



OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS AMONIACAIS EM ÁGUA INDUSTRIAL GERADA EM UNIDADES DE REFINO

Laisa Cristina Candido

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Dezembro de 2010

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS AMONIACAIS EM ÁGUA
INDUSTRIAL GERADA EM UNIDADES DE REFINO

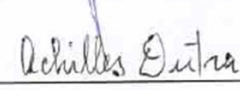
Laisa Cristina Candido

TESE 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 DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

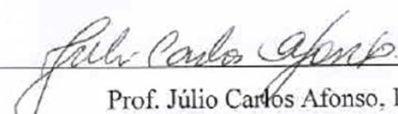
Examinada por:



Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D. Sc.



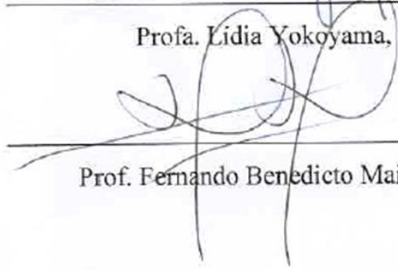
Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.



Prof. Júlio Carlos Afonso, D. Sc.



Profa. Lidia Yokoyama, D. Sc.



Prof. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2010

Candido, Laisa Cristina

Oxidação Eletroquímica de Compostos Amoniacais em Água Industrial Gerada em Unidades de Refino/ Laisa Cristina Candido. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIV, 89 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 76-89.

1. Nitrogênio Amoniacal. 2. Eletrodos. 3. Oxidação eletroquímica. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

À minha amada família.

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa concluída! Agradeço a Deus por me conceder tudo o que precisei para alcançar meus objetivos. Foi uma longa jornada, mas Ele esteve sempre ao meu lado, tenho certeza.

E nada deste trabalho seria possível sem o importante apoio dos meus queridos familiares, amigos e colegas.

Agradeço imensamente à minha família, principalmente a meus pais, pedra fundamental da minha existência. Agradeço a paciência e apoio incondicional de meus amigos, família que escolhi.

Grande mestre e amigo José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, muitíssimo obrigada! Pela preciosa paciência e sabedoria, pela orientação e apoio constantes.

Um enorme OBRIGADA aos queridos amigos e toda equipe do Laboratório de Corrosão da COPPE, técnicos, alunos e funcionários, que sempre me apoiaram e ajudaram no que precisei. Agradeço especialmente ao querido Alecir. Sem você, o que seriam dos meus corpos de prova? Iranildes, muito obrigada também por ceder seus eletrodos.

Enfim, antes que eu cometa alguma injustiça, digo a todos que fazem parte da minha vida: MUITO OBRIGADA!

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

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS AMONIACAIS EM ÁGUA INDUSTRIAL GERADA EM UNIDADES DE REFINO

Laisa Cristina Candido

Dezembro/2010

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho propõe uma metodologia eletroquímica para a remoção do nitrogênio amoniacal presente em efluentes de unidades de refino de petróleo. Através das técnicas de voltametria cíclica e polarização anódica, foram estudados e selecionados os materiais mais adequados a serem utilizados como anodo no sistema eletrolítico. A eletrólise do efluente amoniacal simulado foi então realizada com anodos de níquel, grafite e DSA do tipo Ti/RuO₂ e catodo de aço-carbono. Os resultados indicaram a necessidade do uso de oxidantes indiretos como cloreto, auxiliares ao processo eletrolítico. Os anodos de níquel e grafite não apresentaram bom desempenho, sofrendo processos degradativos e não removendo o nitrogênio amoniacal de modo a enquadrar o efluente tratado nos limites determinados pela Resolução 357 (2005) do CONAMA. O sistema eletrolítico composto por anodo DSA do tipo Ti/RuO₂, catodo de aço-carbono e densidade de corrente $j=20 \text{ mA/cm}^2$, aliado ao uso de hipoclorito de sódio como oxidante indireto, promoveu a remoção de mais de 99% do nitrogênio amoniacal, com a menor variação do pH. Os valores de NH₃, NH₄⁺, pH, ferro solúvel, nitrito e nitrato ficaram dentro dos limites estabelecidos pela Resolução 357 (2005) do CONAMA para lançamento de efluentes industriais.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF AMMONIACAL COMPOUNDS IN
INDUSTRIAL WASTEWATER GENERATED BY OIL REFINERY UNITS

Laisa Cristina Candido

December/2010

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work proposes an electrochemical method for the removal of ammoniacal compounds present in refinery wastewaters. Using cyclic voltammetry and anodic polarization tests, some materials were evaluated for their use in the electrolytic treatment system. The electrolysis of simulated ammonia effluent was performed using Nickel, Graphite and Ti/RuO₂ DSA type electrodes as anodes and carbon steel as the cathode. The electrolysis results indicated that indirect oxidants such as Cl⁻ are necessary for a better electrolytic system performance. Nickel and Graphite anodes were not capable of removing ammoniacal compounds properly and were also damaged during the electro oxidation process. The best results were achieved by the Ti/RuO₂ DSA type anode. The adequate electrolytic system was composed by the DSA anode, carbon steel as the cathode and $j=20 \text{ mA/cm}^2$, using sodium hypochlorite as an indirect oxidant. This electrochemical system provided more than 99% of ammonia compounds removal and the treated simulated effluent was in accordance with 357 CONAMA Resolution (2005) for industrial effluent disposal.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SIGLAS	xiv
I. INTRODUÇÃO	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1.Efluentes hídricos das unidades de refino de petróleo	4
II.2.Legislação Ambiental atual	7
II.3.Efluentes hídricos amoniacais	10
II.4.Nitrogênio ammoniacal	12
II.5.Decomposição eletroquímica do nitrogênio amoniacal	13
II.6.Tecnologias para o tratamento de efluentes	19
II.7.Tecnologia eletroquímica para a remoção do nitrogênio amoniacal	23
III. MATERIAIS E MÉTODOS	37
III.1. Avaliação e seleção de materiais	37
III.1.1.Materiais	37
III.1.2.Soluções	38
III.1.3.Ensaio Eletroquímico	38

III.2.	Eletrólise	40
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
IV.1.	Avaliação e seleção de materiais	43
IV.1.1.	Platina e DSA	43
IV.1.2.	Alumínio Anodizado	49
IV.1.3.	Grafite	51
IV.1.4.	Níquel	54
IV.2.	Eletrólise	59
IV.2.1.	Eletrólise com anodo DSA	59
IV.2.2.	Eletrólise com anodo de grafite	66
IV.2.3.	Eletrólise com anodo de Ni	69
V.	Conclusões	74
VI.	Sugestões para trabalhos futuros	75
VII.	Referências Bibliográficas	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Variação das frações molares de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e HOCl/OCl^- com o pH em 25°C [22]	16
Figura 2	Classificação geral dos processos estudados nos últimos 10 anos em tratamento de águas efluentes amoniacais [18]	22
Figura 3	Esquema simplificado da unidade de tratamento de águas ácidas – UTA [3]	23
Figura 4	Esquema básico de um sistema eletrolítico composto por célula eletrolítica e fonte de corrente DC	25
Figura 5	Célula eletrolítica: 1) eletrodo de Ti metálico localizado no compartimento catódico; 2) compartimento catódico; 3) saída do eletrólito do compartimento catódico; 4) Saída de eletrólito do compartimento anódico; 5) Compartimento anódico; 6) Eletrodo DSA; 7) Saída para recolhimento do N_2 . [2]	28
Figura 6	Percentual de remoção eletroquímica de nitrogênio amoniacal em função da $[\text{Cl}^-]$, com densidade de corrente de 5 mA/cm^2 e $\text{pH}=7$ [46]	30
Figura 7	Influência do material do anodo na remoção eletroquímica do NH_4^+ com formação de nitrato em ausência de Cl^- [60]	31
Figura 8	Influência do material do anodo na remoção eletroquímica do NH_4^+ com formação de nitrato em meio contendo Cl^- [60]	32
Figura 9	Esquema do tratamento eletroquímico desenvolvido por [9]	34
Figura 10	Esquema do sistema eletroquímico para ensaios de voltametria cíclica e polarização anódica	39
Figura 11	Célula eletrolítica para os ensaios de eletrólise	41

Figura 12	Polarização anódica dos eletrodos de Pt e DSA em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4	43
Figura 13	Voltametria cíclica da Pt em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=7. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s	45
Figura 14	Voltametria cíclica da Pt em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s	45
Figura 15	Voltametria cíclica do eletrodo DSA em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4. Velocidade de varredura de 5 mV/s	48
Figura 16	Polarização anódica do eletrodo de Al anodizado em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4	49
Figura 17	Voltametria cíclica do Al anodizado em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s	50
Figura 18	Polarização anódica do eletrodo de Grafite em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4	52
Figura 19	Voltametria cíclica do eletrodo de grafite em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s	53
Figura 20	Polarização anódica do eletrodo de Ni em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4	55
Figura 21	Voltametria cíclica do Ni em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=7. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s	56
Figura 22	Voltametria cíclica do Ni em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s	56

Figura 23	Corrosão localizada no eletrodo de aço-carbono iniciada antes da eletrólise	60
Figura 24	Eletrólise com anodos de Grafite. a) Solução antes da eletrólise; b) Solução depois da eletrólise; c) Anodo de grafite antes da eletrólise; d) Anodo de grafite depois da eletrólise	67
Figura 25	Célula eletrolítica após eletrólise da solução amoniacal contendo NaOCl. Degradação do eletrodo de grafite com depósitos ao fundo da célula	69
Figura 26	Superfície dos anodos de Ni usados no processo de eletrólise de solução amoniacal antes e após a eletrólise	71
Figura 27	Solução amoniacal após eletrólise com anodos de Ni	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Geração de efluentes nas refinarias brasileiras em 2004 [26]	5
Tabela 2	Valores limítrofes definidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) relativa a lançamento de efluente industrial [27]	9
Tabela 3	Tecnologias de tratamento de água e efluentes nas refinarias brasileiras [26]	20
Tabela 4	Metodologia adotada para a análise das concentrações de NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe e Ni das amostras eletrolíticas	42
Tabela 5	Resultados obtidos com a eletrólise da solução amoniacal usando anodo DSA	59
Tabela 6	Remoção do nitrogênio amoniacal em função da concentração de Cl^-	61
Tabela 7	Resultados obtidos com a eletrólise de solução amoniacal usando NaOCl	64
Tabela 8	Resultados obtidos com a eletrólise da solução amoniacal usando NaOCl e catodo com área quatro vezes maior do que a área do anodo	65
Tabela 9	Resultados obtidos com a eletrólise da solução amoniacal usando anodo de Grafite	68
Tabela 10	Resultados obtidos com a eletrólise de solução amoniacal usando anodo Ni	70

LISTA DE SIGLAS

AC	Corrente Alternada
BDD	Anodo de Boro dopado com Diamante
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPPE	Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia
DC	Corrente Contínua
DSA	Anodos Dimensionalmente Estáveis
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
ICA	Índice de Consumo de Água
LUBNOR	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste – Refinaria Petrobras
MMA	Ministério de Meio Ambiente
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
RECAP	Refinaria de Capuava – Refinaria Petrobras
REDUC	Refinaria Duque de Caxias – Refinaria Petrobras
REFAP	Refinaria Alberto Pasqualini – Refinaria Petrobras
REGAP	Refinaria Gabriel Passos – Refinaria Petrobras
REMAN	Refinaria Isaac Sabbá – Refinaria Petrobras
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas – Refinaria Petrobras
REPLAN	Refinaria de Paulínia – Refinaria Petrobras
REVAP	Refinaria Henrique Lage – Refinaria Petrobras
RLAM	Refinaria Landulpho Alves – Refinaria Petrobras
RPBC	Refinaria Presidente Bernardes – Refinaria Petrobras
SISNAMA	Sistema Nacional de Meio Ambiente
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UTA	Unidade de Tratamento de Águas Ácidas

I. INTRODUÇÃO

A minimização do impacto poluidor por parte de grandes complexos industriais é de vital importância para o desenvolvimento sustentável do planeta. Os efluentes gerados por essas unidades industriais devem ser tratados e enquadrados de acordo com os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente, podendo até serem reaproveitados em seus processos, reduzindo assim a demanda global de água [1-5].

As companhias petrolíferas, no contexto ambiental, são grandes geradoras de poluição. Consomem enormes quantidades de energia e água, produzindo igualmente grande quantidade de efluentes líquidos e rejeitos sólidos de difícil tratamento, além da emissão de gases tóxicos para a atmosfera. A etapa de refino é o centro da indústria de petróleo, pois, sem a separação em seus diversos componentes, o petróleo em si possui pouco ou nenhum valor prático e comercial [6]. A quantidade de efluente hídrico gerado por esse tipo de unidade industrial é relativamente proporcional às quantidades de óleo refinado. No caso do Brasil, as refinarias podem gerar entre 0,40 e 1,60 m³ efluente por m³ de óleo refinado na planta [6].

Os tratamentos químicos, físico-químicos e biológicos convencionais são os comumente aplicados a efluentes industriais, podendo apresentar limitações econômicas e de eficiência, gerando subprodutos nocivos e deixando substâncias tóxicas nas águas residuárias [1,2,6,7]. Esses processos geralmente necessitam de grandes áreas de instalação e geram altos custos para a sua implementação [1]. Além do mais, o desenvolvimento necessário para suprir a demanda tecnológica da sociedade atual tem promovido a geração de novos produtos de descarte nas plantas industriais, produtos estes muitas vezes não facilmente degradáveis pelos processos convencionais de tratamento [8].

