 38 mA.cm ⁻² . Com área anódica de 87,84 cm ² , ajuste do pH de 8,5 para 5,0 após 2 h de eletrólise; agitação 280 rpm; potencial da célula 3,23 V; potencial do anódico 1,35 V; temperatura 25°C.	29
Figura 21: Variação do comportamento do pH e do nitrogênio amoniacal usando célula sem membrana em 34,8 mA.cm ⁻² . Com área anódica de 94,76 cm ² , ajuste de pH após 19h de eletrólise de 7 para 4; agitação 280 rpm; potencial da célula 3,23 V; potencial do anodo 1 V; pH _f 3; temperatura 25°C.	30
Figura 22: Remoção da DQO usando a célula (2) em função tempo a uma densidade de corrente de 38 mA.cm ⁻² ; área anódica de 87,84 cm ² ; anodo de Ti/RuO ₂ ; potencial da célula 3,23 V; potencial anódico 1,35 V; pH 9,2; temperatura 25 °C.	31
Figura 23: Amostras antes (A) e após (B) tratamento eletroquímico com 34,8 mA.cm ⁻² em temperatura de 25°C.....	32
Figura 24: a) Micrografia do produto sólido da eletro-oxidação com 38 mA.cm ⁻² após 7 h. b) EDS do ponto 1B. c) EDS do ponto 2B.	33
Figura 25: Difratoograma do produto sólido recuperado (B) a uma densidade de corrente de 38 mA.cm ⁻² , após 7 h de eletro-oxidação da amostra.....	34
Figura 26: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ . b) Micrografia do eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ antes dos testes eletroquímicos. c) Espectros	

de EDS do eletrodo no ponto 1. d) Espectros de EDS do eletrodo no ponto 2. e) Espectros de EDS do eletrodo no ponto 3.	35
Figura 27: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ . b) Micrografia do eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ após 40 h de eletro-oxidação a uma densidade de corrente de 38 mA.cm ⁻² c) Espectros de EDS do eletrodo no Ponto 1 d) Espectros de EDS do eletrodo no Ponto 2.	35
Figura 28: Difratoograma de raios x do eletrodo de Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ antes (A) e após teste eletroquímico (B).	36
Figura 29: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de Ti/RuO ₂ . b) Micrografia do eletrodo de Ti/RuO ₂ antes dos testes eletroquímicos com resolução de 500x. c) EDS do eletrodo de Ti/RuO ₂ no ponto 1, d) EDS do eletrodo de Ti/RuO ₂ no ponto 2. e) EDS do eletrodo de Ti/RuO ₂ no ponto 3.....	37
Figura 30: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de Ti/RuO ₂ . b) Micrografia do eletrodo de Ti/RuO ₂ após dos testes eletroquímicos. c) Espectro de EDS no ponto 1, d) Espectro de EDS no ponto 2. e) Espectro de EDS no ponto 3. f) Espectro de EDS no ponto 4.	38
Figura 31: A) Difratoogramas de raios do eletrodo de Ti/RuO ₂ antes (A) e após (BB) testes eletroquímicos.	39
Figura 32: a) Micrografias da membrana antes dos ensaios de eletro-oxidação usando a célula (1). b) Micrografia da membrana degradada após 40 h a uma densidade de corrente de 38 mA.cm ⁻²	39
Figura 33: Consumo energético em função do tempo de eletro-oxidação de nitrogênio amoniacal da amostra. A) célula (1) e B) célula (2).....	40
Figura 34: Eficiência média de corrente na eletro-oxidação obtida usando as células com membrana (a) e sem membrana (b) para a remoção de nitrogênio amoniacal da amostra.....	41

1 INTRODUÇÃO

Em área portuária, durante o embarque e desembarque de fertilizantes, pode ocorrer perda de produtos no pátio, que em contato com a água da chuva geram efluente de drenagem. Estes efluentes 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 (N-NH₃ / N-NH₄⁺).

Segundo a *International Fertilizer Association* (IFA), em 2014 foram consumidos no Brasil aproximadamente 14 milhões de toneladas de fertilizantes contendo nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Isso equivale a um aumento de 7% em comparação ao ano anterior, que atingiu 13 milhões de toneladas de fertilizantes NPK (IFA, 2016).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), órgão federal regulamentador do descarte de efluentes no Brasil, através da Resolução 430 em 13 de maio de 2011, estabelece que em águas salinas, o valor máximo permitido de nitrogênio amoniacal para descarte é 20 mg.L⁻¹ (CONAMA, 2011). No entanto efluentes de drenagem podem alcançar níveis acima de 3.000 mg.L⁻¹ de nitrogênio amoniacal.

A eletrocoagulação é um dos métodos utilizados para a remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes (AKYOL *et al.*, 2013; ELNENAY *et al.*, 2017). Neste processo, o precipitado proveniente da desestabilização das partículas coloidais presentes no efluente, em razão da oxidação do ânodo (alumínio ou ferro), libera íons ou espécies coagulantes que geram lodo no final do processo. Entretanto, este lodo contém poluentes que necessitam de custos adicionais para descarte seguro (MENESES *et al.*, 2012; STRATE, 2014).

Para evitar a formação de lodo, a eletro-oxidação vem sendo bastante investigada para tratamento de efluentes. Neste sistema ocorre oxidação na superfície do eletrodo e no seio da solução eletrolítica formando espécies com poder oxidante capaz de degradar poluentes (MAGRI, 2009). Além de oxigênio e hidrogênio, di-cloro (Cl₂) e ácido hipocloroso (HClO) podem ser formados quando o efluente contém íons cloreto (MUTHUVEL e BOTTE, 2009; BONNIN *et al.*, 2008). Utilizando a eletro-oxidação em vez da eletrocoagulação, a amônia pode ser degradada à N₂ sem a geração de lodo no final do processo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Adequar o efluente industrial, quanto a concentração de nitrogênio amoniacal, de acordo com legislação ambiental vigente (CONAMA, 2011), para descarte no mar por meio da eletro-oxidação usando eletrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e Ti/RuO_2 .

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Reduzir a concentração de N-NH_3 , para 20 mg.L^{-1} ;
- Investigar a influência do uso de membrana catiônica e das variáveis: tempo de retenção, densidade de corrente e pH na redução da concentração de nitrogênio amoniacal e DQO;
- Quantificar o consumo energético específico e a eficiência de corrente no processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERTILIZANTES

No porto de Tubarão localizado em Vitória/ES, os fertilizantes são carregados e descarregados no píer 4 dos Terminais de Produtos Diversos (TPD). As cargas chegam a granel e sua movimentação é feita por correias transportadoras até o armazém. Ele possui uma extensão de 230 m e capacidade para 80 mil toneladas. Não há disponível informações sobre a geração de efluente de drenagem no pátio do píer.

Os fertilizantes são nutrientes necessários para o desenvolvimento vegetal, e participam da formação de moléculas nas funções estruturais das plantas (DIAS, 2012). Os nutrientes essenciais, chamados de macronutrientes, são nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S). Quando estão deficientes ou em excesso (toxicidade no solo) as plantas sofrem anomalias no seu desenvolvimento, como a presença de cloroses (zonas claras) ou necroses (zonas escuras) no limbo das folhas (PINTO, 2003).

Dados da Associação Nacional para Divisão de Adubos (ANDA) mostram que de janeiro a agosto de 2016, as entregas de fertilizantes nitrogenados apresentaram aumento de 11,9%, atingindo 2.425 milhões de toneladas, em relação aos 2.166 milhões de toneladas ao mesmo período de 2015. Esse cenário foi atribuído ao aumento da demanda de milho, café e cana de açúcar (ANDA, 2016). Conforme Simplício (2015) os principais fertilizantes nitrogenados utilizados na agricultura são a uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), nitrato de sódio (NaNO_3), nitrato de potássio (KNO_3) e nitrato de amônio (NH_4NO_3).

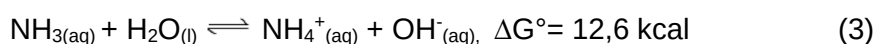
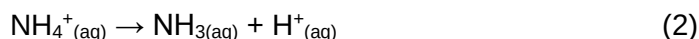
O Porto de Tubarão transporta, dentre vários produtos, cloreto de potássio, uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), que possui perda de nitrogênio amoniacal por volatilização, e hidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) cuja dissociação total produz amônia (NH_3) conjuntamente com ácido metafosfórico (HPO_3). Devido à movimentação destes produtos surge a formação de efluente contendo elevada concentração de nitrogênio amoniacal.

2.2 NITROGÊNIO AMONIAL

Fertilizantes nitrogenados são largamente aplicados na agricultura. Para sua produção, a amônia é uma das matérias primas mais importantes. O termo “nitrogênio amoniacal”, refere-se à soma da amônia livre ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$) e da amônia ionizada ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$).

Através da Equação (1), se tem que a constante de basicidade (K_b) da amônia a 25 °C é $1,774 \times 10^{-5}$, expressa por meio das concentrações de NH_3 e NH_4^+ em função do pH na solução. Na Equação (2) é possível verificar a formação da amônia livre (NH_3) por meio do íon amônio (NH_4^+), e na Equação (3), a amônia livre através do íon amônio.

$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] \quad (1)$$



Com base na Equação (1) foram plotadas curvas de concentração da amônia e do íon amônio em função do pH da solução, conforme mostra a Figura 1. Pode ser observado que próximo ao pH 9,25 existe presença de amônia livre e ionizada em concentrações iguais. Em pH 7 o íon amônio é predominante. Na faixa básica (> 9) existe maior concentração de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ na solução. Quando há aumento da temperatura, a amônia livre aquosa é volatilizada ocasionando poluição atmosférica.

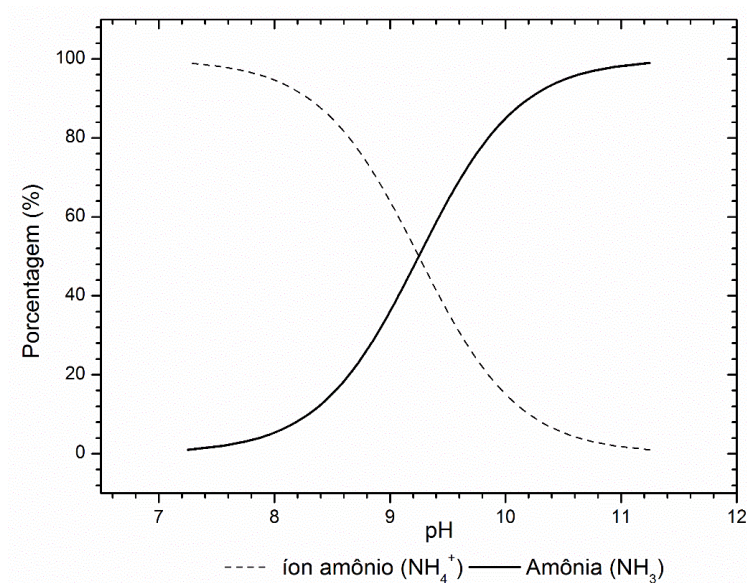


Figura 1: Distribuição da concentração de NH_3 e NH_4^+ em função do pH, $K_b = 1,774 \times 10^{-5}$. Autora.

A Figura 2 apresenta o diagrama Eh-pH com as regiões de estabilidade das principais espécies de nitrogênio. Observa-se que a oxidação das espécies NH_4^+ e NH_3 estão na faixa de potencial de -2 V a 0,3 V, a depender do pH, enquanto o nitrato na faixa de 1 V a 2 V (CERNA, 2008).

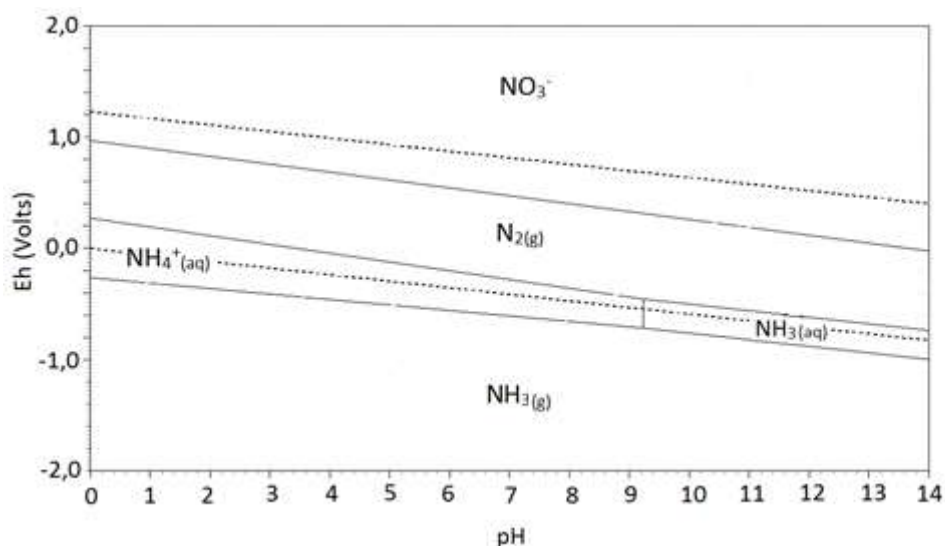


Figura 2: Diagrama Eh-pH do sistema nitrogênio-água a 25°C, pressão de 1 atm e concentração das espécies iônicas de 1 mol.L⁻¹; linhas pontilhadas identificam os limites de estabilidade da água a 25°C. Autora.

Os efluentes gerados a partir de fertilizantes podem poluir os ecossistemas aquáticos. De acordo com Sangeetha *et al.* (2011), os organismos presentes neste ambiente são os principais alvos de mortalidade das espécies aquáticas, devido à toxicidade do nitrogênio amoniacal causada por concentrações acima de 500 mg.L⁻¹. Conforme Barbieri *et al.* (2014), em águas marinhas as concentrações de nitrogênio amoniacal encontram-se na faixa de 9 nmol.L⁻¹ a 10 nmol.L⁻¹. Segundo Naval e Couto (2004), a amônia é um produto tóxico a zooplânctons e peixes, atuando como inibidora da fotossíntese das algas, visto sua capacidade de atravessar membranas biológicas e alterar o sistema fotossintético.

Em razão dos problemas ambientais ocasionados pela amônia no ambiente aquático, o CONAMA na Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011, limita em 20 mg.L⁻¹ N o padrão de lançamento de nitrogênio amoniacal em águas salinas no território nacional (CONAMA, 2011). Contudo, o Conselho Municipal de Defesa do Meio Ambiente (COMDEMA), órgão municipal de Vitória/ES, na resolução n° 02 do ano de 1991, delimita o lançamento de efluente com nitrogênio total em 5 mg.L⁻¹ (COMDEMA, 1991).

2.3 TECNOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES

Dentre os processos usados para tratamento de efluentes industriais, têm-se os processos biológicos, físicos, químicos e eletroquímicos. Cada um possui desmembramentos conforme a quantidade e o tipo de composto a ser tratado, ou podem ser operados de forma associada a fim de se obter melhor desempenho. A Figura 3 apresenta um fluxograma de alguns dos processos para o tratamento de efluentes, com destaque ao tratamento eletroquímico utilizado neste trabalho.

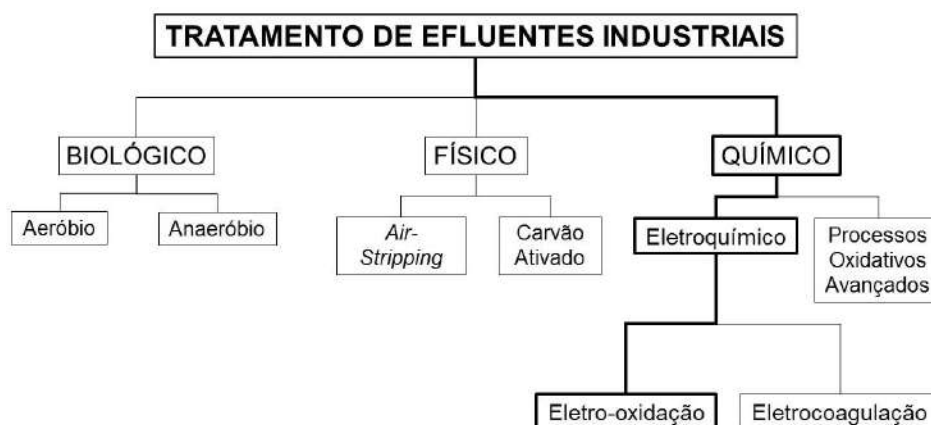


Figura 3: Fluxograma dos tratamentos aplicados em efluentes industriais, com ênfase no tratamento eletroquímico, adaptado de Freire *et al.* (2008).

Os processos biológicos são utilizados para o tratamento de diferentes tipos de efluentes através do uso de algas, protozoários e bactérias. Entretanto, para serem eficientes precisam ter um controle rigoroso de temperatura, pH, oxigênio dissolvido e DBO (DEZOTTI, 2008; PASKULIAKOVA *et al.*, 2016; PONTES, 2003). Os processos biológicos, aeróbios e anaeróbios, podem ser aplicados conjuntamente com outros tipos de tratamento para se obter maiores remoções de poluentes (BEN-ASHER e LAHAV, 2016; SCHEEREN *et al.*, 2011).

Os processos físicos são usuais quando se deseja realizar a separação sólido/líquido sem que ocorra degradação de poluentes (ANDRES JUNIOR, 2015), ou a transferência dos compostos voláteis, por injeção de ar, do meio líquido para o meio gasoso (MOURA, 2008). O uso de carvão ativado é um dos métodos mais empregados devido ao carvão ser um sólido adsorvente com grande capacidade de sorver íons e compostos orgânicos, sendo indicado para a remoção de poluentes em soluções aquosas (KEHL, 2015).