A utilização do tratamento eletroquímico como alternativa aos tratamentos existentes tem apresentado excelentes resultados [1-3,9-12]. Esta técnica possui grande compatibilidade ambiental, além de apresentar vantagens como facilidade de automação, versatilidade, eficácia e baixo custo [5,13]. Os processos eletroquímicos geralmente requerem condições normais de temperatura e pressão e os parâmetros do processo podem ser criteriosamente controlados, minimizando perdas e otimizando o

consumo de energia. A aplicação deste tipo de tratamento a diferentes tipos de resíduos industriais é de grande utilidade quando os efluentes apresentam substâncias pouco biodegradáveis em sua composição. Como exemplo, a eletrólise tem sido empregada para a destruição do cianeto e remoção de metais pesados [5], redução dos teores de sulfeto em águas ácidas geradas durante o processo de refino do petróleo [3], remoção de compostos amoniacais [2,4,14-16], remoção de fenóis [11,17], entre outros.

No caso específico das refinarias de petróleo, os efluentes gerados por algumas unidades de processamento do óleo apresentam considerável concentração de nitrogênio amoniacal, o que engloba as espécies NH_4^+ e NH_3 , devido às impurezas presentes na constituição primitiva do petróleo e dos aditivos utilizados na sua extração. NH_4^+ e NH_3 entre outros compostos amoniacais também podem ser gerados durante as etapas de processamento do óleo [18] e precisam ser removidos por apresentarem elevada toxicidade.

Efluentes amoniacais podem promover o processo de eutrofização quando não tratados corretamente antes do descarte; podem ainda comprometer a possibilidade do reuso da corrente aquosa para fins industriais [19]. O tratamento eletroquímico deste tipo de efluente é termodinamicamente viável e favorável à geração de H_2 e N_2 , espécies bastante estáveis, ao invés de NO_x e CO_x [5,19-21]. Adicionalmente, o hidrogênio produzido pode ser reaproveitado sob a forma de energia [3,5] e o nitrogênio liberado para a atmosfera, sem implicações ambientais. No entanto, a remoção do nitrogênio amoniacal em efluentes industriais não se constitui num processo simples. Variações de temperatura, pressão e pH são capazes de alterar o equilíbrio da amônia/ion amônio e seus produtos em solução, influenciando o rendimento final do processo de tratamento [18,20,22,23].

Desta forma, o objetivo do presente trabalho é propor um método de tratamento eletrolítico que seja capaz de remover o nitrogênio amoniacal presente em efluentes específicos de unidades de refino de petróleo, enquadrando o produto final nos limites estabelecidos pela legislação brasileira atual para poluentes em lançamentos de efluente. Neste caso, o efluente a ser tratado é a água ácida em uma etapa intermediária de seu tratamento usual, a saber, após a remoção do H_2S . A água ácida é uma corrente aquosa proveniente principalmente das unidades de destilação atmosférica e craqueamento

catalítico, cuja composição inicial é rica em H_2S e nitrogênio amoniacal, com valores médios de pH entre 9 e 10 [3]. Os processos de eletrólise e outras técnicas comumente utilizados na remoção de compostos amoniacaais foram cuidadosamente estudados. A partir de dados bibliográficos, foram selecionados e analisados potenciais materiais para a confecção dos eletrodos para as reações anódicas. Num segundo momento, os melhores materiais indicados nesta primeira etapa foram utilizados para os testes de eletrólise. Variações de pH, nitrogênio amoniacal e produtos da eletrólise foram acompanhadas com o tempo de tratamento.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Efluentes hídricos das unidades de refino de petróleo

Os efluentes industriais têm sua composição variada de acordo com a área de atuação da indústria correspondente. No geral, são caracterizados pela presença de poluentes como metais pesados, produtos orgânicos, nitratos, fluoretos, sulfetos, nitrogênio amoniacal, entre outros [24].

O impacto ambiental provocado pelo descarte destes efluentes é avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos presentes, os quais podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Alguns destes constituintes permanecerão dissolvidos, enquanto outros tendem a desaparecer, seja por decomposição ou por evaporação. Os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles associados aos compostos de média e alta toxidez que permanecem solúveis após o descarte.

As refinarias de petróleo são unidades industriais de elevado caráter poluidor. Dentre os contaminantes mais comuns em seus efluentes líquidos se encontram hidrocarbonetos (na forma livre e emulsificada), fenóis (incluindo cresóis e xilenóis), sulfetos, cianetos, metais pesados, e compostos nitrogenados, sobretudo sais de amônio [18,25].

No entanto, as atividades de exploração e produção de petróleo também se constituem fontes geradoras de poluentes. Junto à produção de petróleo, ocorre a produção concomitante de água, representando a maior corrente de resíduo durante este processo. A quantidade de água produzida depende das características dos mecanismos naturais ou artificiais de produção e das características das rochas reservatório [2]. As águas produzidas apresentam, em geral, altos teores de metais pesados como cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, além de produtos químicos adicionados durante o processo de exploração do petróleo como inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, desmulsificantes, metanol e glicol. Além destes, ainda está presente em sua composição uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos cujo volume tende a crescer à medida que o campo envelhece. Além dos metais pesados acima mencionados acham-se ainda cátions como K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} .

As indústrias de refino utilizam quantidades consideráveis de água para suas atividades, o que acaba contribuindo para o aumento da quantidade de efluentes a serem tratados. Com informações obtidas do consumo de água de refinarias brasileiras no ano de 2004, Schor [26] obteve o indicador chamado Índice de Consumo de Água, ICA, que mede a ecoeficiência de uma unidade industrial, ou seja, o quão sustentável esta unidade é. Quanto menor o ICA, melhor é a ecoeficiência da refinaria e menor é o uso de água para as atividades de processamento do petróleo. No exemplo particular da REDUC, em 2004 seu ICA foi de 1,19 m³ de água para cada m³ de petróleo processado. Comparando com as demais refinarias da Petrobras S.A., este ICA foi o maior, superando os índices da REPLAN e RLAM, que são as duas maiores refinarias do Brasil.

Outro indicador interessante nesta avaliação de ecoeficiência é a razão entre a geração de efluente e a quantidade de óleo processado. A Tabela 1 adaptada de [26] fornece os seguintes dados:

Tabela 1 - Geração de efluentes nas refinarias brasileiras em 2004 [26]

REFINARIA	INÍCIO DA ATIVIDADE	PROCESSADO (m ³ /dia)	EFLUENTES (m ³ /dia)	EFLUENTE/ÓLEO
LUBNOR	1966	675	678	1,00
REMAN	1957	7.247	3.287	0,45
RECAP	1954	7.339	2.194	0,30
REPAR	1977	28.230	8.852	0,31
REFAP	1968	17.199	6.546	0,38
REVAP	1980	37.927	10.276	0,27
REGAP	1968	21.156	9.483	0,45
RLAM	1950	40.277	15.989	0,40
RPBC	1955	23.926	21.381	0,89
REDUC	1961	34.741	25.285	0,73
REPLAN	1972	55.799	13.745	0,25

Neste caso, a refinaria LUBNOR possui o pior resultado, gerando uma quantidade de efluente proporcional ao volume de óleo processado. Este indicador também mostra resultado insatisfatório para as refinarias RPBC e REDUC.

Desta forma, através dos indicadores mencionados, percebe-se a importância de investimentos em projetos de racionalização do uso da água e reuso de efluentes industriais tratados. Já existem estudos e propostas para a implantação de tais programas em diversos países.

No Brasil, devido à visão equivocada de abundância de água, o reuso começa a adentrar lentamente no planejamento estratégico e no sistema de gestão ambiental de indústrias. Com a criação da Política Nacional de Recursos Hídricos – PNRH, Lei nº 9.433 de 1997, com a instituição dos instrumentos de gestão dos recursos hídricos *Outorga de Direito de Uso* e *Cobrança pelo Uso da Água* e com criação dos Comitês e Agências de Bacia Hidrográfica com suas fórmulas de cobrança, a indústria passa a ser duplamente contemplada, tanto na captação da água quanto na diluição do efluente industrial gerado [26].

Os efluentes de processo podem ser definidos, segundo Mariano [6], como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo (na forma líquida ou gasosa), e que podem conter, além deste, outros compostos químicos resultando em soluções ácidas, soluções contendo soda, águas de lavagem de petróleo cru e de seus derivados, água proveniente de dessalinização (com grande quantidade de sulfeto), condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, bem como da limpeza ou regeneração com vapor dos catalisadores de processo. Além disso, deve-se incluir a água das chuvas, que poderão estar ou não contaminadas, dependendo da região da refinaria de onde foram drenadas.

Depois do resfriamento, a geração de vapor aparece como o segundo principal uso de água em unidades de refino, para abastecimento de caldeiras. O contato direto do vapor com frações de petróleo pode gerar um condensado contaminado que se soma à corrente de efluentes gerados.

A alcalinidade dos efluentes, que ocorre sob a forma de hidróxidos de sódio, cálcio e amônio, além de carbonatos, tem sua origem em processos como etapas de adoçamento e purificação de gases ácidos, tratamento cáustico de destilados, controle de corrosão, unidades de refrigeração que usam amônia e craqueamento catalítico. A presença de compostos fenólicos, naftênicos, nitrogenados e organosulfurados confere o

odor característico desses efluentes, tendo como principais fontes as operações de tratamento para a retirada de compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurosos do petróleo cru e derivados, decomposição dos produtos da destilação e craqueamento catalítico e das águas provenientes dos condensadores e da dessalinização.

A cada etapa de refino diferentes tipos de efluentes são gerados, de modo que não é possível generalizar a quantidade de poluente gerado por quantidade de petróleo processado. Não existem duas refinarias semelhantes em tamanho, tipo de óleo processado, grau de complexidade, idade e condições de operação das unidades de processamento, além do que, os aspectos qualitativos e quantitativos dos efluentes variam bastante [3].

Assim, o interesse deste trabalho recai sobre efluentes de unidades de refino ricos em nitrogênio amoniacal, devido ao seu grande potencial energético, pela geração de H_2 , e ambiental [3]. Uma vez tratado o efluente amoniacal, este não se constituirá em maiores riscos ao meio ambiente ao ser descartado dentro dos padrões estabelecidos pela legislação. O potencial energético recai sobre a capacidade de se obter hidrogênio a partir do tratamento eletrolítico da amônia ou do íon amônio, fonte de energia limpa e que pode ser utilizada para reabastecer o próprio processo de eletrólise.

II.2 – Legislação Ambiental atual

Nos últimos tempos, a legislação ambiental tornou-se mais restritiva. A crescente consciência do desenvolvimento sustentável e conseqüente necessidade da preservação do meio ambiente têm levado a uma rigorosa regulamentação de limites toleráveis para a concentração de produtos considerados nocivos.

Considerando o grande número de fontes geradoras de poluentes e contaminantes e com o objetivo de manter ou melhorar a qualidade dos mananciais hídricos, os lançamentos de efluentes são regulados por normas estabelecidas e definidas por entidades governamentais. No caso brasileiro, o SISNAMA (Sistema Nacional de Meio Ambiente) é a competência nacional responsável pela gestão ambiental do país. É constituído por órgãos e entidades da União e por fundações mantidas e instituídas pelo

poder público, responsáveis pela proteção e melhoria da qualidade ambiental [6]. Os órgãos constituintes deste sistema são o MMA (Ministério de Meio Ambiente), IBAMA e o CONAMA, órgão consultivo e deliberativo, cuja função é assessorar, estudar e propor, ao Conselho de Governo, diretrizes de políticas governamentais para o meio ambiente e os recursos naturais, além de deliberar sobre normas e padrões compatíveis com o meio ambiente ecologicamente equilibrado e essencial à sadia qualidade de vida. Dentre suas atividades, uma delas é definir o nível de tolerância para lançamentos diretos ou indiretos de efluentes de qualquer fonte poluidora nos corpos de água.

Em 2005, o CONAMA publicou uma resolução mais atualizada, contendo uma seção específica para lançamento de efluentes industriais, com os limites máximos toleráveis para determinados contaminantes. Esta resolução foi atualizada em 2008 com pequenas alterações para os limites de alguns contaminantes [27]. A Tabela 2 adaptada de [27] mostra a Resolução CONAMA 357 (2005) atualizada e pode ser visualizada na página seguinte [2,27].

Tabela 2 - Valores limítrofes definidos pela Resolução CONAMA 357 (2005) relativa a lançamento de efluente industrial [27]

PARÂMETRO	VALOR MÁXIMO PERMITIDO PARA DESCARTE
pH	5 a 9
TEMPERATURA	< 40°C
MATERIAIS SEDIMENTÁVEIS	1 mg/L
MATERIAIS FLUTUANTES	0 mg/L
ÓLEOS MINERAIS	20 mg/L
ÓLEOS VEGETAIS E GORDURAS ANIMAIS	50 mg/L
ARSÊNIO TOTAL	0,5 mg/L
BÁRIO TOTAL	5 mg/L
BORO TOTAL	5 mg/L
CÁDMIO TOTAL	0,2 mg/L
CHUMBO TOTAL	0,5 mg/L
CIANETO TOTAL	1 mg/L
CIANETO LIVRE	0,2 mg/L
COBRE DISSOLVIDO	1 mg/L
CROMO TOTAL HEXAVALENTE	0,1 mg/L
CROMO TRIVALENTE	1 mg/L
ESTANHO TOTAL	4 mg/L
FERRO DISSOLVIDO	15 mg/L
FLUORETO TOTAL	10 mg/L
MANGANÊS DISSOLVIDO	1 mg/L
MERCÚRIO TOTAL	0,01 mg/L
NÍQUEL TOTAL	2 mg/L
NITROGÊNIO AMONÍACAL TOTAL	20 mg/L
PRATA TOTAL	0,1 mg/L
SELÊNIO TOTAL	0,3 mg/L
SULFETO	1 mg/L
ZINCO TOTAL	5 mg/L
FENÓIS TOTAIS	0,5 EM C ₆ H ₅ OH mg/L
CLOROFÓRMIO	1 mg/L
DICLOROETENO	1 mg/L
TETRACLORETO DE CARBONO	1 mg/L
TRICLOROETENO	1 mg/L

A Resolução CONAMA 357 (2005) estabeleceu o limite para nitrogênio amoniacal total em 20 mg/L, sendo esta a única forma nitrogenada controlada em lançamentos de efluentes. As formas nitrito e nitrato não são enquadradas por esta Resolução. Por outro lado, dependendo do destino do efluente tratado, a qualidade da água poderá ser baseada nos padrões nacionais de potabilidade, que também são regidos por esta mesma resolução, em seção específica para águas potáveis. Poderá também ser baseada em documentos como a Portaria 518, de 25 de março de 2004. Este documento foi elaborado pelo Ministério da Saúde, e, no que diz respeito aos compostos nitrogenados em água potável, tanto a Resolução 357 (2005) como a Portaria determinam concentrações máximas de 10 mg/L para N-NO_3^- , 1,0 mg/L para N-NO_2^- e 1,5 mg/L para NH_3 [27-30]. No reuso para fins industriais, os padrões de qualidade adotados dependerão também do destino do efluente tratado. O limite tolerável de nitrogênio amoniacal, por exemplo, pode ser de até 1 ppm se o objetivo é a recirculação de água tratada em sistemas de resfriamento [31]. Cabe ainda mencionar a existência de leis estaduais para o controle do descarte de efluentes, sendo nelas o valor limítrofe para o nitrogênio amoniacal 5 mg/L.

A legislação diretamente relacionada à atividade de refino é dividida em duas categorias: a primeira se refere à redução dos impactos ambientais e a segunda às especificações de composição dos produtos, a fim de que o uso dos mesmos afete menos o meio ambiente [6]. De um modo geral, as exigências ambientais demandam significativas alterações em processos e equipamentos, produzindo assim, a necessidade de investimentos consideráveis. A nova Lei de Gestão dos Recursos Hídricos (Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei nº 9433 de 08/01/97) incrementou a relevância dos estudos desenvolvidos nesta área [18].

II.3 – Efluentes hídricos amoniacais

Os efluentes de unidades de refino de petróleo têm diferentes origens [1], ocorrendo principalmente em:

- ❖ Vazamentos ou derrames dos equipamentos de refrigeração;
- ❖ Condensado das operações de retificação dos vapores;

- ❖ Águas de lavagem da dessalgadora;
- ❖ Perdas durante a abertura ou fechamento de equipamentos;
- ❖ Esgotamento dos tanques de armazenagem;
- ❖ Descargas das torres de resfriamento;
- ❖ Despejos dos condicionadores e equipamentos de limpeza de água;
- ❖ Fontes diversas, como água de escoamento das chuvas, água resultante da lavagem de áreas ou equipamentos e esgotos domésticos.

O processo de dessalinização é um grande contribuinte na geração de efluentes ricos em NH_4^+ [6]. Na dessalgadora, o petróleo cru é aquecido com cerca de 3% a 10% de seu volume em água, e esta dissolve os sais indesejáveis presentes no óleo. Esta água é então separada através da adição de desmulsificadores e/ou pela aplicação de um elevado potencial elétrico [6]. Sua composição contém íons amônio em elevada concentração, além de componentes como fenóis, sólidos em suspensão e cloretos. A estocagem e transferência de petróleo também geram efluentes ricos em compostos de nitrogênio. Destilação atmosférica, coqueamento, hidrocrackeamento, crackeamento térmico (efluente extremamente alcalino) e catalítico (alta concentração de sais nas águas geradas) e reforma catalítica geram efluentes ricos em aminas e sais de amônio, além de fenóis, tiofenóis, cloretos, sulfetos e outros poluentes.

Processos como hidrotratamento e desasfaltação produzem águas contendo amônia. Operações especiais, como adoçamento, esgotamento e filtração, produzem efluentes contendo compostos de nitrogênio, além de compostos de enxofre e cloretos, entre outros. Processos de purificação e extração geram efluentes com presença de sais amoniacais, aminas, fenóis, glicóis, entre outros.

Existe ainda uma corrente de efluentes específica, originada da condensação dos vapores de água e hidrocarbonetos em presença de uma fase vapor destes últimos que freqüentemente contém nitrogênio amoniacal, H_2S e cianetos voláteis. Essa é a corrente das *águas ácidas*, que surge principalmente das unidades de destilação atmosférica e crackeamento catalítico [3]. As concentrações de nitrogênio amoniacal, $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, e H_2S são bastante elevadas nesse tipo de efluente, acima de 1000 mg/L, e demandam tratamento em unidades específicas chamadas UTA – Unidades de Tratamento de

Águas Ácidas. O H_2S é removido numa primeira etapa, gerando uma corrente concentrada em nitrogênio amoniacal. Esta parte amoniacal da água ácida então pré-tratada é o objeto do presente estudo para a proposição de um sistema eletrolítico em substituição ao normalmente utilizado para a decomposição das espécies $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

II.4 – Nitrogênio Amoniacal

O nitrogênio em sua forma amoniacal, $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$, é um poluente de elevada toxicidade, tratando-se de nutriente de algas e outros microorganismos, podendo promover o fenômeno da eutrofização. Este fenômeno significa basicamente o enriquecimento nutritivo do meio por substâncias orgânicas e inorgânicas de nitrogênio e fósforo, que, juntamente com o carbono, constituem os três nutrientes essenciais à matéria orgânica [2]. O excesso destes nutrientes promove o crescimento excessivo de algas e plantas comprometendo o ambiente aquático. Além dos perigos ambientais representados pela eutrofização, espécies nitrogenadas - NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- - em água potável podem causar efeitos crônicos no ser humano.

Por conta deste panorama, torna-se imprescindível o tratamento de efluentes que contenham estes componentes de modo a enquadrar a água tratada dentro dos padrões determinados para a sua finalidade evitando o comprometimento do meio ambiente e da saúde humana.

Como já mencionado, o nitrogênio amoniacal contido em efluentes de unidades de refino engloba as formas amônia (NH_3) e íon amônio (NH_4^+). O equilíbrio entre estas espécies é dependente do pH, de acordo com a Equação (1) [18,20,22,23].



$$\text{pKb} = 4.74$$

Para valores de pH acima de 10, o equilíbrio é totalmente deslocado para a direita e a espécie amônia é predominante. Para valores de $\text{pH} \leq 7$ a espécie predominante é o íon amônio [18, 20,22,23,31]. No intervalo entre estes limites de pH, as espécies NH_3 e NH_4^+ coexistem em equilíbrio.

A temperatura também influencia o equilíbrio demonstrado pela Equação (1). O incremento da temperatura implica na predominância da amônia, deslocando o equilíbrio da Equação (1) para a direita [21]. A espécie amônia é bastante volátil e é reconhecidamente mais tóxica que o íon amônio [23].

A fração amônia gasosa em função da temperatura pode ser estimada conforme o modelo em [23] e mostrado nas Equações (2) e (3).

$$\text{pKa} = 0,09018 + [2.729,92/(273,2 + T \text{ } ^\circ\text{C})] \quad (2)$$

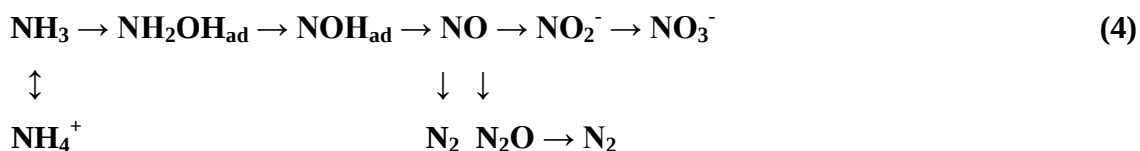
$$f \text{ (fração de amônia gasosa)} = 1 / [10^{(\text{pKa} - \text{pH})} + 1] \quad (3)$$

A dependência do equilíbrio entre as espécies constituintes do nitrogênio amoniacal em relação à temperatura e ao pH é um fator muito importante no processo de remoção destes compostos. A espécie predominante determinará o mecanismo e até mesmo os produtos mais favoráveis a serem obtidos através das reações eletroquímicas, influenciando na determinação dos parâmetros e controle do processo.

II.5 – Decomposição eletroquímica do nitrogênio amoniacal

O processo de decomposição da amônia ou íon amônio é fortemente dependente do pH do meio. Este processo pode ocorrer através de diversas etapas, levando à formação de diferentes compostos como N_2 , óxidos nitrogenados, nitrito e até mesmo nitrato.

A seqüência de possíveis reações e produtos está simplificada na Equação (4) [20,22].



A seletividade destas reações é função dos valores de pH e potenciais ou densidade de corrente selecionados para o processo eletroquímico. Através do adequado controle destes parâmetros é possível evitar reações e sub-produtos indesejáveis, criando condições eletrolíticas termodinamicamente favoráveis para a obtenção de N₂ como produto final [2,5,7,12,20,22,33]. O N₂ é uma espécie estável sob condições ambientais típicas (pH entre 3 e 10 e potencial redox entre -0,5 e +1,2 V), não apresentando risco ambiental por ser inerte, de sorte que a conversão desejada é termodinamicamente favorável. Além do mais, a energia livre de Gibbs da amônia é maior do que a da molécula de N₂, possibilitando a sua decomposição em nitrogênio gasoso através do método eletroquímico [20].

A possibilidade de reações catódicas dos produtos intermediários gerados no anodo não deve ser descartada – alguns compostos podem ser reconvertidos a amônia ou íon amônio no catodo, diminuindo assim a eficiência do processo eletrolítico de tratamento [5,10,20,22,32]. Ao mesmo tempo, devido à versatilidade do processo de eletrólise, as reações de redução dos sub-produtos podem ser dirigidas seletivamente na direção da formação de nitrogênio, bastando proporcionar condições termodinamicamente favoráveis a isto através do controle dos potenciais atingidos pelos eletrodos.

Devido à dependência em relação ao pH, a decomposição eletrolítica do nitrogênio amoniacal seguirá diferentes mecanismos, como mencionado previamente. De acordo com a Equação (1), em meio alcalino a espécie NH₃ é predominante. O mecanismo de eletro oxidação desta espécie foi proposto por Gerischer e Mauerer [34]. A completa oxidação ocorrerá baseado na prévia adsorção da amônia no anodo, com formação de adsorbatos que são posteriormente oxidados preferencialmente a N₂ [5,7,20-22,34,35].

A adsorção e posterior oxidação destas espécies são descritas nas Equações (5) e (6) a seguir e ocorrem em valores de potencial diferentes [34-36].



Os valores de potencial onde estas reações ocorrem não são padronizados e podem variar de acordo com o material do anodo. Os valores experimentais sugeridos por alguns autores indicam os processos de adsorção iniciando-se em aproximadamente +0.5V vs. ECS [20,22]. Neste potencial, a constante cinética da concentração da NH_3 é zero, indicando que a superfície do eletrodo é rapidamente saturada com os adsorbatos de amônia [34]. A oxidação destes compostos e a final dessorção do N_2 ocorreria com o aumento do potencial e em aproximadamente +0.9V vs. ECS [7,20,22].

A equação geral da decomposição da amônia preferencialmente a N_2 é descrita na Equação (7).



Já em $\text{pH} \leq 7$, a espécie predominante é o íon amônio NH_4^+ . Neste caso, a decomposição eletroquímica desta espécie preferencialmente a N_2 ocorre diretamente, segundo a Equação (8) e diferentemente do mecanismo de adsorção/oxidação observado para a amônia [5,20,22,37].



Entretanto, as espécies NH_x não completamente oxidadas ou até mesmo o radical $\text{OH}^\cdot$ gerado durante o processo eletroquímico/eletrolítico podem bloquear a superfície do eletrodo, desativando-a para as reações desejadas e diminuindo assim a eficiência do processo [5,7,19-21]. O uso de oxidantes indiretos como ozônio, peróxido de hidrogênio e cloretos são capazes de acelerar o processo oxidativo, evitando este bloqueio e melhorando o desempenho do tratamento de remoção do nitrogênio amoniacal [20,22,38,39]. Como o próprio nome diz, eles atuarão como oxidantes indiretos, completando o processo oxidativo no seio da solução, contribuindo para a diminuição da quantidade das espécies a serem oxidadas no eletrodo e contribuindo assim para evitar o bloqueio da superfície do mesmo.

No caso do cloreto, a presença do íon Cl^- é suficiente para a formação de HOCl e OCl^- , dependendo do pH e do valor do potencial [10,20,22,38,39]. A variação das formas das espécies $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e HOCl/OCl^- com o pH pode ser visualizada na Figura 1 abaixo adaptada de [22].