O *Air-stripping* consiste na injeção de ar no efluente/solução para realizar a volatilização de compostos da fase líquida para gasosa. No caso do nitrogênio amoniacal, é obtida maior concentração de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ com a alcalinização do efluente/solução, conforme apresentada na Figura 1, e posteriormente o tratamento transfere a amônia não ionizada da fase líquida para a gasosa, com a injeção forçada de ar (MOURA, 2008).

Os processos químicos, por sua vez, como o Fenton, Foto-Fenton e eletrocoagulação, são bastante utilizados para a remoção de poluentes orgânicos de efluentes industriais. Além da remoção de poluentes orgânicos, assim como de amônia (DANTAS *et al.*, 2003; AKYOL *et al.*, 2013), em alguns casos busca-se a produção de energia hidrogeniônica em efluentes industriais (BONNIN *et al.*, 2008). O tratamento eletroquímico tem como vantagens a facilidade de operação e automação, a ausência da adição de reagentes, pois há formação de espécies oxidantes na solução eletrolítica durante o processo, porém, com a desvantagem da possível formação compostos organoclorados.

2.3.1 Processo de eletro-oxidação

Para que um tratamento eletroquímico seja eficiente, a escolha do material anódico é fundamental, posto que, alta resistência à corrosão, estabilidade física e química acima de sobrepotenciais positivos, são necessários. Os materiais comumente utilizados em processos eletro-oxidativos são: platina, grafite, carbono, chumbo, titânio dopado com platina e outros anodos dimensionalmente estáveis (DSA), estes últimos são produzidos sobre base metalizada, como o titânio, na qual óxido de rutênio ou outros materiais similares (irídio, estanho, tântalo) são depositados (ALVEZ, 2010).

O titânio revestido com dióxido de rutênio (Ti/RuO_2) e o titânio revestido com tântalo e irídio $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ são produzidos comercialmente facilitando a construção de células eletroquímicas de grande porte. Eles integram os eletrodos dimensionalmente estáveis, considerados ativos, devido a sua forte interação da hidroxila (OH^-) com a superfície do eletrodo. Para Santos *et al.* (2011) o depósito de óxido de rutênio apresenta boa condutividade, resistência à corrosão, barreira contra a difusão de oxigênio e grande estabilidade para a geração de oxigênio e cloro.

O mecanismo de degradação eletroquímica de poluentes orgânicos e inorgânicos decorre por via direta e indireta. Por via direta a oxidação ocorre na superfície do anodo, conforme a Figura 4a. No mecanismo indireto, apresentada na Figura 4b, a oxidação dos poluentes ocorre devido a formação de agentes oxidantes (mediadores) durante o

processo, tais como íon hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO) e dicloro (Cl_2), que atuam na oxidação dos poluentes.

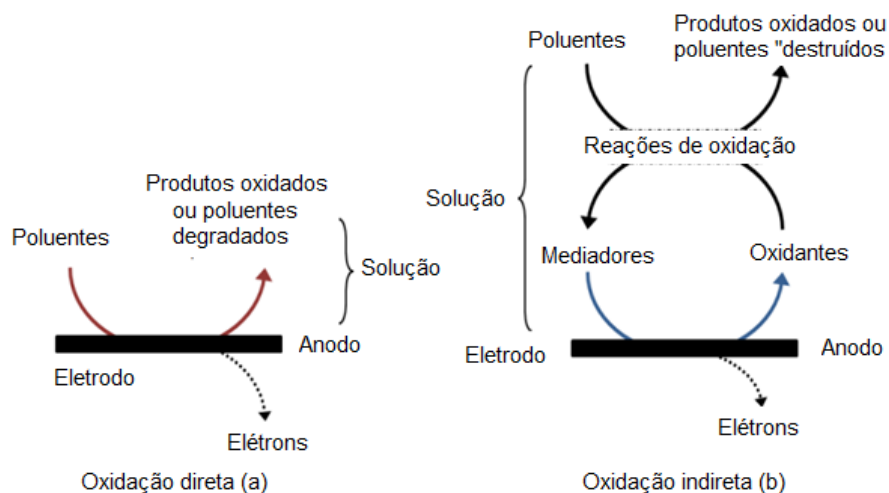
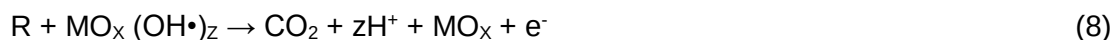


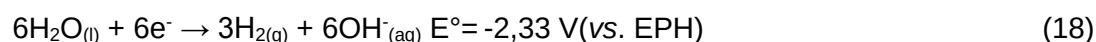
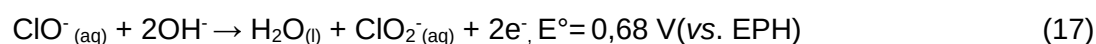
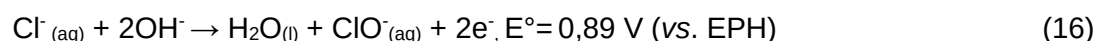
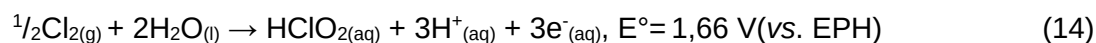
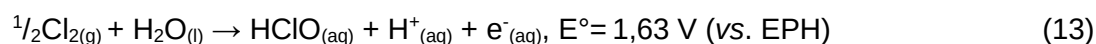
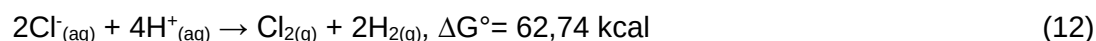
Figura 4: Rotas de degradação de poluentes utilizando a oxidação eletroquímica (adaptado de Pelinson, 2013)

Santos (2011) afirma que sobre a superfície do anodo de Ti/RuO_2 , em meio básico, a água é descarregada para produzir radicais hidroxilas adsorvidos, conforme a Equação (4). As hidroxilas adsorvidas podem interagir com o eletrodo e formar óxidos " $\text{MO}_{(X+1)}$ " (Equação (5)). Na ausência de quaisquer compostos orgânicos (R) oxidáveis, os oxigênios adsorvidos quimicamente ou fisicamente produzem a geração de gás oxigênio (Equações (6) e (7)), quando ocorre a presença de compostos orgânicos pode ocorrer combustão completa (Reação (8)) ou seletiva (Reação (9)) (SANTOS *et al.*, 2011; CHEN, 2004). Em se tratando da oxidação direta do nitrogênio amoniacal em ambiente contendo cloreto, Gendel e Lahav (2012) afirmam que o nitrogênio amoniacal é convertido principalmente em $\text{N}_{2(g)}$ após sua adsorção na superfície anódica em condições básicas, ou através do oxigênio ativo, em condições ácidas ou neutras (Equações (10) e (11)).

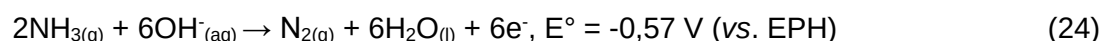
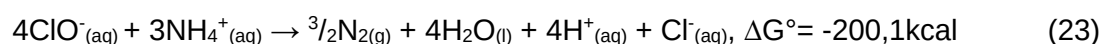
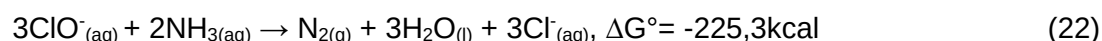
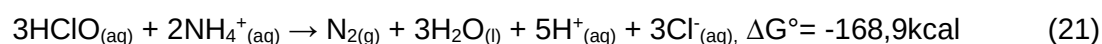
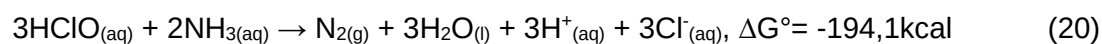
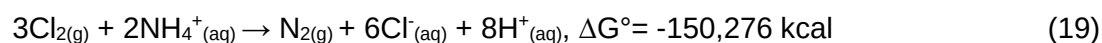




No processo de eletro-oxidação indireta Chen (2004), Candido *et al.* (2013) e Aquino Neto (2009) afirmam que o dicloro, ácido hipocloroso e íon hipoclorito são os agentes oxidantes gerados que propiciam a degradação de nitrogênio amoniacal. A formação destes agentes oxidantes inicia com íons cloreto (Cl^-) adsorvidos na superfície do anodo que forma $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ (Equação (12)). Quando $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ reage com a água produz ácido hipocloroso (HClO) ou ácido cloroso (HClO_2) em meio ácido, conforme as Equações (13) e (14). Em seguida o ácido hipocloroso se dissocia em íon hipoclorito (ClO^-), (Equação (15)), em meio alcalino o íon cloreto forma íon hipoclorito e o mesmo forma íon clorito (Equações (16) e (17)). Além destes a hidroxila é o agente oxidante formado a partir da dissociação da água (Equação (18)).



Conforme Gendel e Lahav (2012), a oxidação indireta de nitrogênio amoniacal é rápida e eficiente em comparação à via direta, na presença de concentrações elevadas ($> 300 \text{ mg.L}^{-1}$) do íon cloreto. As reações de degradação do nitrogênio amoniacal com os agentes oxidantes cloro, ácido hipocloroso, íon hipoclorito e hidroxila estão descritos nas Equações de (19) a (24).



A Figura 5 apresenta as etapas de adsorção do íon cloreto e a degradação do nitrogênio amoniacal. Na etapa (1) o Cl^- é adsorvido na superfície do eletrodo e forma gás cloro

(etapa 2), que é hidrolisado formando ácido hipocloroso (etapa 3), agente oxidante que reage com amônia e o íon amônio levando à formação de $N_{2(g)}$ (etapas 4 e 5).

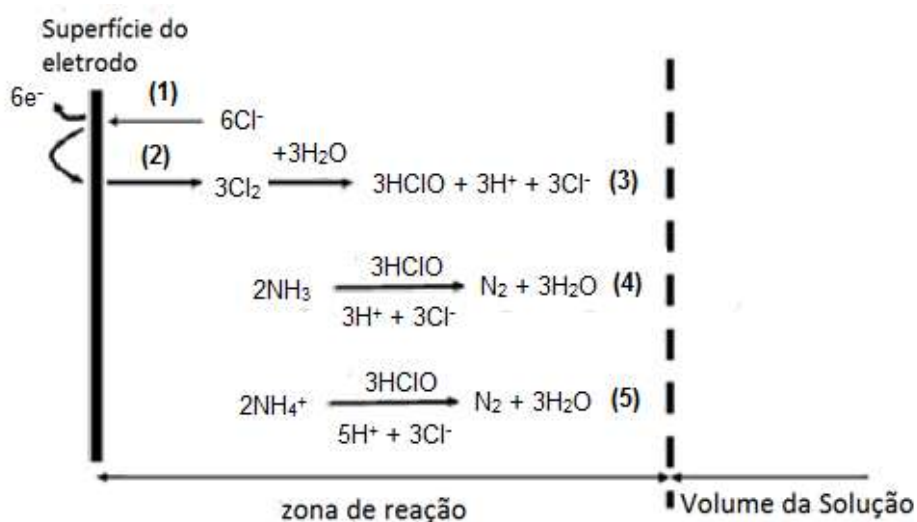


Figura 5: Formação de cloro e degradação do nitrogênio amoniacal, adaptado de Kapalka *et al.* (2010).

O cloro convertido ácido hipocloroso (Reação (13)), ioniza em seguida em íon hipoclorito (Reação (14)). As constantes de equilíbrio são $3,9 \times 10^{-4}$ e $2,9 \times 10^{-8}$ a $25^\circ C$, respectivamente. Por meio das Equações (25) e (26) é possível observar a distribuição em porcentagem dessas espécies em função do pH.

$$K_1 = \frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]} \quad (25)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][ClO^-]}{[HClO]} \quad (26)$$

A Figura 6 apresenta a distribuição de ácido cloroso, cloro, íon clorito, ácido hipocloroso e íon hipoclorito no meio reacional em função do pH. Em pH inferior a 2,0 o cloro é a espécie predominante, enquanto que em pH 3,0 não há presença de íon hipoclorito, porém existe 50% das espécies de cloro e ácido hipocloroso. O ácido hipocloroso é a espécie predominante na faixa de pH entre 4,5 e 6,5. O íon hipoclorito é a espécie predominante em pH 7,5 que está em equilíbrio com o ácido hipocloroso, e a partir de 9,0 é a espécie predominante em solução.

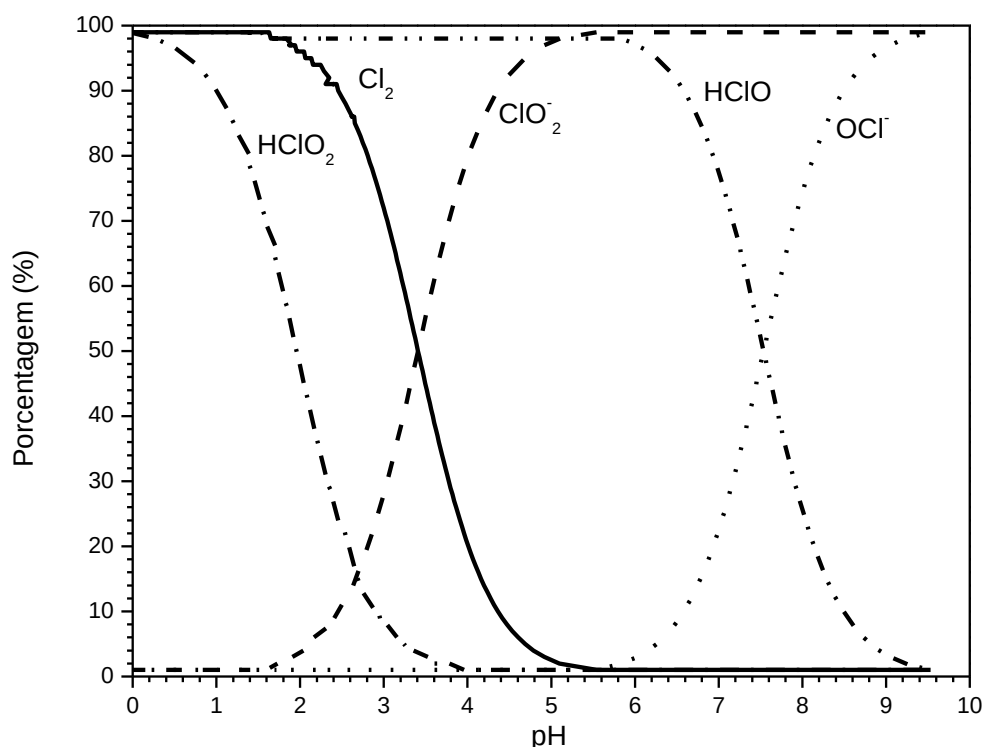


Figura 6: Distribuição da concentração de Cl₂ ($K_a = 3,9 \times 10^{-4}$), HClO ($K_a = 2,9 \times 10^{-8}$), HClO₂ ($K_a = 1,1 \times 10^{-2}$), ClO₂⁻ e ClO⁻ em função do pH. Autora.

Quando uma solução não possui condutividade elétrica adequada, deve ser adicionado eletrólito de suporte, ou seja, espécies químicas que se dissociam em meio aquoso e cujos íons não reagem com as espécies presentes na solução (eletroativas ou não). O eletrólito de suporte deve possuir estabilidade eletroquímica acentuada, implicando na ausência de oxidação e redução em toda a faixa de potencial de interesse a que for submetida (AGOSTINHO e VILLAMIL, 2004).

No presente trabalho NaCl foi empregado como eletrólito de suporte usando membrana catiônica entre os eletrodos. A aplicação da mesma, categorizada como uma membrana catiônica trocadora de íons, é amplamente utilizada na dessalinização de águas salobras e salinas, e na eletrodiálise (separação de substâncias pela aplicação de campo elétrico). Ela é composta por grupos funcionais negativos ligados quimicamente em uma matriz polimérica. Isso impede a passagem de ânions do católito para o anólito, porém, facilita o transporte de cátions e permite o aumento da concentração de íons no compartimento catódico (JAROSZEK e DYDO, 2015).

2.4 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA ELETRO-OXIDAÇÃO

2.4.1 Influência da densidade de corrente

Díaz *et al.* (2011) utilizaram um efluente do sistema de recirculação de aquicultura para a remoção de nitrogênio amoniacal usando anodo de diamante dopado com boro. Na aplicação de diferentes densidades de correntes (5 A.m^{-2} a 50 A.m^{-2}), as maiores remoções de amônia ocorreram quando foi aplicado aproximadamente 50 A.m^{-2} . Na Figura 7 é apresentada a degradação do N-NH_4^+ , em função do tempo, para diferentes densidades de corrente investigadas pelos autores. Utilizando 5 A.m^{-2} foi observado que em aproximadamente 120 min não houve remoção significativa de N-NH_4^+ . Em contrapartida aplicando 50 A.m^{-2} em cerca de 45 min houve completa remoção do nitrogênio amoniacal. Nas outras densidades de corrente pesquisadas foram obtidas remoções totais em maiores tempos.

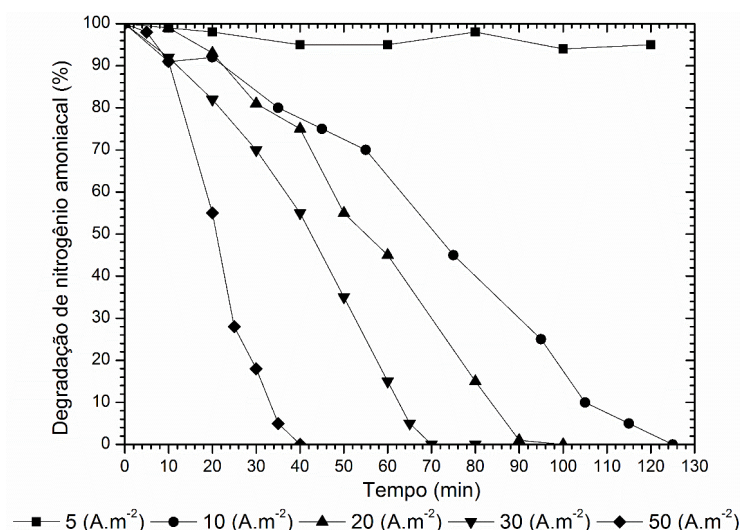


Figura 7: Influência da densidade de corrente na degradação de nitrogênio amoniacal em função do tempo. Concentração inicial de N-NH_4^+ igual a 8 mg.L^{-1} . Adaptado de Díaz *et al.* (2011).

Lima *et al.* (2009) estudaram a remoção de amônia em águas produzidas provenientes da exploração de petróleo usando anodo de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$, e concluíram que em 30 min de eletrólise na densidade de corrente de $17,78 \text{ mA.cm}^{-2}$ a remoção foi superior a 90%, conforme apresentado na Figura 8. Porém, os autores não observaram uma remoção tão significativa com a densidade de corrente de $3,55 \text{ mA.cm}^{-2}$. Os resultados de Lima *et al.* (2009) estão de acordo com resultados obtidos por Díaz *et al.* (2011) e Kim *et al.* (2006) afirmando que maiores remoções de amônia ocorrem mais rapidamente em densidades de correntes mais elevadas.

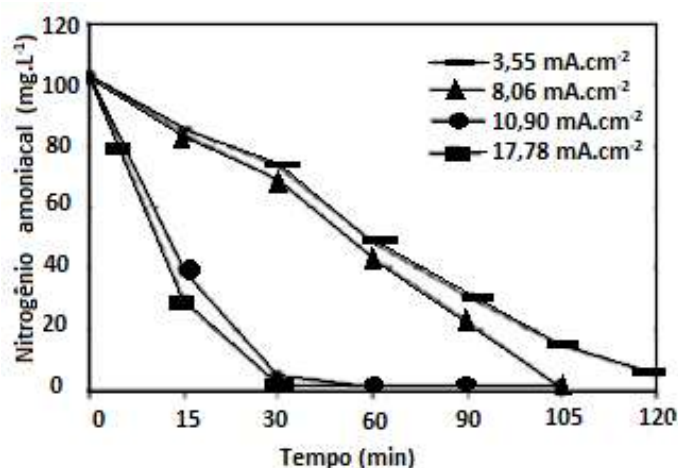


Figura 8: Decaimento da concentração do íon amônio em efluente de água produzida, em função do tempo de eletrólise, para diferentes densidades de corrente. Adaptado de Lima *et al.* (2009).

Lahav *et al.* (2015) aplicaram três densidades de correntes ($0,625 \text{ kA.m}^{-2}$, $1,25 \text{ kA.m}^{-2}$ e $2,08 \text{ kA.m}^{-2}$) para a oxidação do nitrogênio amoniacal presente em efluente de aquicultura utilizando anodo de Ti/RuO_2 . Conforme mostra a Figura 9, a remoção de N-NH_4^+ aplicando $0,625 \text{ kA.m}^{-2}$ resultou no menor consumo energético por kg de N-NH_4^+ e maior remoção de nitrogênio amoniacal à medida que a relação Cl_2/N aumentava. Estes autores, diferentemente de Lima *et al.* (2009), Díaz *et al.* (2011) e Kim *et al.* (2006) associaram a eletro-oxidação com o tratamento biológico de nitrificação e desnitrificação, além da adição de cloro ao sistema, antes da eletro-oxidação, o que pode ter favorecido melhores remoções em menor densidade de corrente.

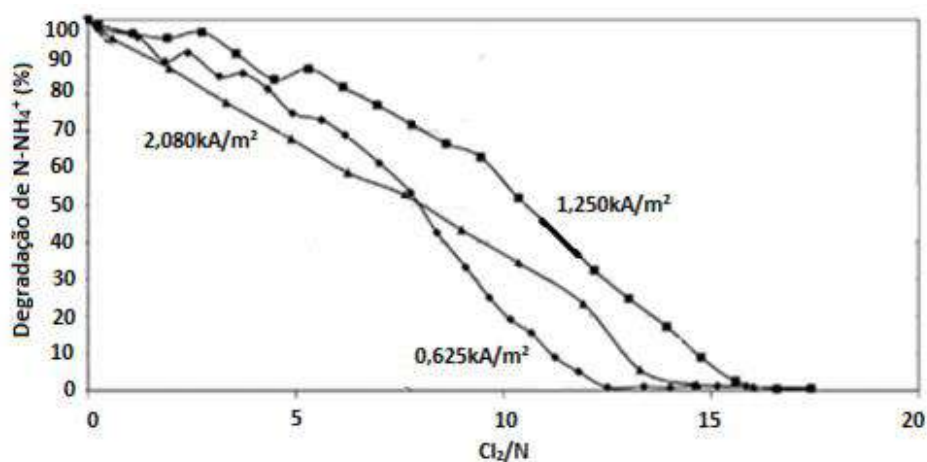


Figura 9: Influência da razão de cloro e nitrogênio (Cl_2/N) na remoção de nitrogênio amoniacal para diferentes densidades de corrente. Adaptado de Lahav *et al.* (2015).

2.4.2 Influência do pH

Yao *et al.* (2016) trabalharam com efluente biológico de fármacos cuja finalidade foi degradar N-NH_4^+ à N_2 por meio da eletro-oxidação usando um anodo Ti/PbO_2 . Para os autores, a amônia pode ser convertida a $\text{N}_{2(g)}$ por diferentes condições, porém a mais adequada é em solução com pH na faixa ácida, de modo a evitar reações secundárias de formação de nitrito e nitrato.

A Figura 10 apresenta o efeito do pH na remoção da amônia. Em pH 5 e pH 11 foram alcançados os melhores resultados para degradação da amônia, após 80 min de tratamento. Para explicar o efeito do pH e investigar o potencial em que ocorre oxidação direta e/ou indireta, os autores realizaram voltametria cíclica usando anodo Ti/PbO_2 a uma taxa de varredura de 10 mV.s^{-1} . Eles verificaram que nos potenciais de 0,6 e 1,0 V (vs. ECS) foram observados picos catódicos tanto em pH 5 quanto em pH 11 indicando a eletro-oxidação direta da amônia. As Equações (27) e (28) mostram os íons nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-), respectivamente, como reações secundárias indesejáveis no processo, porém no trabalho de Yao *et al.* (2016) foram reduzidos no catodo para $\text{N}_{2(g)}$ em solução ácida.

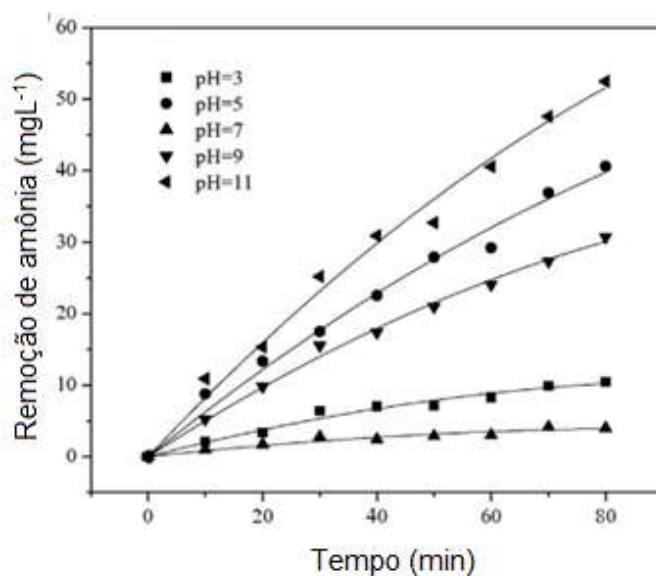
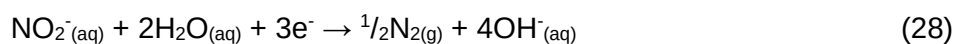
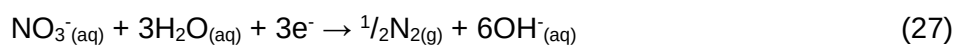


Figura 10: Influência do pH na remoção de amônia, em temperatura de 30°C ; densidade de corrente: 15 mA.cm^{-2} ; ajustamento do pH utilizando H_2SO_4 e NaOH . Adaptado de YAO *et al.*, (2016).



Kim *et al.* (2006) investigaram a remoção de amônia por processo eletroquímico com e sem membrana catiônica em diferentes valores de pH e associando ao tratamento por *air-stripping*. Neste trabalho foi utilizado 75 mL da solução de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) 0,5 mol.L⁻¹ ou cloreto de amônio (NH₄Cl) 1 mol.L⁻¹ na presença de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e usando anodos de Ti/RuO₂ e Ti/IrO₂.

A Figura 11 mostra que em pH neutro foi possível obter remoções similares de nitrogênio amoniacal, tanto na presença quanto na ausência da membrana. Acima de pH 9,0, a degradação de nitrogênio amoniacal à N_{2(g)} na célula com membrana, apresentou melhores resultados. Em pH 12,0 e após 90 min, os agentes oxidantes formados na eletrólise das células aumentaram a degradação de NH₃ para N_{2(g)}. Kim *et al.* (2006) observaram que a célula com membrana é mais eficiente se comparada com a célula sem membrana, nas mesmas condições de eletrólise, e o anodo de Ti/RuO₂ levou a uma remoção superior, 6% a mais, em comparação ao anodo de Ti/IrO₂.

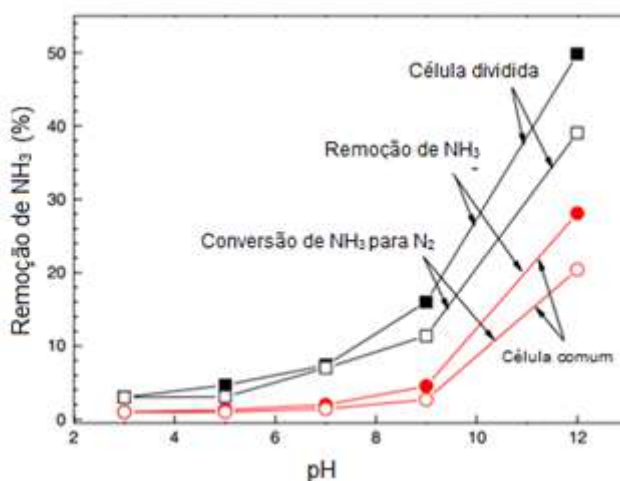


Figura 11: Influência do pH na remoção de amônia nas células eletroquímicas com e sem membrana; densidade de corrente de 80 mA.cm⁻²; 90 minutos e eletrólise; anodo de Ti/IrO₂. Adaptado de Kim *et al.* (2006).

Lima *et al.* (2009) e Díaz *et al.* (2011) verificaram uma redução do pH à medida que a densidade de corrente aplicada foi sendo elevada. A Figura 12 apresenta os resultados de Lima *et al.* (2009), onde houve redução do pH de 8,0 para 3,0 e remoção de 98,34% da amônia. Essa redução do pH está associada ao aumento da concentração de íons H₃O⁺ gerados a partir da degradação de íon amônio a nitrogênio gasoso, conforme as Equações (19) a (21).

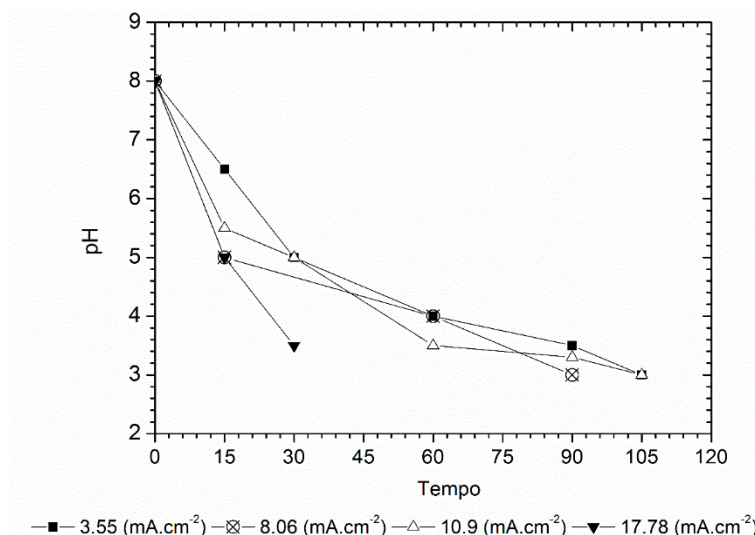


Figura 12: Variação do pH com o tempo para diferentes densidades de corrente, adaptado de LIMA *et al.* (2009).

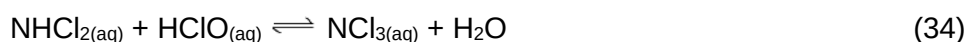
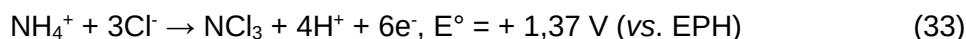
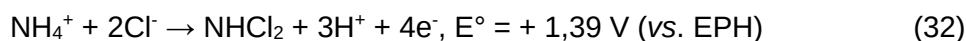
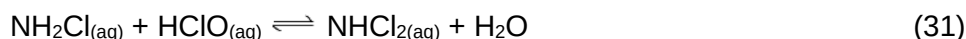
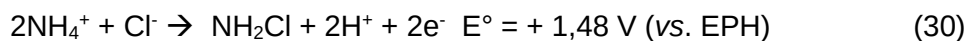
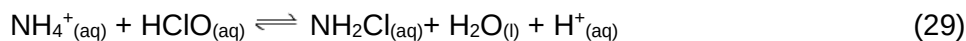
2.4.3 Influência da presença do íon cloreto

Em águas salinas há uma alta concentração de íons cloreto que podem estar na forma de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl). Segundo Alves (2011) e Chen (2004), o cloreto de sódio como eletrólito de suporte aumenta a condutividade elétrica e reduz a queda ôhmica, gera agentes oxidantes que irão atuar na eletro-oxidação indireta dos poluentes através do Cl_2 , HClO e ClO^- . Em soluções salinas, a degradação de nitrogênio amoniacal e compostos orgânicos, podem levar à formação de intermediários, tais como compostos organoclorados e cloraminas (monocloraminas, dicloraminas e tricloramina).

As cloraminas, assim como a amônia, podem causar contaminação do efluente inviabilizando o seu descarte e, por isso o seu monitoramento deve ser realizado. Nos estudos de desinfecção de águas por cloração também foram detectadas a presença de cloraminas, que no *breakpoint* (ponto de menor concentração do cloro livre) são oxidadas de forma semelhante a eletro-oxidação.

A diferença entre a cloração e a eletro-oxidação está na adição de cloro no primeiro processo, e por isso maior concentração inicial deste composto. Em contrapartida, a concentração de cloro na eletro-oxidação indireta alcança maiores valores no final do processo, visto que, ele é formado ao decorrer da oxidação do íon cloreto. Conforme as Equações (29) e (35), durante a oxidação de amônia em meio de cloreto, diferentes tipos de cloraminas podem ser formadas, tais como monocloroamina (NH_2Cl),

dicloroamina (NHCl_2) e tricloramina (NCl_3). Além disso a presença de matéria orgânica pode favorecer a formação de compostos organoclorados (RCI) (Gendel e Lahav, 2012; Kapalka *et al.*, 2010).



Gendel e Lahav (2012) usaram sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito de suporte e anodos de Ti/RuO_2 (Figura 13). Eles mostraram que o mecanismo da eletro-oxidação indireta e o processo de cloração (adição de cloro em água para desinfecção) são distintos. Essa diferença é expressa pela relação de cloro e nitrogênio (Cl_2/N). O nitrogênio na solução está na forma de cloro combinado (NH_2Cl , NHCl_2 e NCl_3) constantemente até Cl_2/N ser igual a 1,0; a partir disso o nitrogênio na solução decresce passando de cloro combinado para a $\text{N}_{2(\text{g})}$. Porém, na eletrólise as cloraminas decrescem quanto maior a relação de Cl_2/N até a razão de 1,6 com remoção de cloro combinado de 92%.

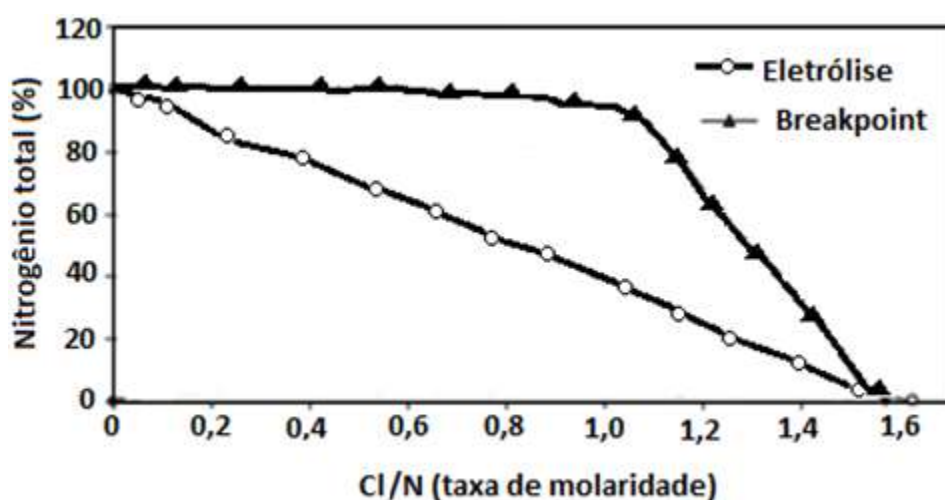


Figura 13: Cloro combinado e as concentrações de nitrogênio dissolvidos no decurso de cloração de *breakpoint* e eletro-oxidação indireta de amônia (adaptado de Gendel e Lahav, 2012).