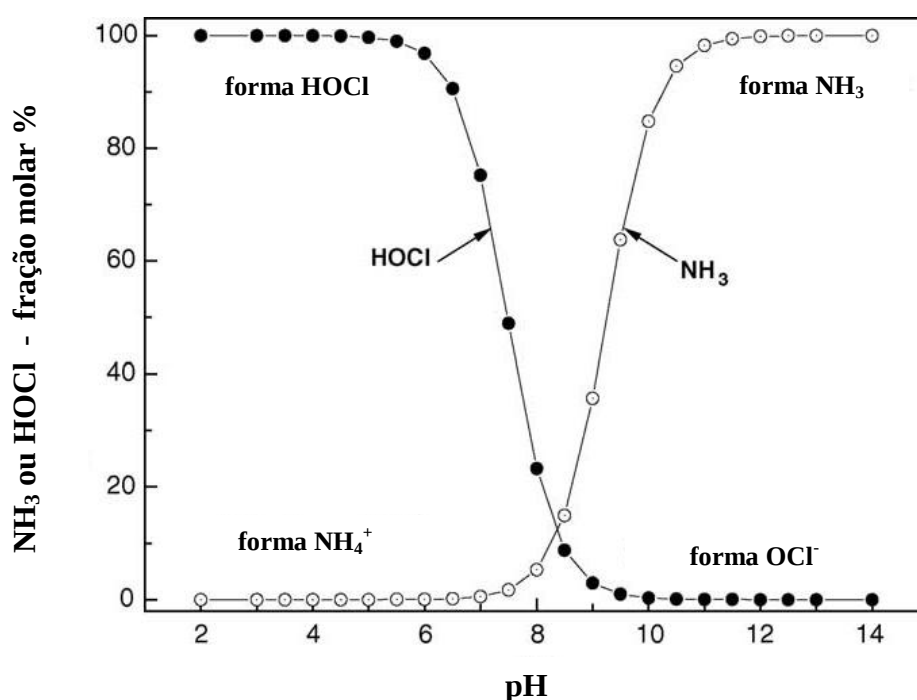
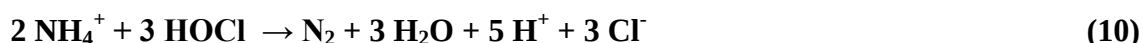


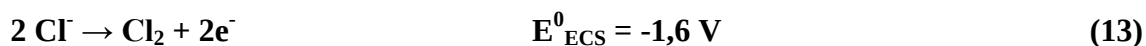
Figura 1 - Variação das frações molares de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ e HOCl/OCl^- com o pH em 25°C [22]

Ácido hipocloroso, HOCl, e o íon hipoclorito, OCl⁻, possuem um elevado poder oxidativo e são capazes de transformar a amônia e o íon amônio a N₂ de acordo com as Equações (9) a (12), atuando como oxidantes indiretos, acelerando o processo eletroquímico e gerando H⁺ ou HCl, contribuindo assim para a redução do pH do meio [38,39].



A partir do cloreto, a molécula de cloro é formada, de acordo com a Equação (13). A molécula é então hidrolizada a HOCl que passa a hipoclorito (OCl⁻), dependendo do pH, retornando à forma Cl⁻, como descrito pelas Equações (14) a (16) respectivamente [22,38,40].

O cloreto é, a princípio, totalmente regenerado. Mas, dependendo dos parâmetros eletroquímicos utilizados, alguma quantidade pode escapar sob a forma gás cloro Cl₂ [2,10,38]. As Equações (13) a (16) são relativas ao ciclo do cloreto, sendo a Equação (15) função do pH:



Como citado anteriormente, durante o processo eletrolítico de remoção do nitrogênio amoniacal, íons nitrato e nitrito além de óxidos nitrogenados podem ser formados no anodo. Estudos comprovaram que a presença de óxidos nitrogenados como resultado da eletrólise é nula ou desprezível [2,5,10,41]. Além do mais, nitrito e nitrato são passíveis de redução no catodo [12]. Embora a redução destes compostos seja preferencialmente retornando à forma amoniacal, é termodinamicamente possível sua redução a N₂. As Equações (17) a (20), a seguir, exemplificam algumas reações envolvendo nitrito e nitrato citadas neste parágrafo [13,37,41,42]:



Valores de potencial ou densidade de corrente aplicados, pH e materiais dos eletrodos são parâmetros cruciais no processo eletroquímico de remoção do nitrogênio amoniacal. As reações eletroquímicas podem ser seletivamente direcionadas a partir do correto controle destes parâmetros, aumentando a eficiência do processo [5,10,19,20,22,32,33,35,36,38,40,43,44-49] e diminuindo o consumo de energia [5].

Principalmente em relação aos eletrodos, é possível aumentar a eficiência do processo de oxidação através da escolha dos materiais mais eletro ativos para as reações de interesse [5,21,33,43,49,50]. Metais como Pt, Pd, Ru, Ti e Ir são considerados como os mais ativos para a oxidação do nitrogênio amoniacal [5,7,19,20], no entanto, materiais não tão nobres como Ni, Ag, Pb ou até mesmo grafite também podem ser utilizados como anodos, individualmente ou combinados [19,21,32,33,40,51,52]. Combinações na forma bi ou multimetálica, óxidos e hidróxidos possuem a capacidade de aumentar a eletro atividade do eletrodo, contribuindo para um melhor desempenho

do processo eletroquímico, com a remoção do nitrogênio amoniacal transformando-o preferencialmente a N_2 [5,10,20,32,33,35,36,38,40,44-48]. Os catodos mais comumente utilizados são do mesmo material e dimensões do anodo [1] ou ainda Pt [5], Ti [46], Fe [12,40] ou aço inoxidável [38,39].

II.6 – Tecnologias para o tratamento de efluentes

Inicialmente, a remoção do nitrogênio amoniacal de efluentes estava relacionada às águas provenientes de esgotos urbanos e domésticos de áreas agrícolas. Na seqüência, se estendeu às águas de áreas rurais contaminadas por fertilizantes agrícolas (tipo NPK) e dejetos de animais e vegetais [2]. Atualmente, a área industrial tem atraído maior atenção para o desenvolvimento de novas tecnologias, mas ainda existem poucos trabalhos a respeito. As crescentes pressões econômica, social, legal e ambiental têm impulsionado a busca pela mais eficiente tecnologia disponível, aspirando ao desempenho “poluição zero” [53].

As refinarias de petróleo normalmente empregam sistemas separadores de esgotos para separar as águas oleosas, as de processo, as de chuva drenadas, a água de refrigeração servida e os esgotos sanitários [6]. Essa separação é a primeira etapa do tratamento, seguindo cada efluente para seu tratamento específico. A separação das águas proporciona maior economia e efetividade às etapas posteriores.

Os tratamentos aplicados aos efluentes são usualmente realizados em etapas [6]. A primeira etapa, ou também classificada etapa preliminar, consiste no uso de separadores gravitacionais, responsáveis pela captação do óleo presente no efluente. A segunda etapa engloba processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação e processos de filtração e flotação. A etapa final, ou de polimento, geralmente é de natureza biológica. Nesta categoria incluem-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos e lagoas de estabilização, entre outros.

A Tabela 3 adaptada de [26] indica algumas tecnologias utilizadas nos tratamentos de efluentes das refinarias brasileiras, não sendo organizada pelas etapas acima mencionadas.

Tabela 3 - Tecnologias de tratamento de água e efluentes nas refinarias brasileiras [26]

Tecnologias de Tratamento	Remoção Específica	Aplicação
Clarificação	Remoção de turbidez	Torres de resfriamento
Filtração	Remoção de sólidos suspensos	Potabilização, dentre outras
Cloração (desinfecção)	Microorganismos patogênicos	Água potável
Desmineralização	Íons metálicos, Sólidos totais dissolvidos	Geração de vapor
Microfiltração	Partículas até 0,1 µm	Pré-tratamento para osmose reversa
Ultrafiltração	Partículas até 0,01 µm	Torres de resfriamento e diversos
Osmose Reversa	Partículas até 0,0001 µm	Geração de vapor de baixa e média pressão
Retificação (stripping)	Amônia, H ₂ S, VOCs, CO ₂	Pré-tratamento p/ ETDI e recuperação de enxofre
Separação por gravidade	Óleo e graxa	Tratamento de efluente final e recuperação de óleo
Flotação	Remoção de óleo, íons e sólidos suspensos	Pré-tratamento p/ sistema biológico
Centrifugação	Separação de lodo	Reúso de água
Lagoas de estabilização	Matéria orgânica	Tratamento de efluente
Filtros biológicos	Matéria orgânica	Tratamento de efluente
Lodos ativados	Matéria orgânica	Tratamento de efluente

Apesar da significativa redução da quantidade de resíduos nas águas após os tratamentos aplicados nas refinarias, o nível de certos contaminantes hidrossolúveis, principalmente nitrogênio amoniacal, em alguns casos pode ainda se encontrar acima do permitido pelos órgãos de controle ambiental [2].

O desafio do aumento da demanda por água de melhor qualidade pode ser solucionado com a aplicação de novas tecnologias de tratamento de efluentes. O método eletroquímico tem se mostrado uma excelente alternativa devido a vantagens como versatilidade, fácil operação e controle além de mínima geração de compostos secundários indesejáveis [4,5,20,22,46].

Para a remoção dos compostos nitrogenados, o tratamento biológico (nitrificação e desnitrificação) ainda é o mais utilizado em unidades de refino, sendo sua eficiência

dependente da concentração inicial e da toxicidade dos contaminantes presentes [11,30,31]. Em alguns casos, a concentração de nitrogênio amoniacal do efluente final excede o limite determinado para descarte, sendo necessária a utilização de outros métodos convencionais como os tratamentos químico e físico-químico (“stripping”, ponto de quebra da cloração, troca iônica, processos com membrana e precipitação) [18,30,31].

Estudos feitos nos últimos dez anos permitiram a elaboração de um esquema indicando as diferentes técnicas atualmente possíveis para o tratamento de efluentes amoniacais. O resultado pode ser observado na página seguinte na Figura 2, adaptada de [18].

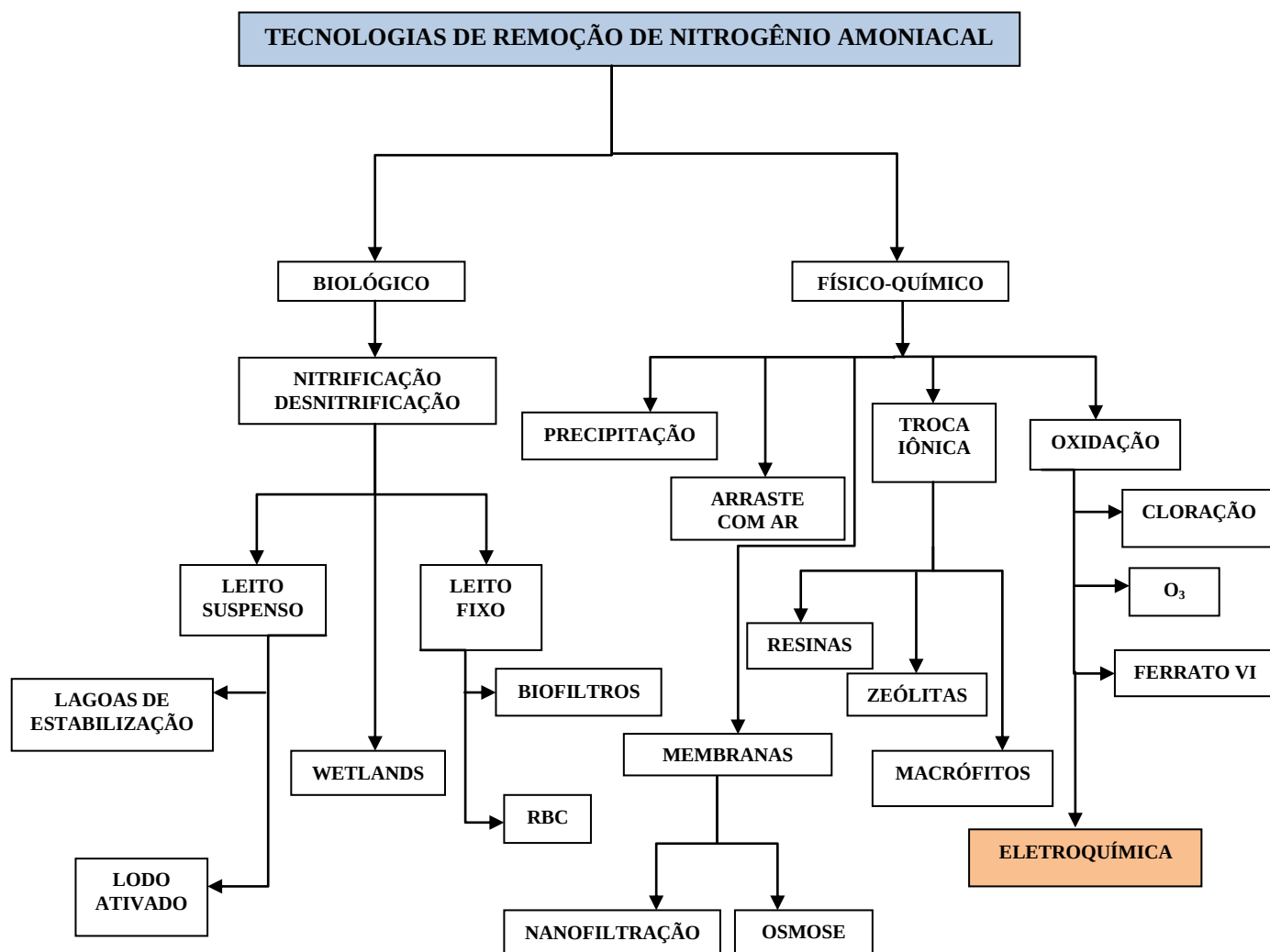


Figura 2 - Classificação geral dos processos estudados nos últimos 10 anos em tratamento de águas efluentes amoniacais [18]

A eletroquímica tem adquirido cada vez mais espaço no cenário industrial, não apenas para a remoção de nitrogênio amoniacal, mas também para a remoção de outros compostos como por exemplo fenóis, H_2S e cloretos [1-3,10,11,24,25,53,54].