Segundo Díaz *et al.* (2011) a concentração de cloro livre aumenta com o tempo de eletrólise, levando a uma maior eficiência na eletro-oxidação indireta. É possível

observar na Figura 14 que, quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior a concentração de cloro livre em menor tempo de reação, em discordância da cloração, que até no *breakpoint* ocorre redução da concentração do cloro.

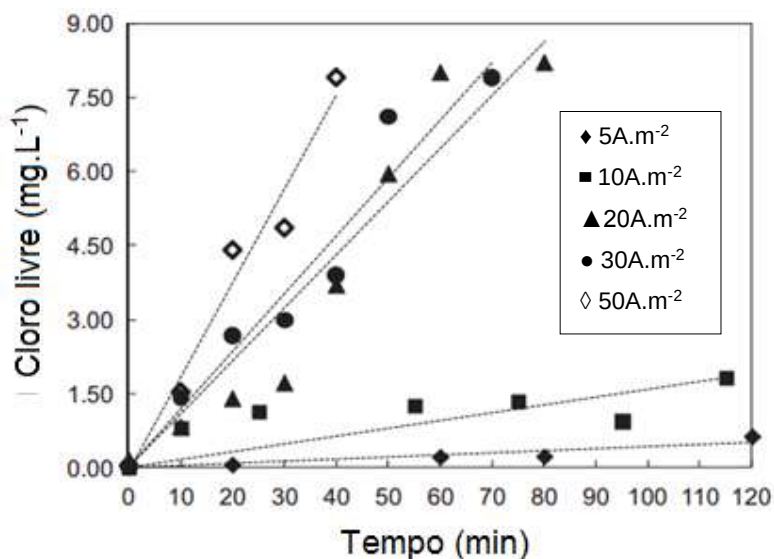


Figura 14: Influência da densidade de corrente na concentração de cloro livre ao longo do tempo. Adaptado de Díaz *et al.* (2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste trabalho, o efluente utilizado nos ensaios experimentais foi proveniente da drenagem interna do armazém de fertilizantes do terminal de produtos diversos (TPD) do porto de Tubarão, localizado em Vitória/ES. A amostra do efluente foi transportada para o Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em galões de 20 litros.

Os ensaios de eletro-oxidação foram realizados em duas etapas, a primeira ocorreu em célula eletroquímica com membrana catiônica e eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, visto que a membrana catiônica não permite a oxidação dos compostos no anodo e a redução dos mesmos no catodo. A segunda etapa em célula eletroquímica sem membrana catiônica e eletrodo de Ti/RuO_2 . Ambos os eletrodos usados nas etapas, são amplamente utilizados para a oxidação de poluentes em efluentes e disponíveis comercialmente.

Os produtos finais do processo de eletro-oxidação usando a célula com membrana foram evaporação da fase líquida, os materiais sólidos resultantes foram analisados por

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raio-X (DR-X). Os materiais de eletrodos (Ti/RuO₂, Ti/IrO₂-Ta₂O₅) e a membrana catiônica também foram caracterizados antes e após os ensaios. Para a caracterização do efluente foram realizadas voltametria cíclica e medidas de potencial redox. Na segunda etapa do trabalho, com a eletro-oxidação na célula sem membrana, foram realizadas antes e após o tratamento as análises de nitrito, nitrato, turbidez, cor, condutividade, pH, N- NH₃, DQO e cloreto.

3.1.1 Análises químicas

A determinação de cloreto foi realizada por titulação aplicando o método de *Standard methods* (1998). Neste procedimento foram utilizados os reagentes nitrato de prata 0,014 mol.L⁻¹ (AgNO₃) como titulante, e cromato de potássio a 5% (K₂CrO₄) como indicador. 50 mL da amostra foram adicionadas em erlenmeyer juntamente com 1 mL de cromato de potássio. Titulou-se até o aparecimento da coloração marrom-avermelhada. Através da Equação 36 foi possível identificar a concentração de cloreto na amostra, onde “A” é o volume gasto de AgNO₃, “B” o volume de titulante usado no branco, “N” é a molaridade de AgNO₃ e 35450 mg é a massa atômica do cloro.

$$mg\ Cl^{-}.L^{-1} = \frac{35450 (A - B).N}{mL\ da\ amostra} \quad (36)$$

Para as análises de DQO em elevada concentração (< 1000 mg.L⁻¹) na presença de cloreto foi empregado o método descrito por Freire e Santana (1998). Neste método foram utilizados três reagentes: (i) solução padrão de biftalato de potássio (KHP), (ii) solução de digestão, e (iii) reagente ácido. A solução padrão de KHP para DQO foi obtida dissolvendo 850 mg do composto seco a 120°C e diluído a 1000 mL de água destilada em balão volumétrico. O reagente ácido foi preparado adicionando gradualmente 2,525 g de sulfato de prata (Ag₂SO₄) em 250 mL de H₂SO₄, em agitação por 24 h. Na solução de digestão usou-se 2,55 g de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) seco a 100°C durante 2h, 20,825 g de sulfato de mercúrio (HgSO₄) dissolvido lentamente com 140 mL de H₂SO₄ concentrado, e por fim foram adicionados 125 mL de água destilada à temperatura ambiente.

Para a padronização e construção curva de calibração, adicionou-se em um tubo de borosilicato 2 mL da solução padrão KHP em diferentes concentrações, 1,2 mL da solução de digestão e 2,8 mL do reagente ácido. Posteriormente foram agitados manualmente e colocados no bloco de digestor (*Hach*, modelo 45600) a 150°C durante

2 h. Para a análise do efluente substituiu-se o KHP por 2 mL da amostra, e após a digestão a DQO foi medida em um espectrofotômetro (*Espectofotometer SHIMADZU UV1601PC*) em comprimento de onda de 600 nm.

A concentração de nitrito foi analisada usando o equipamento *HANNA HI 96708 nitrite high range*, onde foi adicionado o reagente HI 93708-0 em 10 mL da amostra e após 10 min, foi obtido o resultado no equipamento. Para a concentração de nitrato foi usado o *HI 83214 Multiparameter Bench Photometer*, conforme a metodologia descrita no manual, onde o reagente de nitrato HI 93766-0 foi adicionando em 10 mL da amostra, agitado e após 5 min e obtido o resultado no equipamento.

Para a análise de amônia, soluções com diferentes concentrações de cloreto de amônio foram obtidas para a construção da reta de calibração usando eletrodo íon seletivo. O potencial de cada solução foi medido com o eletrodo de amônia (Órion 9512HPBNWP) após o pH ter sido elevado com o hidróxido de sódio (NaOH) para pH entre 11 e 12.

3.1.2 Análises eletroquímicas

Durante os ensaios de eletro-oxidação, o pH foi medido a cada 1 h de teste com o medidor de pH *Quimis* modelo Q-400MT. A voltametria cíclica foi efetuada para conhecimento da faixa de densidade de corrente elétrica (j) e potencial (V) que seriam aplicados nos ensaios. Foi usado um potenciostato da *IVIUM Technology*, modelo B08090 para obtenção das curvas voltamétricas. Para essa análise usou-se solução de NaCl (1 mol.L^{-1}), eletrodos de Ti/RuO₂ com área anódica de 2 cm^2 , e Ag/AgCl com 3 mol.L^{-1} de KCl como eletrodo de referência. Nestes ensaios, foram obtidos voltamogramas após análises de 1 ciclo, 6 ciclos e 15 ciclos, em velocidades de varredura de 100 mV.s^{-1} e faixa de potencial de -0,5 V a 2 V. Nesse experimento, primeiramente, foram utilizados 10 mL da amostra aferida para 200 mL em balão volumétrico com 1 mol.L^{-1} de NaCl e posteriormente foram utilizados 200 mL da amostra.

Para a medição do potencial redox da amostra usaram eletrodos de Ag/AgCl (3 mol.L^{-1} de KCl) e platina. Com multímetro se avaliou o comportamento da amostra durante 60 min, tempo escolhido pela estabilização de matéria orgânica no efluente (JARDIM, 2014). A turbidez foi analisada no equipamento *Policontrol AP-2000*, a análise de cor usando equipamento *Sovereign DR-2800* e a condutividade usando o equipamento

Digimet condutivímetro de modelo DM-32, todos os testes realizados com 10 mL da amostra

3.1.3 Teste de eletro-oxidação em célula eletroquímica

Foi investigado neste trabalho o processo de eletro-oxidação em duas células eletrolíticas (Figura 15). Na primeira célula (1) usando eletrodos, catodo e anodo, adquiridos da De Nora® o titânio revestido de tântalo e irídio ($\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$) com compartimento catódico e anódico separados por membrana catiônica (Nafion 424). Na segunda célula (2) não houve separação usando membrana e o anodo foi de titânio revestido com dióxido de rutênio (Ti/RuO_2) também fornecido pela De Nora®.

A área anódica das células (1) e (2) foram de $87,84\text{ cm}^2$ e $94,76\text{ cm}^2$, respectivamente. As células eletrolíticas foram projetadas com 21 cm de altura, 9 cm de comprimento, 5 cm de largura e 23 mm de distância entre os eletrodos, confeccionadas em acrílico e fixadas com parafusos de aço.

Os ensaios de eletro-oxidação, realizados em duplicata, procederam em temperatura ambiente (25°C) e em fluxo contínuo de vazão catódica de $39\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e anódica de $61\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ usando bomba peristáltica (*Masterflex L/S* modelo 77800-62), representando um tempo de retenção de 14,7 min. Como anólito da célula (1) usou-se 400 mL da amostra, e como católito foram inseridos 400 mL de NaCl a $8,6\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. A célula (2) também foi mantida em fluxo contínuo a uma vazão de $61\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e usando 400 mL da amostra. O eletrodo de referência utilizado foi o prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) em $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl.

Densidades de correntes distintas foram aplicadas nas células (1) e (2) para se verificar a sua influência na remoção do nitrogênio amoniacal. O eletrólito no final do processo foi aquecido a aproximadamente 100°C para evaporação da fase líquida e obtenção do produto sólido. Este produto foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raio x (DRX).

A micrografia do produto sólido obtido ao final do tratamento foi realizada por feixe de elétrons retroespalhados usando MEV, modelo JSM-6460LV, e o sistema de *Energy Dispersive System* (EDS) de modelo *Thermo noran Syztem*, operado a 10 kV em baixo vácuo, foi utilizado para análise da composição química qualitativa do produto sólido. As imagens de lupa foram realizadas no *ProScope* HR2. A análise de DRX foi realizada

no equipamento de modelo D8 *Discover* e o *Software Diffrac.eva* foi usado para a interpretação dos difratogramas obtidos.

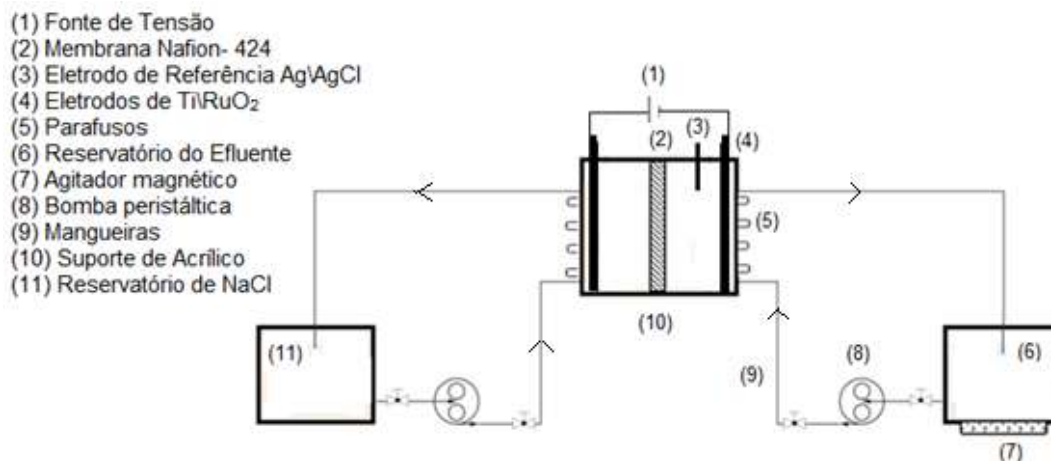


Figura 15: Esquema da célula eletrolíticas com membrana e sem membrana (sem o item (2)) para eletro-oxidação do nitrogênio amoniacal.

3.1.4 Determinação da eficiência de corrente e consumo de energia

A eficiência média de corrente (EMC) e o consumo de energia (CE) foram determinados utilizando as Equações (37) e (38).

$$CE = \frac{\Delta E_c \cdot I \cdot t}{3600 \cdot V} (kWh \cdot L^{-1}) \quad (37)$$

$$EMC = \frac{3[(N - NH_3)_i - (N - NH_3)_f] \cdot F \cdot V}{14 \cdot I \cdot t} \quad (38)$$

Onde ΔE_c (V) é a tensão média na célula, I (A) é a corrente, t (s) é o tempo do tratamento, o $(N - NH_3)_i$ e $(N - NH_3)_f$ são as concentrações iniciais e finais de nitrogênio amoniacal ($g \cdot L^{-1}$), respectivamente. “F” é a constante de Faraday ($96.485 \text{ mols } C^{-1}$), V (L) é o volume da amostra, “3” é o número de elétrons trocados para a oxidação eletroquímica da amônia, e $14 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$ é a massa molecular do nitrogênio (RAMALHO, 2008; CÂNDIDO *et al.*, 2013).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A Tabela 1 apresenta a caracterização físico química da amostra. Pode ser observado uma alta concentração de nitrogênio amoniacal de 40.429 mg.L^{-1} e de DQO de $4.639 \text{ mg O}_2\text{.L}^{-1}$. As concentrações de nitrito e nitrato foram de 1600 mg.L^{-1} e $2,36 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Os principais precursores dessas concentrações foram a uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), hidrogenofosfato de amônio (MAP) e dihidrogenofosfato de amônio (DAP) e matéria orgânica, provavelmente proveniente do minério fosfático, matéria prima para obtenção de fertilizantes contendo fósforo.

A concentração de cloreto foi 8.600 mg.L^{-1} podendo ser referente à presença do cloreto de potássio (KCl) na amostra. O pH encontrado foi 9,2, a turbidez apresentou 69 NTU, e a cor 760 PtCo. A condutividade da amostra foi $0,159 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, indicando não haver necessidade de adição de eletrólitos de suporte na amostra.

Tabela 1: Caracterização físico-química da amostra em temperatura de 25°C

PARÂMETROS	CONCENTRAÇÕES
N-NH ₃ (mg.L^{-1})	$42.662 \pm 3,674$
DQO ($\text{mg O}_2\text{.L}^{-1}$)	$4.639 \pm 107,8$
Nitrito (mg.L^{-1})	1.600
Nitrato (mg.L^{-1})	2,3
Cloreto (mg.L^{-1})	8.600
pH	9,2
Turbidez (NTU)	69
Cor (PtCo)	760
Condutividade ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	0,159
Potential de oxirredução	0,065 (V vs. Ag/AgCl)

4.2 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DAS AMOSTRAS

A Figura 16a mostra o comportamento voltamétrico do anodo de Ti/RuO₂ em solução de 10 mL da amostra aferida a 200 mL de NaCl 1mol.L^{-1} na faixa de potencial de -0,5 à 2,0 V. Este voltamograma indicou uma oxidação moderada a partir de 0,3 V, tendo em vista a mudança de sinal da corrente elétrica. Segundo Bunce e Bejan (2011), nessa

faixa de potencial há oxidação da amônia na presença de cloreto de sódio (NaCl) o que torna esse eletrólito facilitador no processo de degradação por vias indiretas.

Durante a varredura anódica, o equilíbrio está em torno de 0 V (*crossover potential*), como destacado no gráfico. A oxidação do íon cloreto para cloro (Reação 12), de acordo com o voltamograma da Figura 16b, deve ocorrer a partir de 1,2 V, quando a densidade de corrente começa a aumentar rapidamente. O comportamento do anodo de Ti/RuO₂ em solução de NaCl 1 mol.L⁻¹ teve aumento da densidade de corrente de 0 à 0,55 mA.cm⁻² entre os potenciais 1,2 V a 1,8 V durante a varredura no sentido anódico.

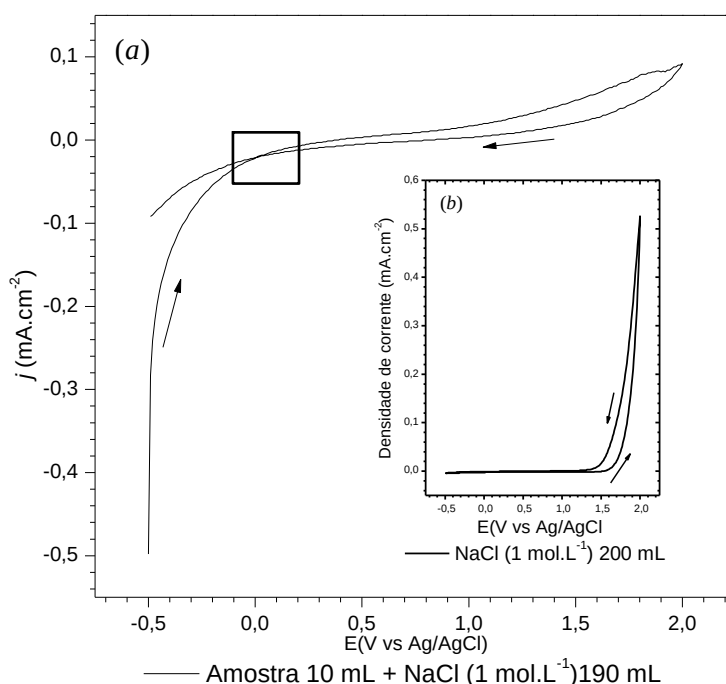


Figura 16: (a) Voltamograma cíclico do anodo de Ti/RuO₂ de 10 mL da amostra em 190 mL de NaCl 1 mol.L⁻¹; área anódica 2 cm²; velocidade de varredura 20 mV.s⁻¹; temperatura 25 °C; (b) Voltamograma cíclico do anodo de Ti/RuO₂ em solução de 200 mL de NaCl 1 mol.L⁻¹; área anódica 2 cm², v = 20 mV.s⁻¹; temperatura 25 °C.

A Figura 17 apresenta voltamogramas obtidos após o 1º, 6º e 15º ciclos. No 1º ciclo pode ser observado um aumento na densidade de corrente no potencial de 1,2 V (vs Ag/AgCl). Nos estudos de Moura *et al.* (2014), para investigar as espécies de cloro ativo eletrogeradas, com 1,5 g.L⁻¹ de NaCl e no potencial de 1,2 V (vs Ag/AgCl), o íon cloreto pode ser oxidado para cloro, e no potencial de 0,67 V (vs Ag/AgCl) o mesmo pode ser reduzido e adsorvido na superfície do eletrodo de Ti/RuO₂.

Kapalka *et al.* (2010) que realizou análises por voltametria, na presença e ausência da amônia em solução de NaCl 0,5 mol.L⁻¹, observaram pico de oxidação em 0,7 V (vs

Ag/AgCl) que foi atribuído à redução do cloro ativo produzido durante a varredura anódica. Para os autores, quando a amônia está presente, ocorre aumento da densidade de corrente indicando que o cloro ativo eletrogerado, principalmente o HClO em pH 5,5, reagiu com a amônia e formou cloramina.

No 6º ciclo houve redução da densidade de corrente. Isso indica a possível formação de um filme na superfície do eletrodo, podendo ter sido ocasionado pela matéria orgânica. Comportamento semelhante foi observado por Zhe-Fei (2017). O autor estudou a voltametria cíclica de 1 mol.L⁻¹ de KOH em 1 mol.L⁻¹ de amônia usando eletrodo de platina suportado por carbono (Pt/C) e identificou que após três ciclos houve um recobrimento na superfície do eletrodo. Esse bloqueio reduziu a eletro-oxidação direta, e pode ter provocado um maior tempo de eletrólise para a degradação de nitrogênio amoniacal.

No 15º ciclo a densidade de corrente voltou a aumentar, atingindo patamar similar ao 1º ciclo, indicando que apesar da possível formação de um filme na superfície do eletrodo, ele parece ser removido após um determinado tempo. Rosca e Koperw (2006) usaram a voltametria para estudar a oxidação eletrocatalítica da amônia em Pt (111) e Pt (100). Neste estudo, concluíram que o efeito da concentração de amônia, apesar de permitir pequenas alterações no voltamograma, o seu perfil permanece essencialmente o mesmo.

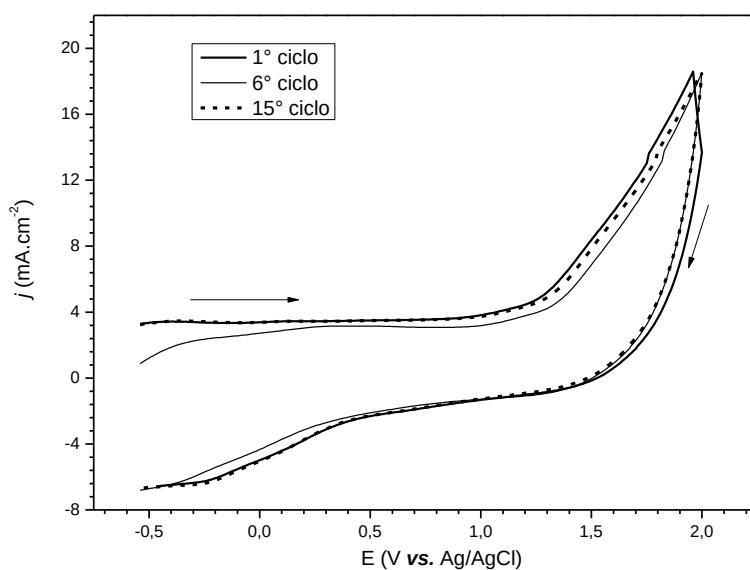


Figura 17: Voltamograma cíclico do anodo de Ti/RuO₂, em solução de 200 mL do efluente com 1º, 6º e 15º ciclos; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; área anódica 2 cm²; temperatura 25 °C.

4.3 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE

Os ensaios de eletro-oxidação foram realizados com as células (1) e (2). Para a remoção de nitrogênio amoniacal foram aplicadas três densidades de correntes distintas na célula (1): 12,5 mA.cm⁻², 38 mA.cm⁻² e 65 mA.cm⁻². Na célula (2): 12 mA.cm⁻², 35 mA.cm⁻² e 60 mA.cm⁻².

Na Figura 18a, com a eletrólise realizada na célula (1) com membrana, pode ser observado que até o período de 2 h a degradação de nitrogênio amoniacal apresentou resultados semelhantes, para as densidades de corrente investigadas. No entanto, após 4 h com 65 mA.cm⁻² uma remoção de 80% do nitrogênio amoniacal foi obtida, enquanto que em 38 mA.cm⁻² apenas 74% do nitrogênio amoniacal foi removido em 7 h, e na menor densidade de corrente (12,5 mA.cm⁻²) a remoção alcançou apenas 59% após 8 h. Foi observado que, durante o teste de eletro-oxidação na célula (1), houve um período de estabilização da remoção da amônia, no período de 4 h a 5 h, para a maior densidade de corrente aplicada, e de 5 h a 8 h para a menor densidade de corrente. Uma das causas, possivelmente, se deve à degradação da superfície do eletrodo removendo o revestimento de tântalo e irídio.

Na Figura 18b, os resultados obtidos com a célula (2) diferentemente dos encontrados na célula (1), não foram observados períodos de remoções similares nas densidades de correntes investigadas. Nas densidades de corrente de 35 mA.cm⁻² e 60 mA.cm⁻² as remoções de nitrogênio amoniacal foram superiores as encontradas na célula (1) com membrana, porém num teste com tempo mais longo. Nas primeiras horas de eletrólise a remoção de nitrogênio amoniacal na célula (1) com membrana foi muito superior, provavelmente devido à não reversão parcial das reações de geração de espécies oxidantes (HClO, ClO⁻, Cl₂, •OH) no catodo, possivelmente ocorridas na célula (2) sem membrana, como também observado no trabalho de Kim *et al.*, (2006). Para tempos mais longos, como observado na célula (2) as remoções de nitrogênio amoniacal crescem gradativamente e são favorecidas pelo aumento da densidade de corrente.

Diaz (2010) e Lima *et al.* (2009) encontraram resultados semelhantes aos obtidos com a célula (2), onde em densidades de corrente inferiores a 15 mA.cm⁻² a remoção do nitrogênio amoniacal permaneceu baixa, demandando um maior tempo de eletrólise. No entanto, assim como o presente trabalho, Kim *et al.* (2006), Diaz *et al.* (2010) e Lima *et al.* (2009) observaram remoções de nitrogênio amoniacal satisfatórias com densidades de corrente acima de 50 mA.cm⁻².

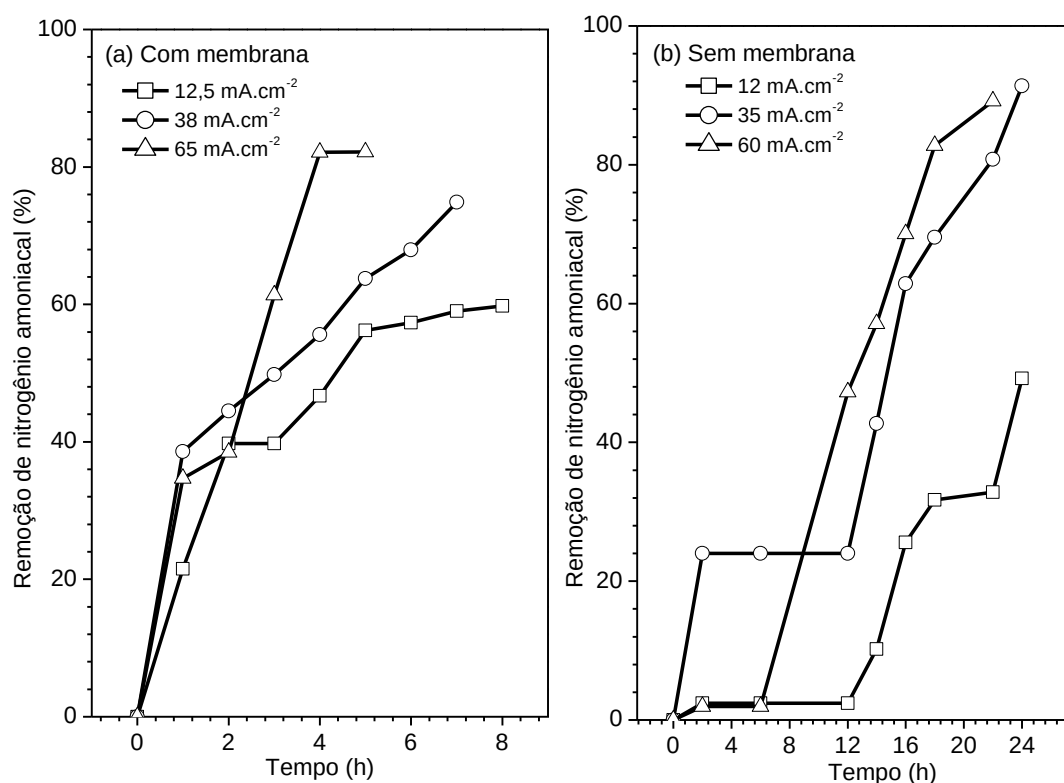


Figura 18: a) Variação da remoção do nitrogênio amoniacal em função do tempo para diferentes densidades de correntes na célula (1) com área anódica de 87,84 cm² e eletrodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅; N-NH₃ inicial de 41.311,05 mg.L⁻¹. b) célula (2) com área anódica de 94,76 cm² e eletrodo de Ti/RuO₂; N-NH₃ inicial de 42.586,57 mg.L⁻¹.

4.4 COMPORTAMENTO DO pH

A Figura 19 apresenta a variação do pH durante a eletro-oxidação usando as células (1) e (2), em diferentes densidades de corrente. Foi observado em todas as densidades investigadas a redução do pH com o aumento do tempo de tratamento. Durante o ensaio usando a célula (1), Figura 19a, com densidade de corrente de 65 mA.cm⁻² o pH foi reduzido de 9,0 para 0,6 nas primeiras 2 h de tratamento e se manteve estável em 0,6 depois de 3 h. Com 38 mA.cm⁻² o pH 7,0 reduziu bruscamente para pH 3,0 e permaneceu decaindo até pH 0,5 após 7 h de eletro-oxidação. Enquanto, na densidade de 12,5 mA.cm⁻² não foi verificado uma redução significativa do pH, assim como, não houve remoção de nitrogênio amoniacal similar às obtidas com as outras densidades de corrente aplicadas.

Usando a célula (2), Figura 19b o pH foi reduzido de 7,0 para pH 2,0 com a densidade de corrente de 60 mA.cm⁻². Similarmente, na densidade de corrente 35 mA.cm⁻² o pH diminuiu de 7,0 para 3,0. Em contrapartida, na menor densidade de corrente investigada

praticamente não houve alteração no comportamento do pH. Isso foi decorrente do baixo potencial anódico (1 V), que pode ter sido insuficiente para a geração de espécies oxidantes que favorecem as Reações (19) a (21) e produzem íons H_3O^+ .

Apesar do comportamento do pH usando a célula (1) ser análogo ao da célula (2), este último não alcançou faixas tão ácidas. Isso pode ter decorrido da ausência da membrana catiônica que não favoreceu uma concentração elevada de H_3O^+ na célula (2), e permitiu que nessa faixa de pH houvesse a maior concentração de agentes oxidantes, como apresentado na Figura 6, por conseguinte maior remoção de nitrogênio amoniacal.

Assim, o aumento da remoção de nitrogênio amoniacal é verificado conjuntamente com a redução do pH, devido à formação de íons hidrônio produzidos no processo, conforme a Reações (19) a (21), também observado por Lima *et al.* (2009), Kim *et al.* (2006) e Díaz *et al.* (2011). Em condições de $\text{pH} < 8,0$ ocorre predominância de íon amônio de acordo com a Figura 1. Durante os ensaios de eletro-oxidação observou-se um odor característico provavelmente de cloro, devido à formação do mesmo como apresentado na Equação (12) e Figura 5. Segundo Meyer (1994), um pH inferior a 6,0, favorece a formação de cloro e ácido hipocloroso. O gás cloro é hidrolisado conforme a Reação (13), formando ácido hipocloroso, um agente oxidante capaz de degradar a amônia, e está predominante na faixa de pH 4,0 a 6,0, conforme apresentado na Figura 6.

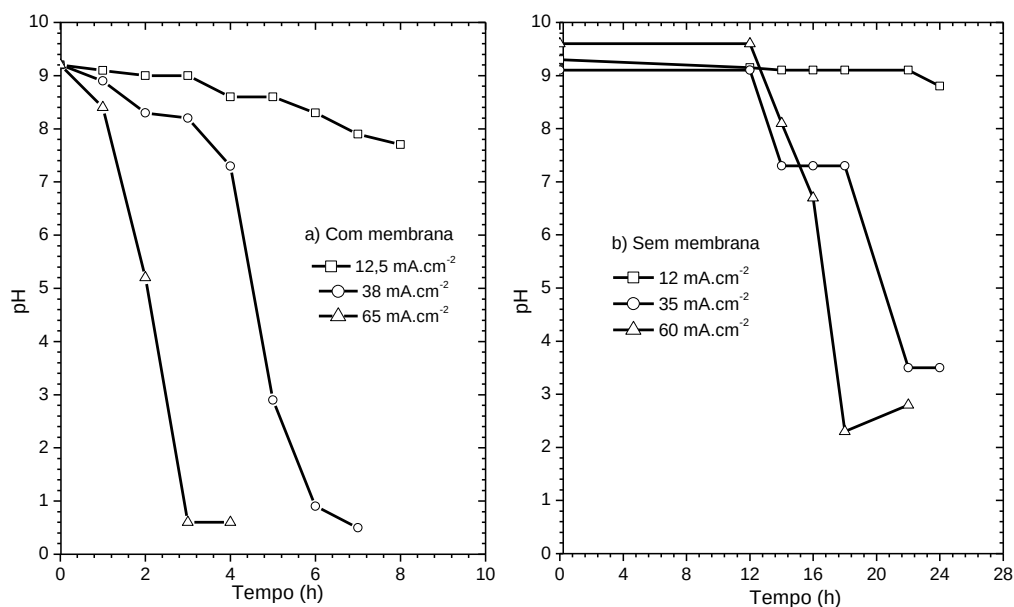


Figura 19: (a) Variação do pH em função do tempo para diferentes densidades de corrente. a) célula (1) com área anódica de 87,84 cm² e eletrodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅. b) célula (2) com área anódica de 94,76 cm² e eletrodo de Ti/RuO₂.

Para reduzir o tempo de eletrólise usando as células (1) e (2), e obtenção de menor consumo energético, a eletro-oxidação foi repetida com as densidades de correntes intermediárias de 38 mA.cm^{-2} e 35 mA.cm^{-2} , nas mesmas condições apresentadas na Figura 19. Porém, houve ajuste do pH com H_2SO_4 de 8,0 para 5,0 após 4 h durante o ensaio utilizando a célula (1) e de pH 7,0 para 3,0 após 12 h durante o ensaio na célula (2), como observado nas Figura 21.

No segundo teste usando a célula (1) a uma densidade de corrente de 38 mA.cm^{-2} e aferição do pH, o tempo de eletrólise para a remoção de aproximadamente 90% do nitrogênio amoniacal (Figura 20) foi reduzido em cerca de 4 h. O deslocamento do equilíbrio da Reação (13), de ácido hipocloroso para a formação de cloro, proporcionou uma maior remoção de amônia, visto que nessa faixa de pH os agentes oxidantes são predominantes, e favorecem a degradação de nitrogênio amoniacal. O pH durante o teste atingiu 0, após 4 h de eletrólise.