O tratamento do efluente objeto deste estudo, a água ácida, é comumente realizado nas UTA - Unidades de Tratamento de Águas Ácidas, que possuem a função de adequar a água assim tratada para ser devolvida ao meio ambiente dentro dos padrões determinados pela legislação. Esta unidade possui dois estágios de tratamento: a retificação/remoção do H_2S , gerando uma corrente apenas amoniacal e uma corrente separada de sulfeto, e a retificação da amônia. O H_2S separado é enviado às unidades de recuperação de enxofre – URE – enquanto a amônia, após sua etapa de

retificação/remoção, é queimada no sistema de tochas [3]. Um esquema simplificado da unidade UTA pode ser visualizado da Figura 3 a seguir, adaptada de [3].

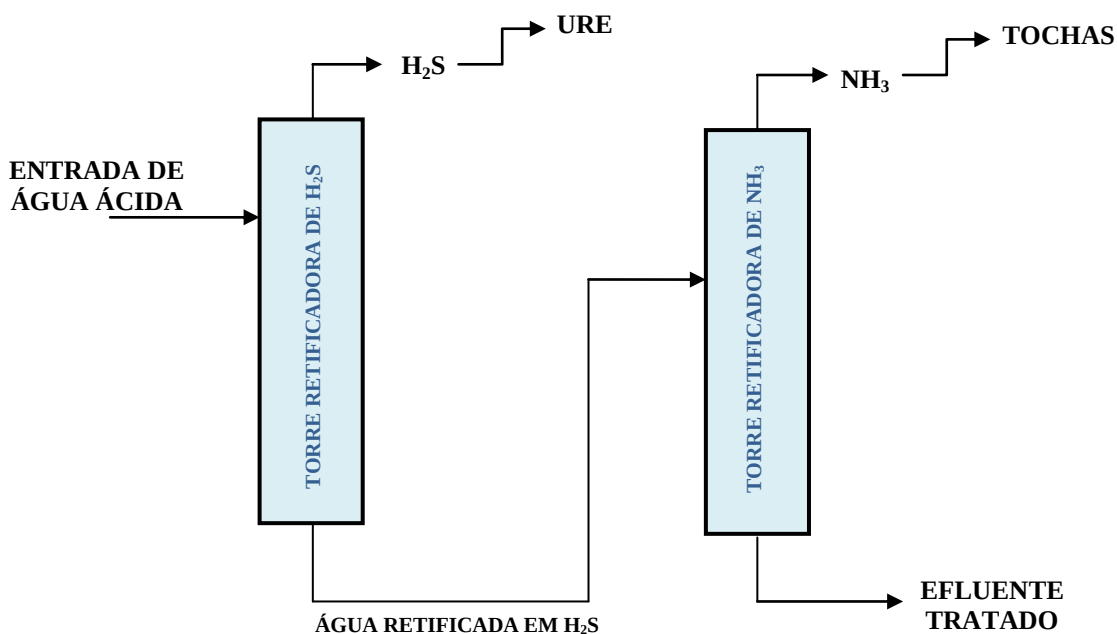


Figura 3 - Esquema simplificado da unidade de tratamento de águas ácidas – UTA [3]

II.7 – Tecnologia eletroquímica para a remoção do nitrogênio amoniacal

O processo eletroquímico/eletrolítico de tratamento pode operar essencialmente sob as mesmas condições para uma variada gama de efluentes, ocorrendo a temperatura ambiente e pressão atmosférica, o que reduz a possibilidade de volatilizações, e com alta eficiência [4,5].

Basicamente, o sistema eletrolítico é constituído por uma célula na qual há passagem de corrente elétrica contínua ou alternada através de eletrodos mergulhados na solução a ser tratada. Durante o processo, reações eletroquímicas de oxidação e redução transformam as substâncias presentes, promovendo a remoção de determinadas espécies [1,2].

Como mencionado anteriormente, a escolha adequada dos parâmetros da eletrólise permitirá a remoção de componentes indesejáveis da fase aquosa. Em alguns casos, o uso de membranas também auxilia no processo [1,2,10,54].

O material utilizado para a confecção dos eletrodos possui considerável influência no resultado do processo eletrolítico. Os anodos precisam possuir eletro atividade para as reações de oxidação dos compostos de interesse. Ainda, devem possuir elevada estabilidade em relação ao meio no qual serão inseridos como também alta energia de ativação para as reações indesejadas [24]. Materiais como grafite, alumínio, ferro, chumbo, zinco e aço inoxidável, embora baratos e de fácil aquisição, podem ser anodicamente solúveis produzindo contaminação secundária nos efluentes dependendo das condições as quais serão submetidos [1,2,51]. Os anodos mais utilizados em processos eletroquímicos de tratamento de efluentes são Pt, Ti e os eletrodos dimensionalmente estáveis – DSA com diferentes composições para os óxidos de recobrimento, sempre incluindo elementos como Ru, Pd, Sn ou Ir [45,52,54-57]. Para o catodo, materiais como Pt, Ti e aço inoxidável são algumas possibilidades [12,20].

O esquema básico de uma célula eletroquímica pode ser visualizado na página seguinte, na Figura 4, com a adição de uma fonte de corrente contínua DC completando o sistema eletroquímico. A célula é composta por anodo, catodo, eletrodo de referência, membrana iônica - para separação de produtos anódicos e catódicos e evitando a migração destes - e o meio que promove o mecanismo de transporte iônico entre o anodo e o catodo e necessário para manter o processo eletroquímico, ou seja, o eletrólito. Dependendo das características do tratamento a ser utilizado, o uso da membrana é opcional, podendo influenciar no rendimento do processo [1,2,20,58]. A fonte de corrente DC pode ser substituída por uma fonte de corrente alternada AC. Agitação do meio ou o uso de eletrodos rotatórios também são possíveis. Os processos oxidativos ocorrerão no anodo e os processos de redução no catodo. A adição de agentes oxidantes indiretos promoverá processos oxidativos auxiliares no seio do eletrólito.

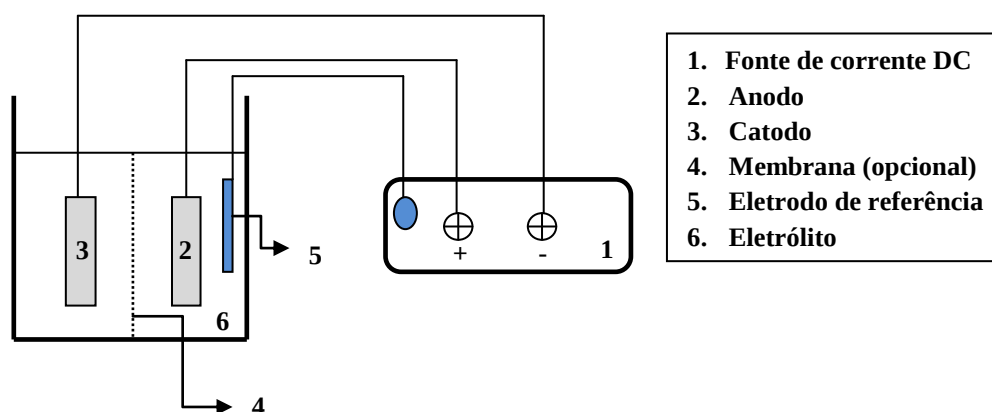


Figura 4 - Esquema básico de um sistema eletrolítico composto por célula eletrolítica e fonte de corrente DC

O desenvolvimento do melhor método é função do desempenho dos eletrodos nas condições específicas do sistema, relativo à remoção dos compostos poluentes e considerando aspectos econômicos e de rendimento de processo.

No trabalho desenvolvido por Moraes [1], o processo eletrolítico foi aplicado a um efluente de refinaria de petróleo contendo fenol, amônia, nitrito e cloreto. Foram usados dois tipos de materiais para teste como ânodo: eletrodos DSA do tipo Ti/TiRuO_2 com 8 cm^2 de área e eletrodos de ferro fundido, de composição conhecida, com $7,56 \text{ cm}^2$ de área. Os valores de corrente e potencial foram monitorados através da fonte de corrente DC e a solução foi mantida sob agitação.

Como os efluentes de refinarias de petróleo variam amplamente em termos de composição, Moraes [1] simulou a composição do efluente de forma a ser possível o estudo separado para cada substância. Essa simulação foi feita baseada em análises de compostos presentes nos resíduos de uma refinaria brasileira. Moraes [1] também utilizou uma amostra desta refinaria para o tratamento. O tempo de eletrólise, a corrente elétrica e a natureza do eletrodo foram variados e as variações de temperatura, pH, condutividade e potencial foram medidas ao longo do processo. Os experimentos foram realizados a temperatura e pressão ambiente. A corrente aplicada foi de $0,5 \text{ A}$ e a concentração inicial média da solução simulada foi de $22,55 \text{ mg/L}$ de amônia para os ensaios com eletrodos DSA e $29,08 \text{ mg/L}$ de amônia para os ensaios com ferro fundido.

De acordo com o valor de corrente aplicado, as densidades de corrente correspondentes para os eletrodos DSA e ferro fundido foram aproximadamente 0,06 A/cm².

O eletrodo de ferro fundido apresentou melhor desempenho para a remoção de amônia no meio simulado, promovendo a redução da concentração da amônia 1,84 vezes mais rápido do que os eletrodos DSA. A maior remoção de amônia foi de 30,43% obtida em 3 minutos de tratamento para o eletrodo DSA e de 65,28%, obtida em 12 minutos, para o eletrodo de ferro. O N₂ foi rapidamente liberado da solução. Os resultados com amostra real de refinaria foram diferentes. A concentração inicial de amônia era aproximadamente 6,8 mg/L. A eletrólise promoveu aproximadamente 95% de redução desta concentração. O desempenho do eletrodo de ferro fundido não foi satisfatório no caso real, pois, após o tratamento eletrolítico, observou-se substâncias no efluente tratado que tornaram inviável a análise da amônia, muito possivelmente produtos de corrosão do eletrodo de ferro.

Nas condições experimentais deste trabalho, Moraes [1] concluiu que o eletrodo DSA se mostrou mais eficiente no tratamento do efluente real da refinaria de petróleo, podendo ser aplicado também para a remoção de fenol e cloreto, com relativo baixo consumo de energia.

Outro trabalho baseado no uso de eletrodo DSA de Ti/TiRuO₂ foi o desenvolvido por Lima [2]. Este tipo de eletrodo foi desenvolvido por Beer [59] em 1960 e patentado na Inglaterra em 1965. Foram chamados de dimensionalmente estáveis por apresentarem altíssima resistência à corrosão, principalmente em meios fortemente ácidos. O anodo dimensionalmente estável consiste em um substrato metálico, geralmente Ti, recoberto com uma camada de óxidos contendo elementos como Ru, Pd, Sn, Ti, Ir, entre outros.

Lima [2] estudou a aplicação do processo eletrolítico em águas produzidas de plataformas de petróleo para a degradação dos poluentes mais comuns que podem ser removidos por oxidação tais como fenóis, cloretos, nitritos e o íon amônio. Seu objetivo foi o desenvolvimento de um processo para redução dos teores de nitrogênio amoniacal

em água produzida de poços de petróleo até níveis abaixo de 5 mg/L, utilizando células eletrolíticas com compartimentos anódicos e catódicos separados por membranas.

Os equipamentos utilizados no sistema eletrolítico foram:

- ❖ Fonte de corrente contínua, sendo o controle da corrente e tensão monitorados através de visores digitais contidos nesta fonte;
- ❖ No compartimento catódico foi utilizado eletrodo de titânio metálico com 84,4 cm² de área efetivamente mergulhada na solução eletrolítica;
- ❖ No compartimento anódico foi utilizado um eletrodo DSA com 84,4 cm² efetivamente mergulhada no eletrólito.

O objetivo da membrana foi o de formar uma barreira que separasse os compartimentos anódicos e catódicos e restringisse o transporte de cátions e ânions de maneira seletiva, não influenciando no transporte eletrônico entre o anodo e o catodo. O tipo de membrana escolhido foi catiônica sulfônica forte contendo grupos sulfônicos livres, adicionados por condensação numa matriz de estireno e divinil-benzeno e depositados sobre uma matriz inerte, normalmente de natureza celulósica. Foi empregada uma mesma membrana para separar os compartimentos anódico e catódico em todos os experimentos. A Figura 5, a seguir, adaptada de [2,10] mostra o esquema da célula eletrolítica usada por Lima [2].

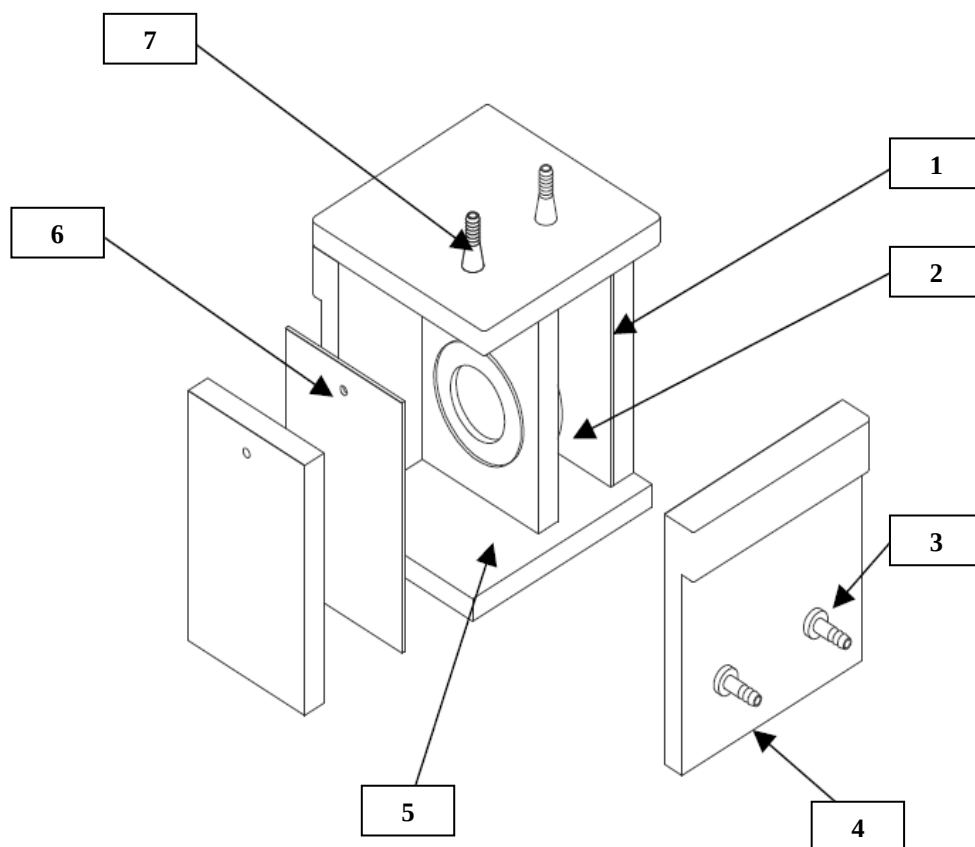


Figura 5 - Célula eletrolítica: 1) eletrodo de Ti metálico localizado no compartimento catódico; 2) compartimento catódico; 3) saída do eletrólito do compartimento catódico; 4) Saída de eletrólito do compartimento anódico; 5) Compartimento anódico; 6) Eletrodo DSA; 7) Saída para recolhimento do N₂. [2]

Os ensaios foram realizados em amostras de águas produzidas, sendo estas pré-tratadas para a remoção de compostos orgânicos (óleos e graxas) e sólidos. A concentração inicial média de NH_4^+ foi de 103 mg/L. Foram realizados ensaios variando a corrente DC aplicada sobre os eletrodos com o objetivo de observar a velocidade de remoção do íon amônio em função do tempo. A corrente aplicada variou de 0,3 a 1,5 A.

Durante os experimentos, a membrana polimérica apresentou apenas um ligeiro enrugamento na superfície que ficou em contato com os eletrólitos e um ligeiro escurecimento do lado anódico. Tal fato seria possível devido à presença de compostos orgânicos contendo sulfetos na água produzida. Não foi observada queda na corrente

aplicada durante os experimentos, demonstrando que não houve depósitos na superfície da membrana em nenhum dos compartimentos.

Após os ensaios preliminares, o valor de corrente mais adequado encontrado para o sistema eletroquímico foi de 0,68 A, o que equivale a uma densidade de corrente de aproximadamente 0,008 A/cm². A ausência de coloração no compartimento anódico e na fase gasosa sugere a ausência de NO_x (NO + NO₂). Embora o NO seja incolor, ele é rapidamente oxidado a NO₂ pelo O₂ dissolvido ou do ar, o qual é mais denso que este e tem uma coloração marrom rutilante detectável pelo olho humano em concentrações ≥ 1 mg/L [2]. Uma conversão NH₄⁺ → NO₂ significaria apenas uma transferência de poluentes da fase líquida para a atmosfera. Desse modo, a conversão do NH₄⁺ a N₂ foi alcançada.

Além do íon amônio, a eletrólise também foi capaz de remover fenóis na água produzida e reduzir a concentração dos cloretos totais no compartimento anódico, sem que fossem realizados estudos de otimização de parâmetros operacionais, o que se constitui numa grande vantagem de processo face à limitação de espaço em plataformas. Observou-se também que quanto maior a corrente aplicada maior a remoção dos íons cloreto. No entanto, haveria uma limitação para a corrente do processo eletrolítico, uma vez que, correntes mais elevadas levaram à formação de gás cloro (Cl₂).

Cabe ressaltar que os resultados não indicaram que o fenol removido tenha sido transformado em CO₂, o que seria desejado, pois para isso seria necessário um estudo adicional de caracterização da presença de produtos intermediários. Todavia, o que os resultados sugerem é que a metodologia empregada para a remoção do íon amônio pode ser adaptada para remoção específica de fenóis ou mesmo de ambos de uma determinada água produzida.

Ainda na área de águas produzidas, um outro trabalho interessante foi o desenvolvido por Brasileiro et al [11], onde os autores utilizaram eletrodos de aço-inoxidável e DSA e efluente simulado contendo sulfeto, nitrogênio amoniacal e fenol. Não é mencionado se a corrente do processo é contínua ou alternada, sendo utilizado um reator eletroquímico de fluxo ascendente.

Foi observado que o processo oxidativo é favorecido com o aumento linear do potencial, indicando assim que a cinética eletroquímica representaria maior influência no percentual de remoção comparativamente a outros parâmetros. Em relação ao fenol, sua oxidação pode ser regida tanto pelo aspecto cinético como pela difusão/convecção, não existe predominância clara de um ou outro fator.

Chen et al [46] testaram o tratamento eletroquímico do nitrogênio amoniacal presente em efluentes com o uso de eletrodos DSA recobertos com óxidos de Ru e Ir. Utilizaram um efluente simulado, composto por sulfato de amônio (40 mg/L) e água salina (NaCl) em diferentes valores de pH e diferentes valores de densidade de corrente. Percebeu-se que a remoção da amônia foi favorecida pelo aumento na concentração de cloreto, indicando a forte influência da oxidação. A Figura 6, adaptada de [46], mostra a variação da eficiência de remoção da amônia com a concentração de cloreto:

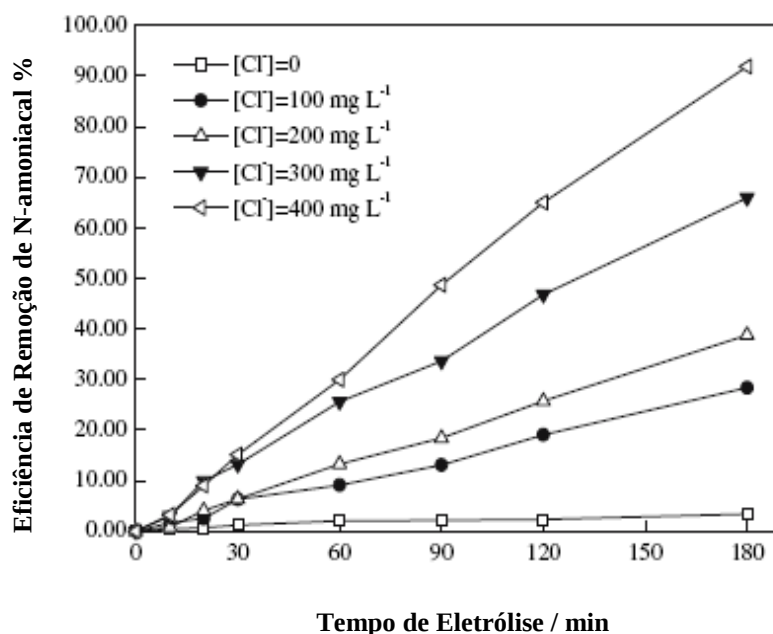


Figura 6 - Percentual de remoção eletroquímica de nitrogênio amoniacal em função da $[Cl^-]$, com densidade de corrente de 5 mA/cm^2 e $\text{pH}=7$ [46]

Os mesmos autores também observaram o aumento da taxa de remoção do nitrogênio amoniacal com o aumento da densidade de corrente e tempo de eletrólise.

Em meios neutros a moderadamente alcalinos, a eficiência de remoção foi maior devido ao ciclo cloreto/cloro/hipoclorito se manter mais estável, favorecendo a oxidação indireta. Mesmo sendo maior a demanda de energia quando comparado ao tratamento biológico, este tratamento eletroquímico mostra excelentes resultados, ocupando menor área e sendo de fácil operação, controle e manutenção.

Yoshida et al [60] desenvolveram um trabalho bastante interessante em relação à oxidação indireta promovida pelo cloreto. Os autores investigaram as características da decomposição eletroquímica do íon amônio e formação de nitrato na presença e ausência de íons cloreto, usando um eletrodo de diamante dopado com boro (“boron-doped diamond” – BDD) e eletrodos DSA e PbO_2/Ti . As Figuras 7 e 8, adaptadas de [60], mostram os resultados obtidos pelos eletrodos usados na remoção da amônia em meios com e sem cloreto.

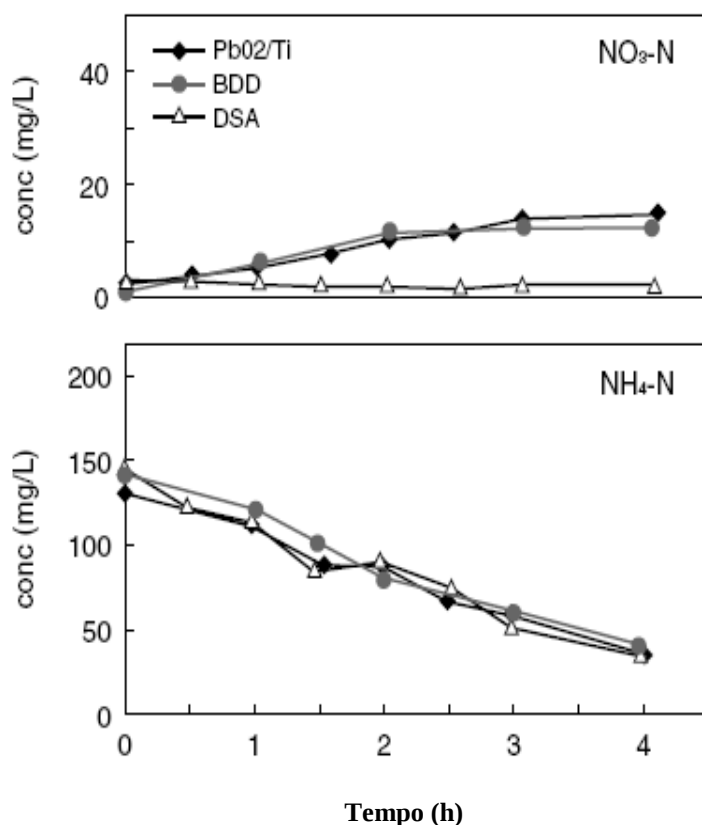


Figura 7 - Influência do material do anodo na remoção eletroquímica do NH_4^+ com formação de nitrato em ausência de Cl^- [60]

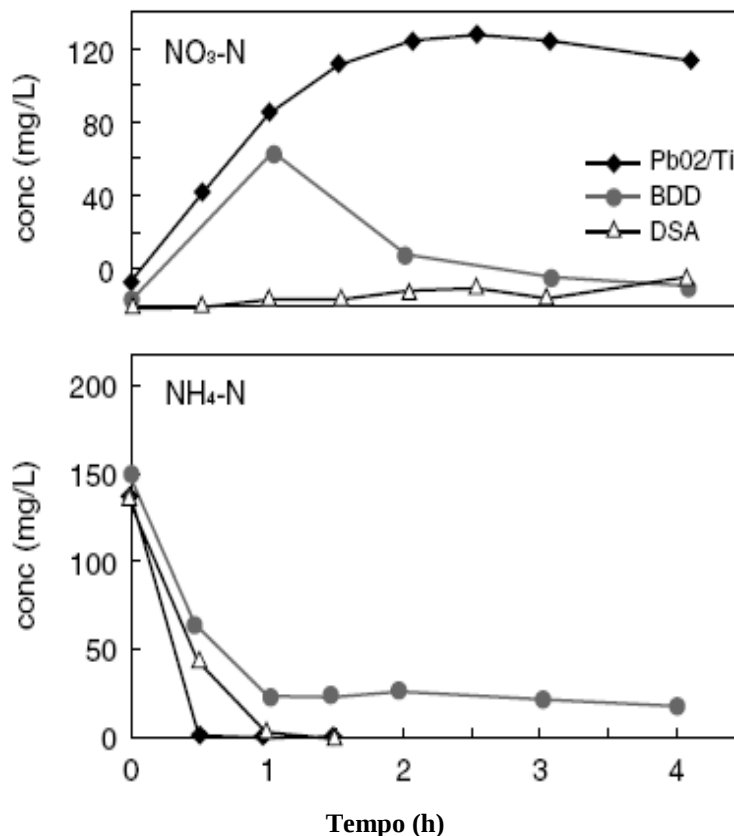


Figura 8 - Influência do material do anodo na remoção eletroquímica do NH_4^+ com formação de nitrato em meio contendo Cl^- [60]

Na ausência de cloreto, todos os tipos de anodo foram capazes de reduzir a concentração de íon amônio da solução, mas tanto o eletrodo de PbO_2/Ti quanto o de diamante (BDD) promoveram o aumento da concentração de nitrato. O aumento deste composto provocado pelo DSA foi menor. As diferenças de capacidade oxidante dos três eletrodos seriam os responsáveis por estes resultados. Assim, mesmo na ausência de Cl^- , o íon amônio pode ser removido eletroquimicamente. No entanto, a presença de Cl^- torna a redução da concentração deste mais eficiente para os eletrodos analisados (Figura 8).