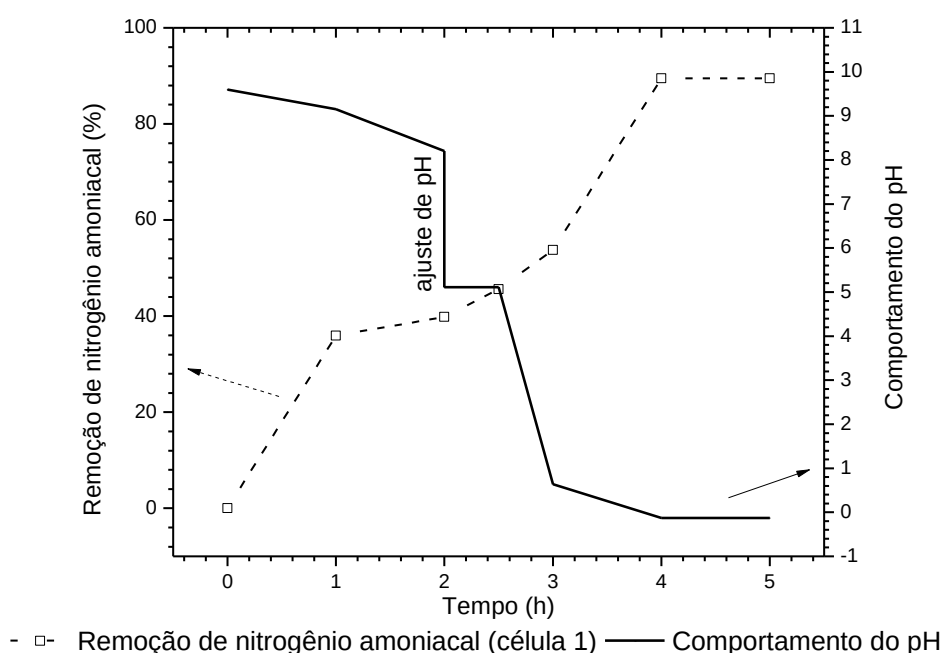


Figura 20: Variação do comportamento do pH e do nitrogênio amoniacal em função do tempo de eletro-oxidação, usando a célula com membrana a uma densidade de corrente de 38 mA.cm^{-2} . Com área anódica de $87,84 \text{ cm}^2$, ajuste do pH de 8,5 para 5,0 após 2 h de eletrólise; agitação 280 rpm; potencial da célula 3,23 V; potencial do anódico 1,35 V; temperatura 25°C .

Usando a célula (2) a uma densidade de corrente de 35 mA.cm^{-2} e aferição do pH, o comportamento do pH até as 19 h iniciais de eletrólise não foi semelhante ao primeiro teste com a célula (2), assim como a remoção de amônia em 91% (Figura 21). O

processo com aferição do pH na célula (2), sem membrana, não se apresentou eficaz, comportamento que pode ser atribuído a reações reversas dos agentes oxidantes gerados anodicamente.

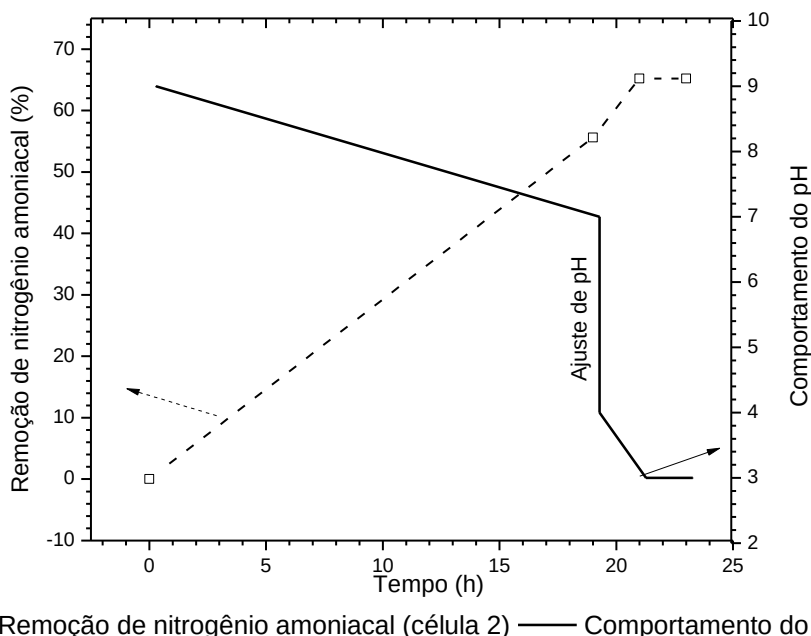


Figura 21: Variação do comportamento do pH e do nitrogênio amoniacal usando célula sem membrana em $34,8 \text{ mA.cm}^{-2}$. Com área anódica de $94,76 \text{ cm}^2$, ajuste de pH após 19h de eletrólise de 7 para 4; agitação 280 rpm; potencial da célula 3,23 V; potencial do anodo 1 V; pHr 3; temperatura 25°C .

4.5 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A Figura 22 apresenta a variação da DQO durante a eletro-oxidação da amostra usando a célula (2), sem membrana, em uma densidade de corrente de 35 mA.cm^{-2} . Pode ser observado que houve remoção de 82% da DQO proveniente da degradação da oxidação da matéria orgânica da amostra. Entre 18 h e 22 h de teste ocorreu uma estagnação da remoção de matéria orgânica, e após 23 h foi observada remoção crescente até o final do processo.

Para Díaz *et al.* (2011) a degradação de matéria orgânica ocorre juntamente com a remoção de nitrogênio amoniacal, assim como observado no presente trabalho. A estagnação da degradação da DQO de 15 h até 19 h durante o teste, pode ser explicada segundo Aquino, *et al.* (2006). Os autores estudaram uma amostra de esgoto sanitário e realizaram testes de remoção do nitrogênio amoniacal, relacionando a concentração de íons cloreto e DQO. Concluíram que compostos inorgânicos, como a formação de cloraminas, e íons cloreto podem interferir na degradação da matéria orgânica.

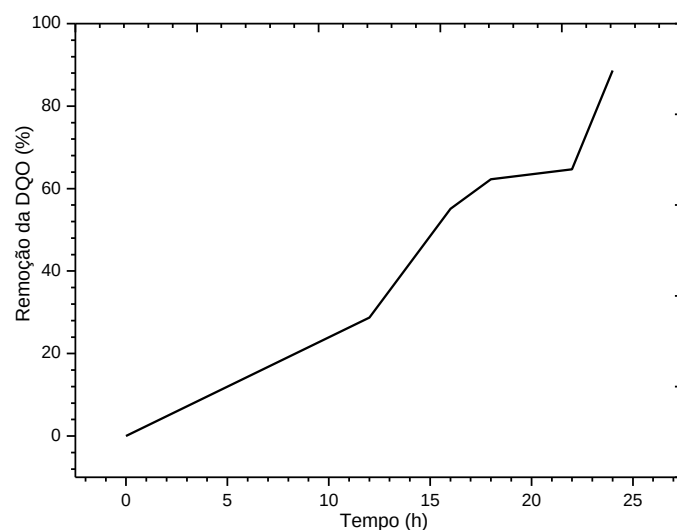


Figura 22: Remoção da DQO usando a célula (2) em função tempo a uma densidade de corrente de 38 mA.cm^{-2} ; área anódica de $87,84 \text{ cm}^2$; anodo de Ti/RuO_2 ; potencial da célula $3,23 \text{ V}$; potencial anódico $1,35 \text{ V}$; pH 9,2; temperatura 25°C .

Após o tratamento eletroquímico, foram realizadas análises físico-químicas da amostra, conforme apresentada na Tabela 2. Da concentração do inicial de nitrogênio amoniacal de 42.662 foi para $3.675 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N}$, ainda não se enquadrando dentro da concentração permitida para lançamento de efluentes, regida através da Resolução nº 430 do CONAMA. Nitrito e nitrato, com 1.600 e $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$ aumentaram para 2.350 mg.L^{-1} e 6.844 mg.L^{-1} , respectivamente. Resultados similares foram encontrados no trabalho de Yao *et al.* (2016), que podem ser atribuídos à oxidação do nitrogênio amoniacal para outras formas nitrogenadas.

Outro parâmetro que esteve de acordo com Yao *et al.* (2016) foi a DQO que ao longo do tratamento foi reduzida em aproximadamente 90%. O pH se encontrou na faixa ácida (3,0), porém para o descarte do efluente é necessário que ele esteja entre pH 5,0 e 9,0. Essa acidez foi decorrente da geração de íons H_3O^+ durante a oxidação do nitrogênio amoniacal, conforme Reações (8) e (9).

A concentração de cloreto inicial de 8.600 mg.L^{-1} (Tabela 1) reduziu para 5.558 mg.L^{-1} no final do processo eletroquímico, em função da formação de cloro livre, concordando com os resultados encontrados por Diaz *et al.* (2011) na Figura 14. A redução da concentração provavelmente ocorre com densidades de corrente acima de 30 mA.cm^{-2} .

A redução da turbidez para 2 NTU pode ter ocorrido pela redução da matéria orgânica e sedimentos em suspensão. Essa redução tornou o efluente com um aspecto mais

limpo, o que traz uma melhora qualitativa. Da mesma forma a redução da cor aparente é indicadora de qualidade visível, como observado na Figura 23. A condutividade aumentou provavelmente pela geração de íons na solução, tais como H_3O^+ , ClO^- .

Tabela 2: Caracterização físico-química da amostra antes e após o tratamento com $34,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ em temperatura de 25°C .

VARIÁVEIS	ANTES	DEPOIS
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	42.662 ± 3,674	3.675,6
Nitrito (mg.L ⁻¹)	1.600	2.350
Nitrato (mg.L ⁻¹)	2,3	6.844,3
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	4.639 ± 107,8	528,2
Cloreto (mg.L ⁻¹)	8.600	5.558
pH	9,2	3
Turbidez (NTU)	69	2
Cor aparente (PtCo)	760	500
Condutividade (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	0,159	0,243

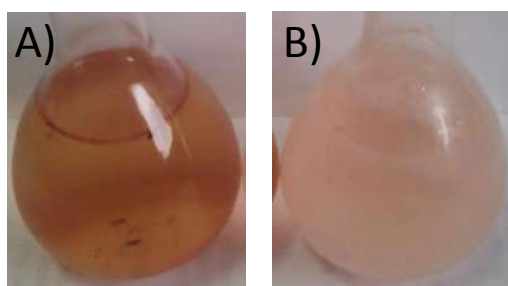


Figura 23: Amostras antes (A) e após (B) tratamento eletroquímico com $34,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ em temperatura de 25°C .

4.6 ANÁLISES POR MEV/EDS E DR-X

4.6.1 Produto sólido recuperado

Depois da eletro-oxidação nas três densidades de corrente, as amostras foram aquecidas para a evaporação da fase líquida e obtenção de um produto sólido conforme a Tabela 3. Foram encontradas nas amostras tratadas as seguintes massas: 38,11 g a uma densidade de $12,5 \text{ mA.cm}^{-2}$, identificado como sal (A), 24,10 g a uma densidade de 38 mA.cm^{-2} , identificado como sal (B) e 21,24 g a uma densidade de 65 mA.cm^{-2} , identificado como sal (C). Posteriormente o produto sólido, proveniente da densidade

de corrente intermediária, foi analisado em MEV/EDS a baixo vácuo, para se determinar qualitativamente a composição química presente.

Tabela 3: Produtos recuperados após a eletro-oxidação com amostras aquecidas em 100°C, evaporando a fase líquida.

Produto sólido recuperado	Densidade de corrente	Massa obtida	Tempo de eletrólise
Sal (A)	12,5 mA.cm ⁻²	38,11 g	8 h
Sal (B)	38 mA.cm ⁻²	24,10 g	7 h
Sal (C)	65 mA.cm ⁻²	21,24 g	5 h

A Figura 24 apresenta micrografia de MEV com seus respectivos espectros de EDS referentes ao sal (B). Como resultado das interações dos elétrons com a superfície da amostra, foi observado que nos pontos 1 e 2 houve predominância de cloro (Cl) e potássio (K), além de picos menores de enxofre (S), oxigênio (O) e fósforo (P), possivelmente proveniente de fertilizantes presentes no efluente de drenagem.

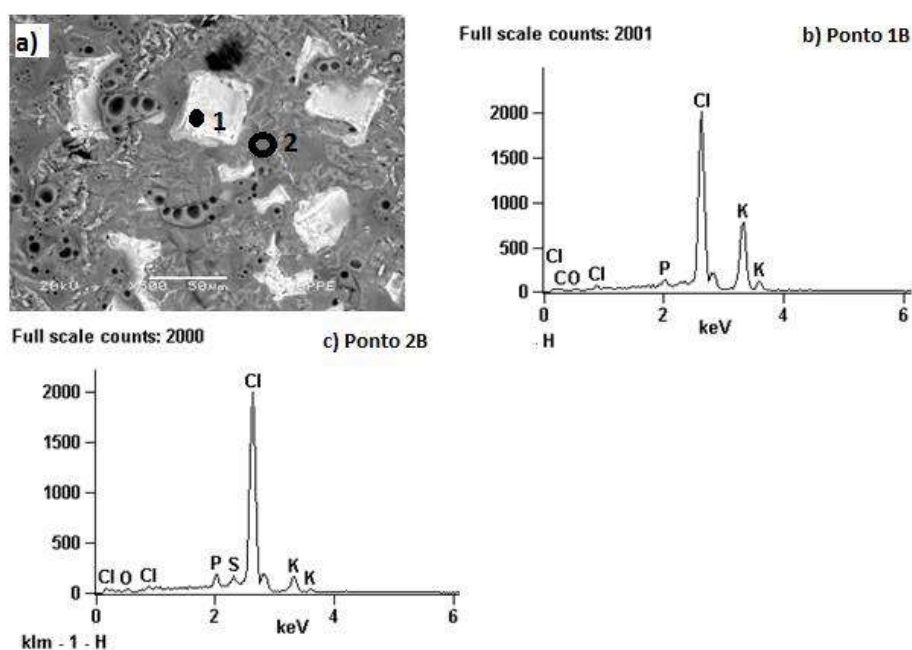


Figura 24: a) Micrografia do produto sólido da eletro-oxidação com 38 mA.cm⁻² após 7 h. b) EDS do ponto 1B. c) EDS do ponto 2B.

O difratograma de raio-x do produto sólido após o teste eletroquímico, a uma densidade de corrente de 38 mA.cm⁻², é apresentado na Figura 25. Os compostos predominantemente encontrados foram o NaCl e o KCl, possivelmente provenientes de fertilizantes que deram origem a amostra. O (NH₄)₂TiCl₆ pode ter ocorrido pela cloração de óxido de titânio e posterior ligação a amônia livre não degradada. Outros elementos como o Ti, Mg, Ir, Ta e F não foram detectados pelo MEV, porém foram observados no

difratograma de raio-x em compostos que presumivelmente estão em baixas concentrações.

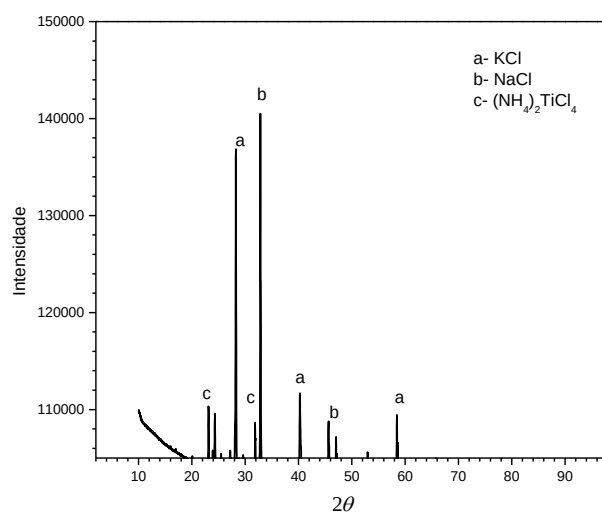


Figura 25: Difratoograma do produto sólido recuperado (B) a uma densidade de corrente de 38 mA.cm^{-2} , após 7 h de eletro-oxidação da amostra.

4.6.2 Análise dos eletrodos

Antes do teste eletroquímico foi realizada a micrografia e EDS do eletrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e Ti/RuO_2 . A Figura 26 apresenta as micrografias de MEV e espectros EDS do eletrodo de $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ utilizado na célula (1). A composição predominante no ponto 1 é dos elementos de tântalo (Ta) e irídio (Ir), no ponto 2 é verificado o substrato de Titânio, e no ponto 3 além da presença dos elementos anteriores se encontra o Sb e o Ru, presumivelmente utilizados no processo de fabricação do eletrodo (ALVES, 2010).

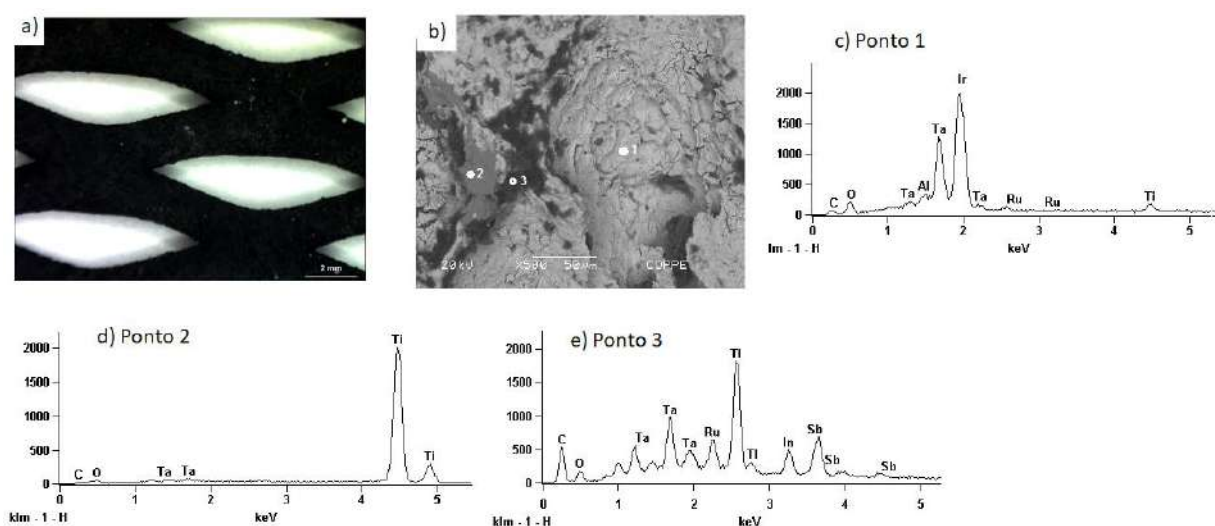


Figura 26: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. b) Micrografia do eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ antes dos testes eletroquímicos. c) Espectros de EDS do eletrodo no ponto 1. d) Espectros de EDS do eletrodo no ponto 2. e) Espectros de EDS do eletrodo no ponto 3.

O eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ que foi utilizado na célula (1) apresentou degradação após 40 h de teste. Por isso, novas análises de MEV/EDS foram realizadas, cujos resultados estão na Figura 27. O pico mais acentuado no ponto 1 é o de titânio, e no ponto 2 a presença de tântalo e irídio é mais acentuada. O revestimento de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ se mostrou passível de corrosão em ambientes salinos e em processos acima de 40 h, visto que em comparação ao início da eletrólise ocorreu perda do revestimento.

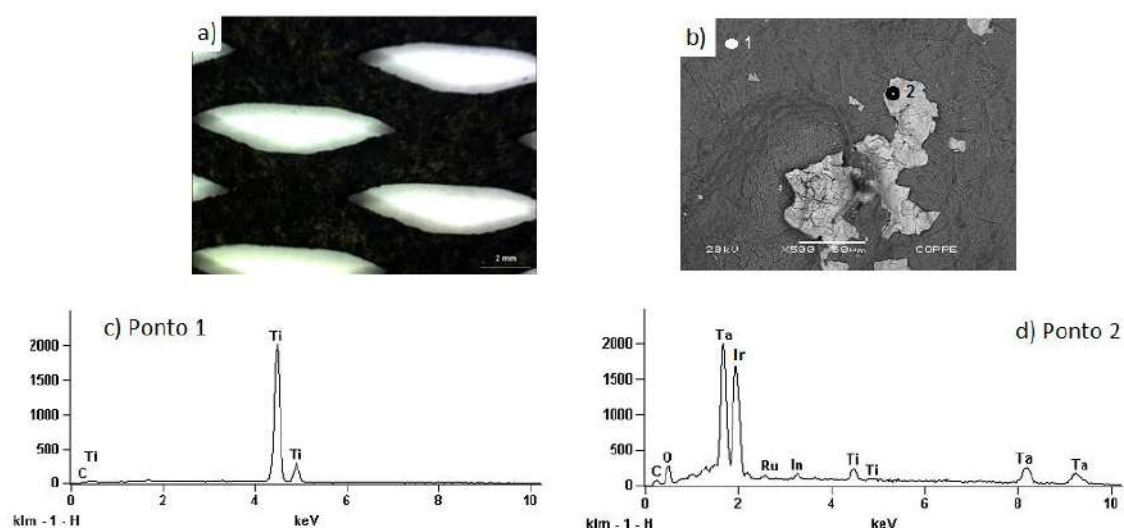


Figura 27: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. b) Micrografia do eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ após 40 h de eletro-oxidação a uma densidade de corrente de $38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. c) Espectros de EDS do eletrodo no Ponto 1. d) Espectros de EDS do eletrodo no Ponto 2.

A Figura 28 apresenta o difratograma de raio-x dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ antes (A) e após (B) o teste eletroquímico. A Figura 27b os compostos identificados foram o dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de irídio (IrO_2) e pentóxido de tântalo (Ta_2O_5). A Figura 27a foi observado picos menores dos compostos, com destaque da perda do revestimento do eletrodo, possivelmente devido a degradação da superfície do anodo. Sendo assim o eletrodo tornou-se inviável para a continuação do trabalho e optou-se pelo uso do eletrodo de Ti/RuO_2 .

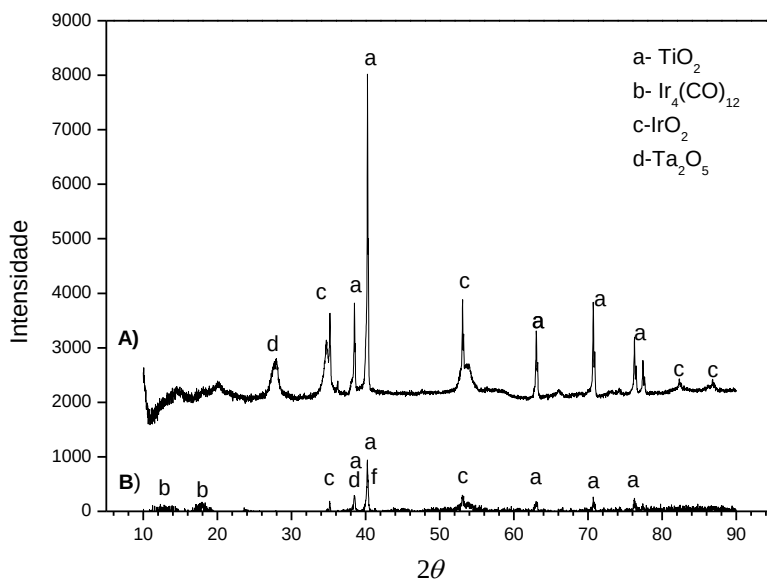


Figura 28: Difratograma de raios x do eletrodo de $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ antes (A) e após teste eletroquímico (B).

Usando a célula (2) o eletrodo utilizado foi o Ti/RuO_2 , visto que, estudos comparativos do titânio revestido com dióxido de rutênio e boro dopado com diamante, além de dióxido de irídio (IrO_2) e platina (Pt), apontam que em ambiente salino ele apresenta maior resistência à corrosão e é eficiente para a remoção da amônia em relação aos outros eletrodos (AQUINO NETO, 2009; LIMA *et al.*, 2009; BONNIN *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2011). Além disso, Vidal-Iglesias (2007) investigou perfis voltamétricos em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para nanopartículas de rutênio (Ru), chumbo (Pd), ródio (Rh), irídio (Ir) e platina (Pt) preparadas em microemulsão, e concluiu que o rutênio desidrogena a molécula da amônia de forma significativa, em potenciais inferiores aos da platina e do irídio.

A Figura 29a-e apresenta imagem de lupa com aumento de 100x, micrografia da superfície do eletrodo e o espectro de EDS do Ti/RuO_2 antes do processo eletroquímico. Nos pontos 1, 2 e 3 prevalecem os maiores picos de titânio e rutênio, os menores se

tratam de impurezas durante a concepção do produto ou amostragem, como ferro (Fe), enxofre (S) e sílicio (Si).

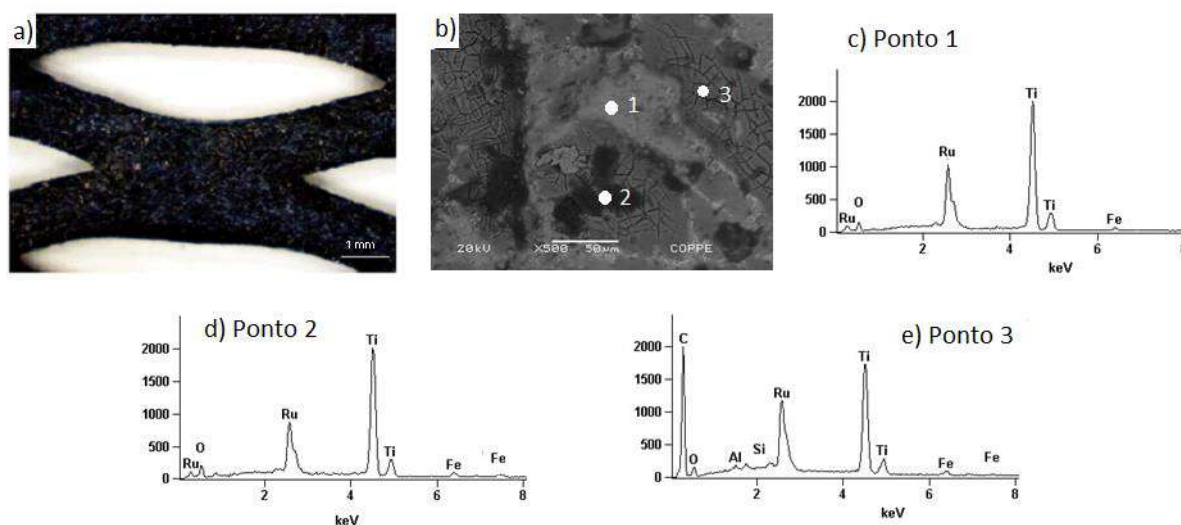


Figura 29: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de Ti/RuO₂. b) Micrografia do eletrodo de Ti/RuO₂ antes dos testes eletroquímicos com resolução de 500x. c) EDS do eletrodo de Ti/RuO₂ no ponto 1, d) EDS do eletrodo de Ti/RuO₂ no ponto 2. e) EDS do eletrodo de Ti/RuO₂ no ponto 3

Durante o processo não houve alteração no aspecto e composição do eletrodo, que se apresentou mais resistente que o eletrodo utilizado na célula (1). Na Figura 30a-f estão as imagens de lupa com aumento de 100x, micrografia por MEV/EDS do eletrodo da célula (2). Contudo, além dos elementos predominantes de Ti e Ru foram observados o aparecimento de elementos que estavam na amostra, como potássio, alumínio, fósforo e cloreto, e indicando a possível precipitação de sais na superfície anódica, após o teste eletroquímico.

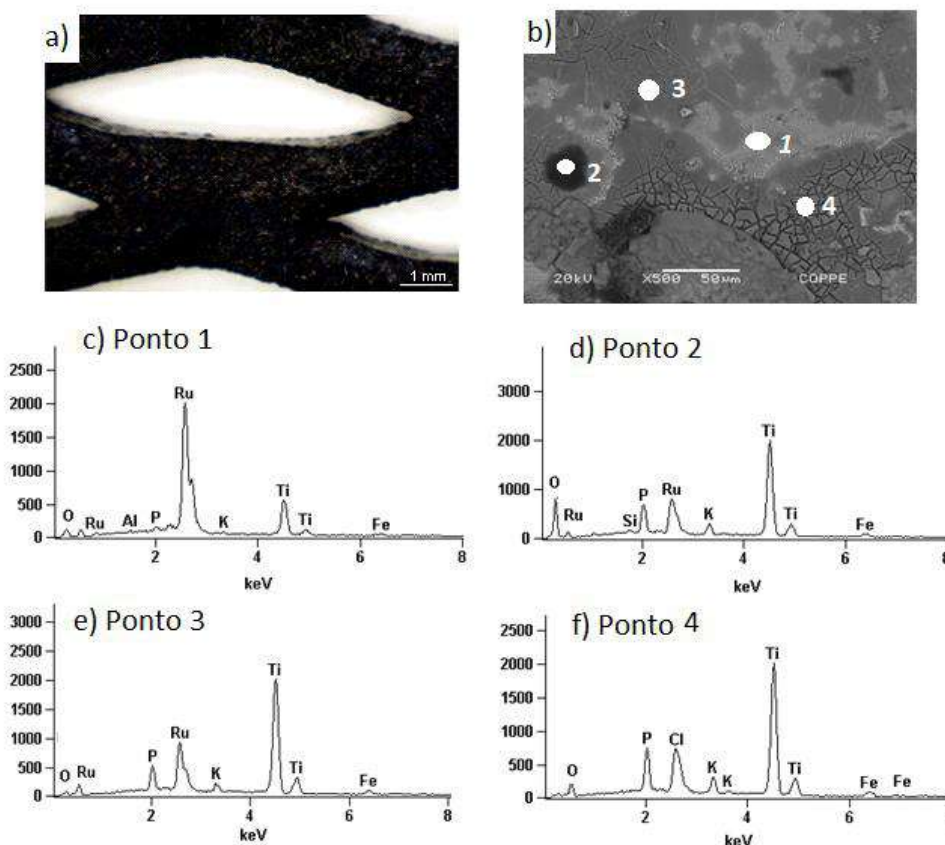


Figura 30: a) Imagem de lupa com aumento de 100x do eletrodo de Ti/RuO₂. b) Micrografia do eletrodo de Ti/RuO₂ após dos testes eletroquímicos. c) Espectro de EDS no ponto 1, d) Espectro de EDS no ponto 2. e) Espectro de EDS no ponto 3. f) Espectro de EDS no ponto 4.

Na Figura 31a pode ser observado o difratograma de raio-X do eletrodo de Ti/RuO₂ antes (A) e após o teste (B) eletroquímico. Não foi possível observar uma grande diferença no difratograma de raio-X do eletrodo antes e após o teste, assim como alterações visuais nas imagens das Figuras 29b e 29c. Um aspecto que deve ser levado em consideração é a resistência do eletrodo a corrosão, como citado anteriormente, e em relação ao eletrodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅ na célula (1), o de Ti/RuO₂ apresentou-se mais eficaz na degradação de nitrogênio amoniacal. Uma mudança observada entre os eletrodos de Ti/IrO₂-Ta₂O₅ e Ti/RuO₂ foi o surgimento do substrato de dióxido de titânio (TiO₂) no primeiro eletrodo, podendo ser explicado pela possível degradação do revestimento de IrO₂-Ta₂O₅.

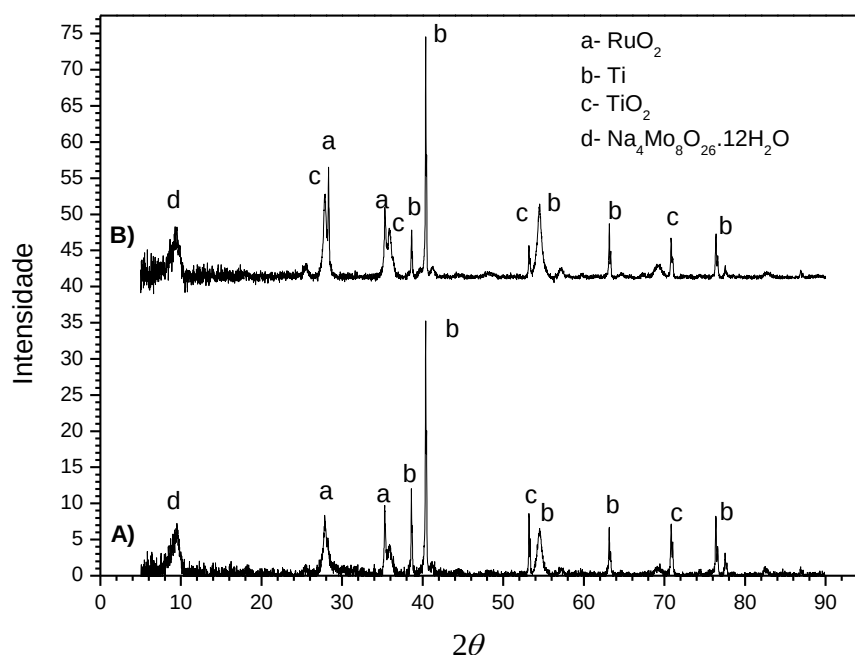


Figura 31: A) Difratogramas de raios do eletrodo de Ti/RuO₂ antes (A) e após (B) testes eletroquímicos.

4.6.3 Análise da membrana catiônica

A Figura 32 se refere as micrografias da membrana catiônica antes (A) e após (B) o teste eletroquímico. Percebeu-se que ela sofreu alteração na superfície assim como o eletrodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅ usado na célula (1). Isso pode ter ocorrido pelas condições salinas da solução e a faixa de acidez atingida no processo. As micrografias de MEV apresentam a membrana antes (Figura 32a) e após (Figura 32b) o teste eletroquímico, destacando a remoção de uma camada externa da membrana, com o surgimento de uma malha com nódulos, possivelmente devido o ambiente com elevada acidez.

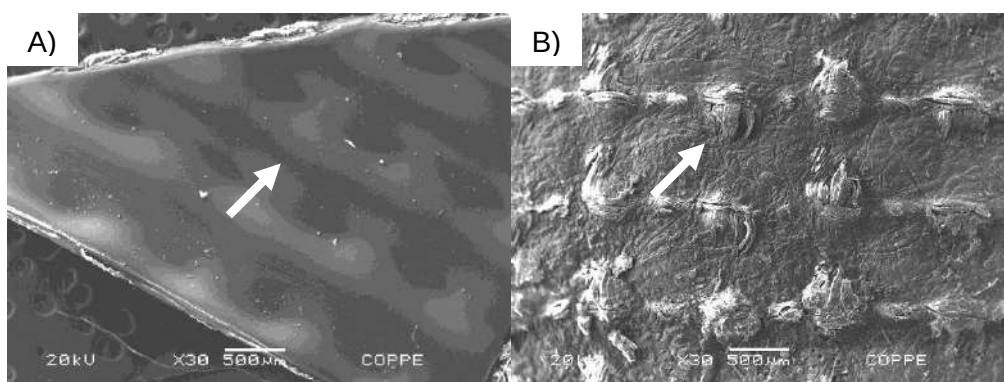


Figura 32: a) Micrografias da membrana antes dos ensaios de eletro-oxidação usando a célula (1). b) Micrografia da membrana degradada após 40 h a uma densidade de corrente de 38 mA.cm⁻².

4.7 CONSUMO ENERGÉTICO

A Figura 33 apresenta o consumo energético dos ensaios de eletro-oxidação usando as células (1) e (2). Foi observado que a uma densidade de corrente de 65 e 60 mA.cm⁻² houveram os maiores consumos energéticos com 278 kWh.L⁻¹ e 731 kWh.L⁻¹ respectivamente. A empresa LIGTH S.A. (2017) estabelece o valor de R\$ 15,6/kW para indústrias com consumo de 2,3 kV a 44 kV. Para Cândido *et al.* (2010) a maior geração de agentes oxidante provoca aumento no consumo energético. Como houve maior remoção de nitrogênio amoniacal nas maiores densidades de corrente, podem ter ocorrido aumento nas concentrações de ácido hipocloroso e íon hipoclorito. Logo, deve haver uma densidade de corrente ideal para que não sejam gerados oxidantes em quantidade excessiva, de modo a minimizar o consumo energético específico.