Feng et al [47], almejando a construção de um sistema eletrolítico de alto desempenho para tratamento de efluentes industrial e municipal, realizaram experimentos com eletrodos de Pt, Ti, DSA - Ti/SnO_2 e DSA - $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, com a aplicação de corrente contínua e potencial pulsante. O potencial pulsante é capaz de

aumentar a transferência de massa [61]. Os resultados mostraram que anodos de metais nobres como Pt, por exemplo, possuem elevada atividade oxidativa para a oxidação da amônia, mas o eletrodo pode tornar-se facilmente inativo pelo bloqueio de sua superfície com as espécies adsorvidas. Nenhuma diferença significativa foi observada na atividade eletrocatalítica entre os eletrodos de Pt e Ti/RuO₂-TiO₂. A técnica demonstrou excelente desempenho na remoção de amônia, sendo o eletrodo de Ti/RuO₂-TiO₂ o mais eficiente e de maior durabilidade. Os autores não forneceram maiores detalhes a respeito da parte elétrica do experimento, no que diz respeito ao critério para uso de potencial pulsante.

Szpyrkowicz et al [39] demonstraram que diferentes materiais podem ser usados como anodos na oxidação da amônia em soluções contendo cloreto, incluindo-se grafite e metais nobres. Os mesmos autores mostraram que a cinética do tratamento eletroquímico é função direta do tipo de eletrodo utilizado e dos parâmetros eletroquímicos aplicados, fatores que governam os tipos de reações que irão acontecer. Os eletrodos indicados por eles como mais apropriados para efluentes contendo amônia, cloretos e matéria orgânica foram os de Ti/Pt-Ir e Ti/PdO-Co₃O₄, que promoveram uma efetiva remoção de amônia quando aplicada uma densidade de corrente de 200 A/m². Agentes oxidantes indiretos como peróxido de hidrogênio e radicais OH⁻ apresentaram baixa estabilidade, se decompondo rapidamente.

Seed et al [9,14,15] desenvolveram uma tecnologia para tratamento de efluentes municipais amoniacais baseada em dois estágios: o primeiro remove a amônia ou íon amônio do efluente através de zeólitas, usando uma solução salina regenerante rica em Cl⁻ concentrando assim o nitrogênio amoniacal em uma corrente aquosa secundária; a corrente aquosa secundária segue então para um reator eletroquímico onde a amônia ou íon amônio será então oxidado a N₂, na presença do Cl⁻ proveniente da solução salina regenerante usada na concentração das espécies amoniacais. O uso de vários anodos e catodos do mesmo material foi utilizado na planta piloto, sendo sugerido o uso de eletrodos DSA num arranjo mono ou bipolar. A corrente DC aplicada foi de 600 A, promovendo o potencial de 4V para a oxidação a nitrogênio. O esquema básico do processo pode ser visualizado na Figura 9, adaptada de [9].

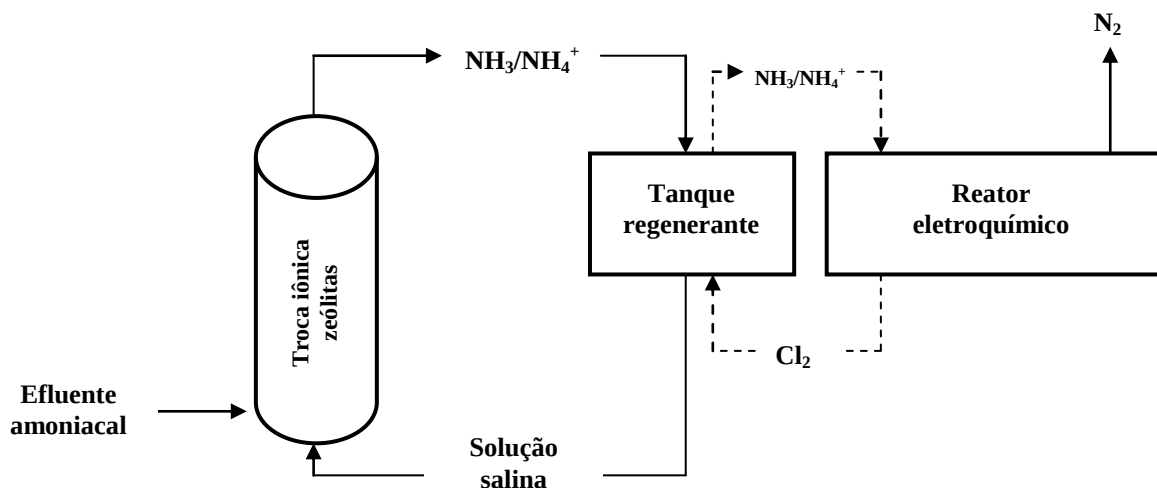


Figura 9 - Esquema do tratamento eletroquímico desenvolvido por [9]

O único contaminante detectado na corrente gasosa resultante do processo eletrolítico foi Cl_2 , que segue para o reaproveitamento, formando a solução regenerante concentradora do nitrogênio amoniacal. Mais de 99% do gás produzido era composto por N_2 . Cloroaminas, óxidos nitrogenados, nitritos, nitratos ou compostos orgânicos voláteis não foram detectados no produto final. O projeto desenvolvido por estes autores alcançou excelente eficiência, sendo totalmente automatizado. O sistema piloto foi testado com efluentes municipais da cidade de Guelph, Canadá.

Alguns autores propõem a utilização do tratamento eletroquímico de efluentes amoniacais para a obtenção do hidrogênio. Quando devidamente equacionado, o sistema de tratamento poderia gerar hidrogênio em quantidade adequada a ser usada como fonte de energia para reabastecer o processo e fornecer suprimento para a unidade industrial [4,5,62]. Os eletrodos usados na obtenção específica de hidrogênio a partir do nitrogênio amoniacal podem ser os mesmos já citados anteriormente.

Vitse et al [5,62,63] propuseram também a utilização de óxidos de metais nobres sobre um substrato de Ni (Raney Nickel), formando o eletrodo para a obtenção de H_2 a partir de nitrogênio amoniacal. Foi utilizado fibra de carbono e Ni como substratos, comparando-se o desempenho entre os dois. O eletrodo de fibra de carbono apresentou

melhor rendimento, principalmente por não sofrer o efeito de bloqueio da superfície causado pela oxidação da amônia.

Nos anos mais recentes, especificamente a partir de 2005 de acordo com as referências, uma quantidade significativa de pesquisas a respeito do tratamento eletroquímico de efluentes se desenvolveu, principalmente em relação à influência dos parâmetros eletroquímicos do processo. Diferentes materiais têm sido investigados para a utilização como anodo, incluindo eletrodos DSA recobertos com diferentes composições óxidos como óxidos de Sn-Pd-Ru, eletrodos PbO_2/Ti , grafite, SnO_2/Ti , Fe e Al. Para a remoção do nitrogênio amoniacal, alguns autores indicam que a ordem de eficiência para os eletrodos citados seria $(\text{Sn-Pd-Ru})/\text{Ti} > \text{DSA} > \text{PbO}_2/\text{Ti} > \text{grafite}$ e outros. A alta eficiência do eletrodo de óxido ternário é atribuída aos valores de eficiência de corrente nestes materiais, por sua vez promovidos pela alta atividade eletrocatalítica e alto potencial anódico para o oxigênio do óxido. Mudanças na estrutura química da superfície do eletrodo de SnO_2/Ti pode promover um aumento da taxa de oxidação [17].

A seleção correta dos materiais a serem utilizados no processo eletrolítico de tratamento de efluentes é muito importante. Dela dependerá boa parte do rendimento do processo. A seleção deve se basear em materiais física e quimicamente estáveis [24]. Ainda, a adição de óxidos na superfície do metal ou combinação de elementos pode aumentar a atividade eletro catalítica do eletrodo, direcionando também as reações para a obtenção do produto final desejado [63]. Materiais como Cu, Au e Ag, demonstraram atividade para a oxidação da amônia apenas quando suas superfícies são modificadas [24]. Ao mesmo tempo, eletrodos como Fe, por exemplo, podem gerar produtos de corrosão contaminando ainda mais o meio [1,64]. Estudos sobre materiais como Pt e Ir mostraram que estes possuem excelente atividade para a oxidação do nitrogênio amoniacal [5,21,35,36,46]. Ligas como Ag-Pb também demonstraram atividade em relação à oxidação do nitrogênio amoniacal quando comparados aos metais isolados [51].

Mesmo sendo a decomposição eletroquímica das espécies NH_3 e NH_4^+ termodinamicamente favorável à formação de nitrogênio, dependendo das condições do sistema, as reações podem seguir no sentido da formação de nitrito ou nitrato, como

observado na Equação (4) e discutido anteriormente [20,22,38,51,60]. Tais compostos são passíveis de redução no catodo, podendo ser também revertidos a nitrogênio de acordo com as Equações (17) e (20).

Li et al [12] propuseram um método para a remoção de nitrato em presença de cloreto, usando uma célula eletroquímica comum e eletrodos DSA, a base de Ir, como anodo e Fe como catodo e partindo de uma solução de NaNO_3 com concentração inicial de amônia ou íon amônio igual a zero. Aplicando uma densidade de corrente de 20 mA/cm^2 e usando cloretos na concentração de $0,5 \text{ g/L}$ de NaCl , após 180 minutos a remoção de nitrato atingiu aproximadamente 87%, sem formação de nitrito ou amônia na solução final, indicando a transformação de nitrato a nitrogênio.

Assim, para o desenvolvimento de um processo eletroquímico de tratamento, constatou-se que o estudo dos materiais dos eletrodos a serem utilizados como anodo constitui-se uma etapa fundamental. É igualmente importante conhecer as características do meio no qual estes materiais serão inseridos, especialmente em relação ao valor de pH. Como discutido anteriormente, a decomposição eletroquímica do nitrogênio amoniacal é fortemente dependente deste parâmetro. A adição de oxidantes indiretos pode aumentar a eficiência e velocidade do processo eletrolítico. No entanto, também pode afetar as propriedades de determinados materiais promovendo processos de corrosão com aumento da quantidade de poluentes na solução em tratamento. O controle do potencial ou densidade de corrente aplicados ao processo são cruciais para direcionar as reações no sentido da produção de N_2 . Observou-se que o tipo de controle mais utilizado é o da densidade de corrente, cuja variação também influencia a cinética do processo [15,65,66].

III. MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com o observado nas referências consultadas, o material utilizado como anodo na remoção eletrolítica do nitrogênio amoniacal é parte fundamental para a adequada eficiência do tratamento. Assim, o estudo prévio de alguns materiais citados nas referências foi realizado antes da etapa eletrolítica.

A parte experimental foi dividida em duas etapas:

- Avaliação e seleção de possíveis materiais a serem utilizados como anodo no processo de remoção do nitrogênio amoniacal
- Eletrólise de uma solução amoniacal

Estas etapas serão detalhadas a seguir.

III.1 – Avaliação e seleção de materiais

III.1.1 - Materiais

Com base nas referências consultadas e buscando um processo eletrolítico eficiente, foram pré-selecionados os seguintes materiais para utilização como anodo no processo eletroquímico: platina, níquel, alumínio anodizado, grafite e DSA do tipo Ti/RuO₂. Os eletrodos planos DSA, de área 2,6 cm² aproximadamente, foram fornecidos pela De Nora/Brasil. Os eletrodos de grafite comercial, em formato geométrico de área aproximada 9 cm², foram preparados a partir de uma peça de grafite sem tratamento superficial específico, a fim de preservar suas características naturais. O eletrodo de Pt foi confeccionado a partir de um fio de platina, formando uma área total de 4,24 cm². Os eletrodos planos de Al anodizado e Ni foram utilizados com áreas de 1,62 cm² e 1,5 cm² respectivamente.

III.1.2 - Soluções

As soluções amoniacaís utilizadas foram preparadas a partir de sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ P.A. e água destilada, na concentração de 1000 mg/L e sem adição de Cl^- . Este valor de concentração foi selecionado por se tratar de uma avaliação inicial e por estar próximo aos valores contidos na água ácida real, que também, geralmente, não possui cloretos em sua composição. O pH da solução foi ajustado com a adição de NaOH 1M, sendo considerados os valores pH=7 ou pH=9,4, medidos pelo equipamento pH-VISION 6071N, antes e após os testes. Teoricamente, de acordo com a Equação (1), em pH=7 a espécie NH_4^+ é predominante. Em pH=9,4, NH_3 e NH_4^+ coexistem em equilíbrio, de acordo com a mesma equação. Os dois valores de pH foram selecionados para avaliação do desempenho dos eletrodos em relação às duas espécies. Adicionalmente, pH=9,4 é próximo às condições da água ácida de uma unidade de refino de petróleo.