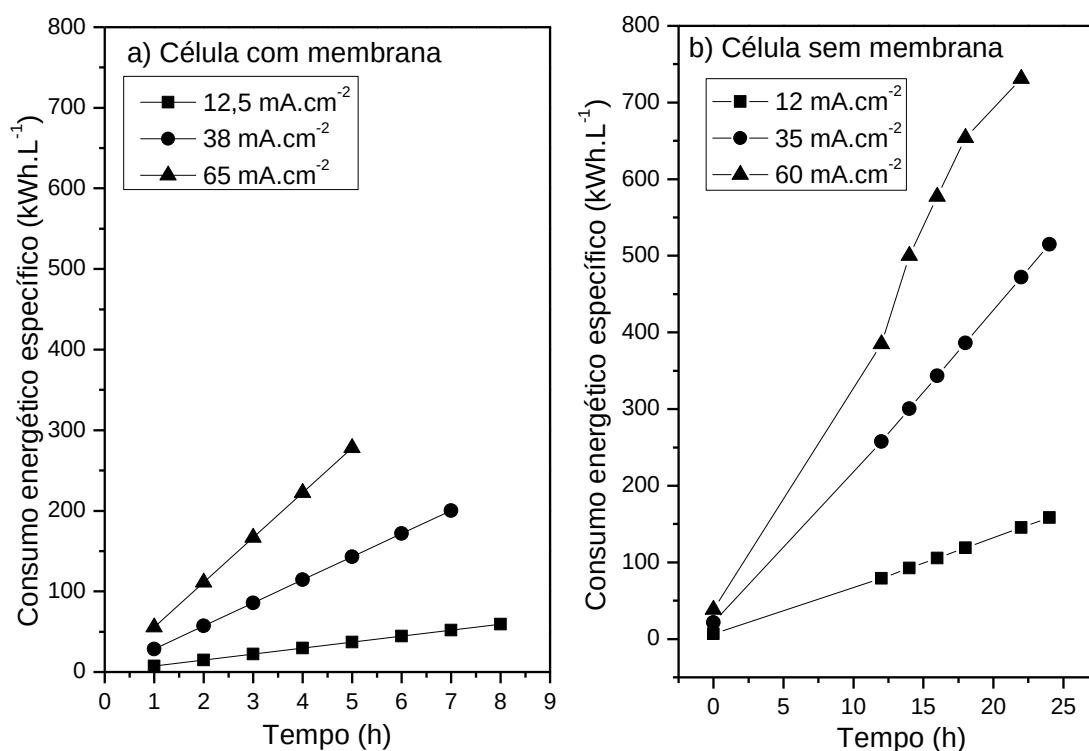


Figura 33: Consumo energético em função do tempo de eletro-oxidação de nitrogênio amoniacal da amostra. A) célula (1) e B) célula (2).

As eficiências médias de corrente calculadas a partir da Equação (38) são apresentadas na Figura 34. Foi observado que as duas maiores densidades de correntes aplicadas, em ambas as células, tiveram comportamento similares no final da eletrólise, estando aproximadamente em 3% na célula (1) e com 2% na célula (2).

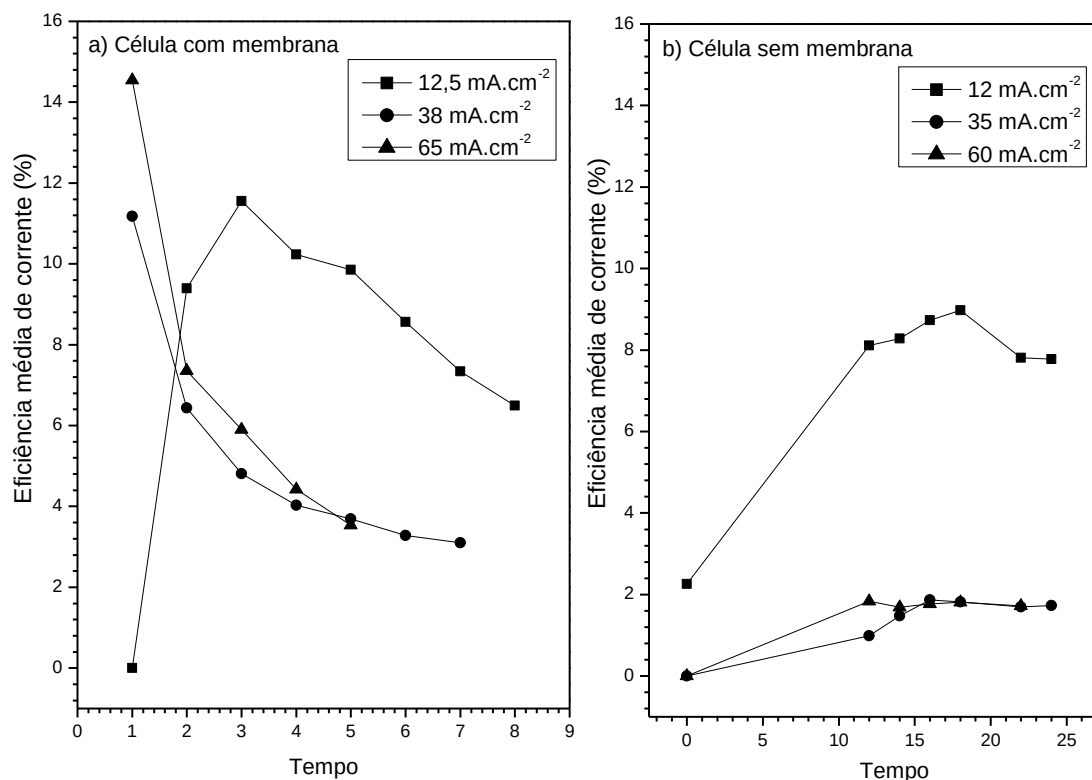


Figura 34: Eficiência média de corrente na eletro-oxidação obtida usando as células com membrana (a) e sem membrana (b) para a remoção de nitrogênio amoniacal da amostra.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho alcançou-se uma degradação de 90 % do nitrogênio amoniacal e 80 % da DQO. No caso da amostra utilizada neste estudo, ainda serão necessárias otimizações da eletro-oxidação ou inclusão de outros sistemas de remoção, conciliando a eficiência de consumo energético e a remoção do poluente. Porém a eletrooxidação se aprenstou muito eficaz na degradação de nitrogênio amoniacal e DQO, apesar de não ter não ocorrido uma remoção suficientemente elevada de N-NH₃ para descarte do efluente no mar, segundo a legislação ambiental vigente (20 mg.L⁻¹).

Nas condições de eletro-oxidações realizadas as maiores densidades de correntes (60 mA.cm⁻² e 65 mA.cm⁻²) mostraram-se mais promissoras, assim como as intermediárias (35 mA.cm⁻² e 38 mA.cm⁻²), que apresentaram remoções de aproximadamente 80% usando a célula (1) e 90% usando a célula (2). Isso indica que existe uma faixa de densidade de corrente ideal para a geração de agentes oxidantes e degradação de N-NH₃ pelo mecanismo de eletrooxidação indireto.

Quando foi realizado um ajustamento de pH nas densidades intermediárias, apenas na célula (1) foi observado maior eficiência, com 90% de degradação do nitrogênio amoniacal. Possivelmente a membrana catiônica Nafion- 424 influenciou na obtenção de melhores resultados de degradação do nitrogênio amoniacal.

O tempo de eletrólise usando a célula (1) foi menor que utilizando a célula (2), devido à presença da membrana catiônica. O pH final do processo, tanto usando a célula (1) quanto a célula (2) ficaram na faixa ácida. O eletrodo de $\text{Ti/TaO}_5\text{-IrO}_2$ e a membrana catiônica foram degradados durante os ensaios, porém o eletrodo de Ti/RuO_2 não apresentou corrosão. O consumo energético específico usando a célula (2) foi de 731 kWh.L^{-1} , maior que usando a célula (1) com membrana (278 kWh.L^{-1}) e a eficiência média de corrente foi menor usando a célula (2) aproximadamente de 2%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINHO, S.M.L., VILLAMIL, R.F. V, NETO, A.A., *et al.*, 2004, "O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo". In: Química Nova. v. 27, pp. 813–817.

AKYOL, A., CAN, O.T., DEMIRBAS, E., *et al.*, 2013, "A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant". In: Separation and Purification Technology. v. 112, pp. 11–19.

ALVES, P.A., 2010, Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil. Ms. Dissertação, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

ANDRES JUNIOR, D. A., 2015, Tratamento de águas residuais de indústrias de bebidas utilizando tratamento convencional e processos de separação com membrana. Msc. Dissertação. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erichim, RS.

AQUINO, S.F. DE, SILVA, S. DE Q., CHERNICHARO, C.A. DE L., 2006, "Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios". In: Engenharia Sanitária e Ambiental. v. 11, pp. 295–304.

AQUINO NETO, S. DE, 2009, Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos. Msc. Dissertação. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.

ASSOCIATION, A.P.H., ASSOCIATION, A.W.W., FEDERATION, W.E., 1999, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". Disponível em: <https://www.mwa.co.th/download/file_upload/SMWW_4000-6000.pdf>. Acessado em: 30 de Setembro de 2017.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA), 2016. Disponível em: <<http://anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>>. Acessado em: 20 Setembro 2016.

BARBIERI, E., DE ALMEIDA MARQUES, H.L., BONDIOLI, A.C.V., et al., 2014, "Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananeia-SP". In: Mundo da Saude. v. 38, pp. 105–115.

BEN-ASHER, R., LAHAV, O., 2016, "Electrooxidation for simultaneous ammonia control and disinfection in seawater recirculating aquaculture systems". In: Aquacultural Engineering. v. 72–73, pp. 77–87.

BONNIN, E.P., BIDDINGER, E.J., BOTTE, G.G., 2008, "Effect of catalyst on electrolysis of ammonia effluents". In: Journal of Power Sources. v. 182, pp. 284–290.

BUNCE, N.J., BEJAN, D., 2011, "Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia". In: Electrochimica Acta. v. 56, pp. 8085–8093.

CANDIDO, L., ANTONIO, J., GOMES, C.P., et al., 2013, "Electrochemical Treatment of Oil Refinery Wastewater for NH₃-N And COD Removal". In: International Journal of Electrochemical science. pp. 9187–9200.

CERNA, C. E. L., 2008, Degradação da amônia em efluentes com ácido de caro. Ms. Dissertação. Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

CETESB, 2011, "Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos.". In: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. pp. 326p.

CHEN, G., 2004, "Electrochemical technologies in wastewater treatment". In: Separation and Purification Technology. v. 38, pp. 11–41.

CONAMA, 2011, "Resolução CONAMA 430/2011". In: Diário Oficial da União. pp. 8. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 30 de Setembro de 2017.

DANTAS, T.L.P., JOSÉ, H.J., FÁTIMA, R. DE, et al., 2003, "Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater". In: Acta Scientiarum. Technology. v. 25, pp. 91–95.

DEZOTTI, M. W. C., 2008, Processos e técnicas para controle ambiental de efluentes líquidos. 1. ed. Rio de Janeiro, E-papers.

DIAS, J.S., 2012, "Nutrientes do que as plantas precisam?". In: UNIFERTIL Universal de Fertilizantes S.A. pp. 1–10.

DÍAZ, V., IBÁÑEZ, R., GÓMEZ, P., et al., 2011, "Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes". In: Water Research. v. 45, pp. 125–134.

DUARTE, L. DA C., JUCHEM, P.L., PULZ, G.M., et al., 2003, "Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varreura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros". In: The Journal of biological chemistry. v. 30, pp. 3–15.

ELNENAY, A.E.M.H., NASSEF, E., MALASH, G.F., et al., 2017, "Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation". In: Egyptian Journal of Petroleum. v. 26, pp. 203–208.

FORMENTINI, D. F., 2012, Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários. Ms. Dissertação. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR.

FREIRE, R.S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L.T., et al., 2000, "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas". In: Química Nova. v. 23, pp. 504–511.

FREIRE, D. D. C., SANT'ANNA Jr., G. L., 1998, "A proposed method modification for the determination of COD in saline Waters". In: Environmental Technology. v. 19, pp. 5.

GENDEL, Y., LAHAV, O., 2012, "Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation". In: Electrochimica Acta. v. 63, pp. 209–219.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION (IFA), 2016. Disponível em: <<http://ifadata.fertilizer.org/ucResult.aspx?temp=20160922112322>>. Acessado em: 18 Setembro 2016.

JARDIM, W.F., 2014, "Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais". In: Química nova. v. 37, pp. 1233–1235.

KAPAŁKA, A., KATSAOUNIS, A., MICHELS, N.L., *et al.*, 2010, "Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtOx-IrO₂". In: *Electrochemistry Communications*. v. 12, pp. 1203–1205.

KEHL, C.C.P.L., 2015, "Remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção em carvão ativado (Trabalho de conclusão de curso)". In: . pp. 33.

KIM, K.W., KIM, Y.J., KIM, I.T., *et al.*, 2005, "The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode". In: *Electrochimica Acta*. v. 50, pp. 4356–4364.

KIM, K.W., KIM, Y.J., KIM, I.T., *et al.*, 2006, "Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen". In: *Water Research*. v. 40, pp. 1431–1441.

LAHAV, O., BEN ASHER, R., GENDEL, Y., 2015, "Potential applications of indirect electrochemical ammonia oxidation within the operation of freshwater and saline-water recirculating aquaculture systems". In: *Aquacultural Engineering*. v. 65, pp. 55–64.

LIMA, R.M.G., DA SILVA WILDHAGEN, G.R., DA CUNHA, J.W.S.D., *et al.*, 2009, "Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process". In: *Journal of Hazardous Materials*. v. 161, pp. 1560–1564.

MAGRI, T. C., 2009, Eletro-oxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de íons cloreto. Ms. Dissertação. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.

MENESES, J.M. DE, VASCONCELOS, R. DE F., FERNANDES, T. DE F., *et al.*, 2012, "Tratamento do Efluente do Biodiesel Utilizando a Eletrocoagulação/Fotação: Investicação dos Parâmetros Operacionais". In: *Química Nova*. v. 35, pp. 235–240.

MEYER, S.T., 1994, "Use in water disinfection, trihalomethane formation, and potential risks to public health". In: *Cadernos de Saúde Pública*. v. 10, pp. 99–110.

MOURA, D.A.G., 2008, Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários. Ms. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

MUTHUVEL, M., BOTTE, G.G., 2009. "Trends in Ammonia Electrolysis". In: WHITE, R. E., VAYENAS, C. G. & GAMBOA-ALDEGA, M. E. (eds.), Modern Aspects of Eletrochemistry. 45. New York: Springer. pp. 207–243.

NAVAL, L.P., COUTO, T.C., 2005, "Remoção De Nitrogênio Amoniacal Em Efluentes De Sistemas Anaeróbios". In: Asociacion Interamericana de Ingenieria Sanitaria y Ambiental. pp. 5.

PASKULIAKOVA, A., TONRY, S., TOUZET, N., 2016, "Phycoremediation of landfill leachate with chlorophytes: Phosphate a limiting factor on ammonia nitrogen removal". In: Water Research. v. 99, pp. 180–187.

PELINSON, N. DE S., 2013, Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido à eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada. Ms. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, SP.

PINTO, P., 2003, "Nutrição nas Plantas". v. 20, pp. 10. Disponível em: <http://pedropinto.com/files/secondary/tlb/tlbII_trabalho1.pdf>. Acessado em: 30 de Setembro de 2017.

PONTES, P.P., 2003, Reatores UASB aplicados ao tratamento combinado de esgotos sanitários e lodo excedente de filtro biológico percolador. Ms. Dissertação. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

RAMALHO, A. M. Z., 2008, Estudo de reatores eletroquímicos para a remoção de Cu^+ , Zn, Fenol e BTEX em água produzida. Ms. Dissertação. Universidade ederal do Rio grande do Norte. Natal, RN.

SANGEETHA, S., SUJATHA, K., SENTHILKUMAAR, P., et al., 2011, "Acute toxicity of some agriculture fertilizers to fingerlings of Catla catla". In: Indian Journal of Science and Technology. v. 4, pp. 770–772.

SANTOS, I.D., AFONSO, J.C., DUTRA, A.J.B., 2011, "Electrooxidation of phenol on a Ti/RuO_2 anode: Effect of some electrolysis parameters". In: Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 22, pp. 875–883.

SCHEEREN, M.B., KUNZ, A., STEINMETZ, R.L.R., *et al.*, 2011, "O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de nitrogênio". In: Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. v. 15, pp. 1289–1297.

SIMPLÍCIO, N. DE C.S., 2015. Ecotoxicidade de fertilizantes: uma análise comparativa entre produtos a base de nitrogênio, fósforo e potássio e seus ingredientes ativos isoladamente. Ms. Dissertação. Universidade de Brasília, Brasília, DF.

STRATE, J., 2014, Avaliação do processo de eletrocoagulação/flotação para tratamento de efluente de indústria de laticínios. T.C.C. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Lajeado, RS.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 4. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2005. v. 1. 452p.

VIDAL-IGLESIAS, F.J., SOLLA-GULLÓN, J., MONTIEL, V., *et al.*, 2007, "Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(1 0 0) nanoparticles". In: Journal of Power Sources. v. 171, pp. 448–456.

YAO, J., ZHOU, M., WEN, D., *et al.*, 2016, "Electrochemical conversion of ammonia to nitrogen in non-chlorinated aqueous solution by controlling pH value". In: Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 776, pp. 53–58.

ZHE-FEI, F., WANG, Y., BOTTE, G. G., 2017 "Revisiting the electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported metal nanoparticle catalysts". In: Electrochimica Acta. v. 228, pp. 351-360.