O volume médio de solução utilizado foi de 150 mL para todos os experimentos.

III.1.3 – Ensaios Eletroquímicos

Para a avaliação da atividade de cada material em relação a oxidação da amônia ou íon amônio, foram realizados testes de voltametria cíclica e polarização anódica [5,19,21,35] utilizando o potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N. A polarização anódica também foi útil na verificação da incidência de possíveis processos de corrosão para cada material analisado. Através dos dados de potencial dos picos anódicos e catódicos observados nos voltamogramas de cada material é possível caracterizar a reação eletroquímica que ocorre na superfície do eletrodo. Cada reação eletroquímica possui um potencial padrão correspondente. Sabendo-se assim quais são estas reações, é possível inferir se determinado material possui ou não atividade para o processo em questão.

Para os testes de voltametria e polarização anódica, uma célula de vidro com capacidade para 500 mL de solução e com três eletrodos foi utilizada, como exemplificada na Figura 10, similar a Figura 4, mas sem o uso da membrana iônica.

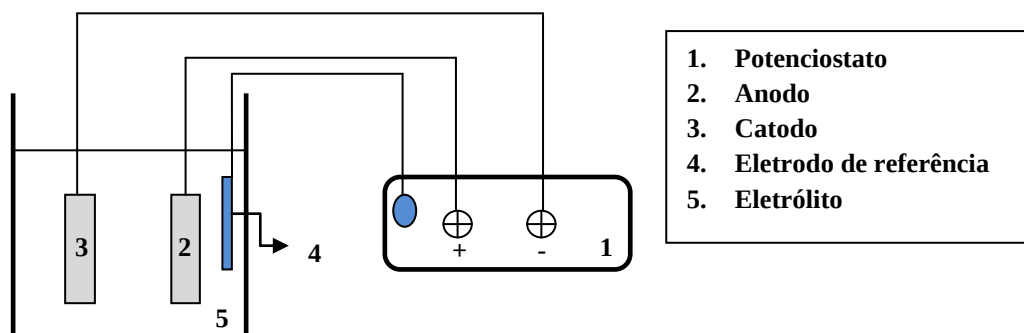


Figura 10 – Esquema do sistema eletroquímico para ensaios de voltametria cíclica e polarização anódica

O eletrodo de calomelano saturado foi usado como referência e um eletrodo de Pt como contra-eletrodo. Todos os dados de potencial deste trabalho estão de acordo com a referência de calomelano saturado.

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas com diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 100 e 500 mV/s, para observação da influência desse parâmetro no processo. Os eletrodos foram deixados imersos na solução previamente ao ensaio para estabilização do potencial a circuito aberto. A faixa de potencial para a varredura variou de -1,5V a 1,3V.

Os ensaios de polarização anódica foram realizados na velocidade de varredura de 2,44 mV/s, partindo-se do potencial a circuito aberto, para a observação do comportamento dos eletrodos e comparação e validação dos processos oxidativos relacionados ao nitrogênio amoniacal. Como citado anteriormente, este experimento também foi utilizado para verificar a incidência de possíveis processos de corrosão.

A partir desses resultados, os materiais que apresentaram melhor desempenho em relação aos processos oxidativos envolvendo nitrogênio amoniacal foram selecionados para a etapa seguinte, que foi a realização da eletrólise.

III.2 - Eletrólise

Para os ensaios de eletrólise, os materiais considerados apropriados após a primeira parte experimental foram utilizados como anodos. O eletrodo de calomelano saturado foi usado como referência.

Segundo as referências consultadas, o uso de corrente DC no processo de eletrólise permite melhor rendimento na remoção do nitrogênio amoniacal, sendo então esta condição adotada neste trabalho. Sabendo-se da possibilidade da formação de nitritos e nitratos como produtos da oxidação do nitrogênio amoniacal, como mostrado pela Equação (4), a escolha das condições eletrolíticas relacionadas ao material do contra-eletrodo e densidade de corrente foram baseadas no trabalho de Li et al [12]. De acordo com [12], nitrito e nitrato podem ser reduzidos a N_2 no eletrodo de Fe, usando-se uma célula eletrolítica simples, 500 mg/L de NaCl e densidade de corrente $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, sem necessidade de membranas. Baseado nesta referência, o material escolhido para contra-eletrodo do processo eletrolítico foi aço-carbono, com dimensões proporcionais ao anodo de teste, e a densidade de corrente aplicada foi $j = 20 \text{ mA/cm}^2$, calculada em relação ao eletrodo de trabalho.

Uma célula eletroquímica simples a três eletrodos – anodo, catodo e eletrodo de referência - foi utilizada, como esquematizada pela Figura 10 e ilustrada pela Figura 11 na página seguinte, com todos os eletrodos num mesmo compartimento. Foram utilizados potenciostatos OMNIMETRA para a aplicação da corrente e os valores de potencial atingidos pelos eletrodos foram acompanhados por multímetros de bancada da marca MINIPA.



Figura 11 - Célula eletrolítica para os ensaios de eletrólise

As soluções eletrolíticas amoniacaais foram compostas por $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na concentração de 1000 mg/L, como utilizado na primeira etapa experimental. Considerando as condições da água ácida de uma unidade de refino, o $\text{pH}=9,4$ foi adotado, sendo verificado o seu valor no início e no final do tratamento. Eletrólises em amostras sem cloreto e com concentrações de 500, 600 e 700 mg/L de NaCl foram realizadas para a verificação do desempenho do processo em relação a este parâmetro.

Análises de concentrações de NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe e Ni (quando necessário) das amostras antes e após o tratamento eletrolítico foram realizadas através de fotômetros da HANNA INSTRUMENTS específicos para estes íons. A Tabela 4, na página seguinte, indica a metodologia utilizada por cada equipamento referente à cada análise. Assumindo a regeneração do Cl^- e a não formação de cloro aminas, este íon não foi analisado [22,38,40].

Os testes eletrolíticos e as análises foram conduzidos a temperatura e pressão ambientes.

Tabela 4 – Metodologia adotada para a análise das concentrações de NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe e Ni das amostras eletrolíticas

ANÁLISE	MÉTODO	EQUIPAMENTO
NH_3	Adaptação do método de Nessler	HI 83214
NH_4^+	Adaptação do método de Nessler	HI 93733
NO_2^-	Adaptação do método do Sulfato Ferroso	HI 93708
NO_3^-	Ácido Cromotrópico	HI 83214
Fe solúvel	Adaptação do método da Fenantrolina	HI 95721
Ni solúvel	Adaptação do método Fotométrico	HI 93726

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos em cada etapa do trabalho.

IV.1 – Avaliação e seleção de materiais

IV.1.1 – Platina e DSA

De acordo com as referências consultadas e discutidas no Capítulo II, eletrodos de Pt e DSA são comumente utilizados em processos oxidativos de tratamento e possuem características eletrolíticas conhecidas. Estes materiais apresentam elevada afinidade e eletro atividade em relação a processos oxidativos envolvendo nitrogênio amoniacal, especialmente em meio alcalino [5]. Além disso, Pt e eletrodos DSA são química e fisicamente estáveis e possuem elevada resistência à corrosão [42]. Os testes potenciométricos com estes materiais foram realizados com o objetivo de confirmar estas características bem como comparar estes resultados com os outros materiais a serem estudados.

As curvas de polarização anódica para Pt e eletrodo DSA podem ser observados na Figura 12.

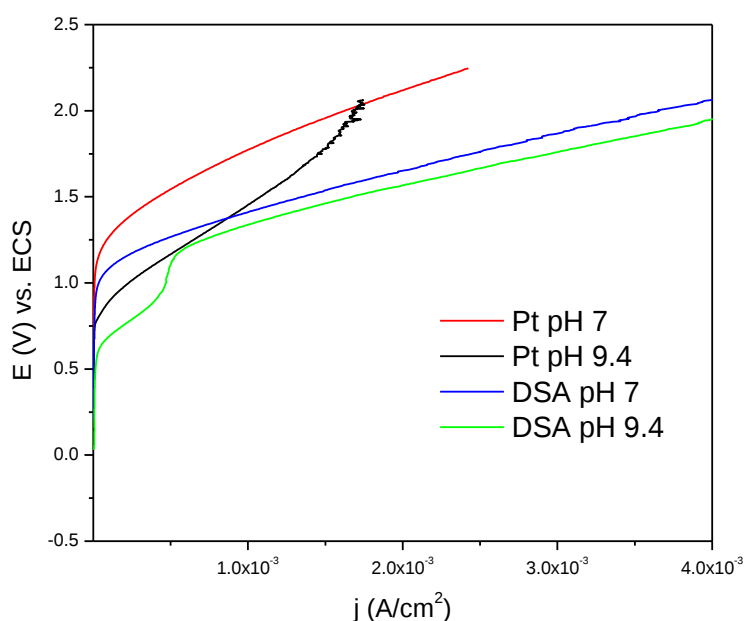


Figura 12 - Polarização anódica dos eletrodos de Pt e DSA em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4

As curvas de polarização anódica dos dois materiais indicaram um comportamento claramente dependente do pH. Esta variação está relacionada ao equilíbrio das espécies NH_3 e NH_4^+ de acordo com a Equação (1). Nestas condições, de acordo com a espécie predominante no meio, a resposta do eletrodo será diferente, o que de fato foi observado.

A curva anódica do eletrodo DSA em pH=7 apresenta um aumento de densidade de corrente num valor de potencial ligeiramente acima de 1V. Este valor de potencial propicia as condições termodinamicamente favoráveis à evolução do oxigênio e concomitante oxidação do íon amônio na superfície do eletrodo. Na curva anódica em pH=9,4, dois aumentos de densidade de corrente são observados em valores de potencial que estariam de acordo com os valores experimentais de potencial para o mecanismo de adsorção/oxidação descrito pelas Equações (5) e (6) e proposto por [34]. Este resultado confirma o mecanismo, indicando o processo de adsorção da amônia na superfície do eletrodo DSA iniciando em aproximadamente 0,6V com posterior oxidação dos adsorbatos preferencialmente a N_2 em aproximadamente 1,1V [20,22,34].

Para o eletrodo de Pt, a curva anódica em pH=7 também apresenta um aumento de densidade de corrente em aproximadamente 1,1V indicando a evolução do oxigênio e oxidação do íon amônio na superfície do eletrodo. A curva anódica em pH=9,4 para este eletrodo apresenta um resultado diferente do observado para o eletrodo DSA. A indicação esperada do mecanismo de adsorção/oxidação da amônia não ocorreu para este material, uma vez que não há dois aumentos de densidade de corrente em potenciais que o indicariam, como ocorrido para o eletrodo DSA. O único aumento de densidade observado estaria relacionado ao processo oxidativo do nitrogênio amoniacal e evolução de oxigênio. A cinética do mecanismo de adsorção da amônia no eletrodo de Pt não foi compatível com a velocidade de varredura da polarização anódica, ou seja, o fenômeno de adsorção da amônia neste material ocorre numa velocidade maior do que no eletrodo DSA, não sendo detectado com a velocidade de varredura do ensaio de polarização realizado. Com esta rápida adsorção, a superfície do eletrodo fica saturada com os adsorbatos de amônia, o que influencia no valor de potencial atingido pelo eletrodo. Segundo [35], a adsorção da amônia na superfície da Pt é de fato extremamente rápida, contribuindo para o bloqueio da superfície por espécies adsorvidas influenciando assim no valor de potencial.

Os resultados dos ensaios de voltametria cíclica para o eletrodo de Pt podem ser observados nas Figuras 13 e 14 a seguir.

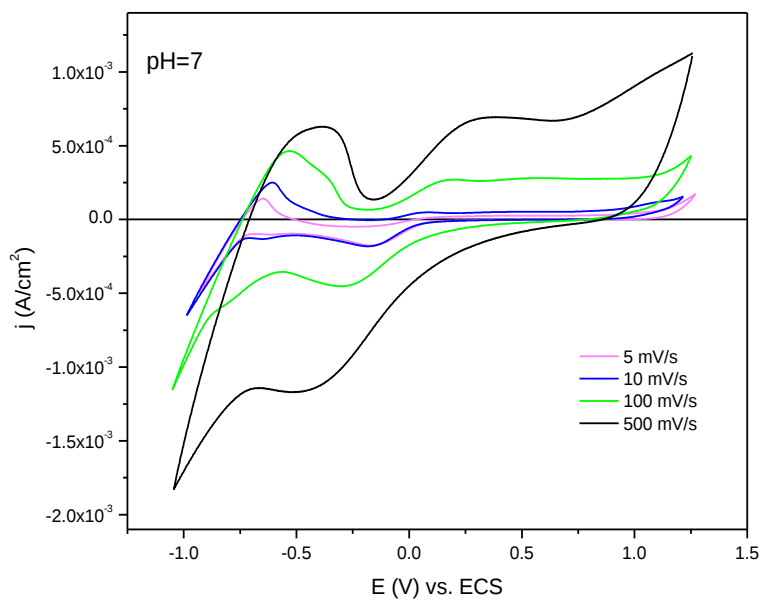


Figura 13 – Voltametria cíclica da Pt em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=7. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s

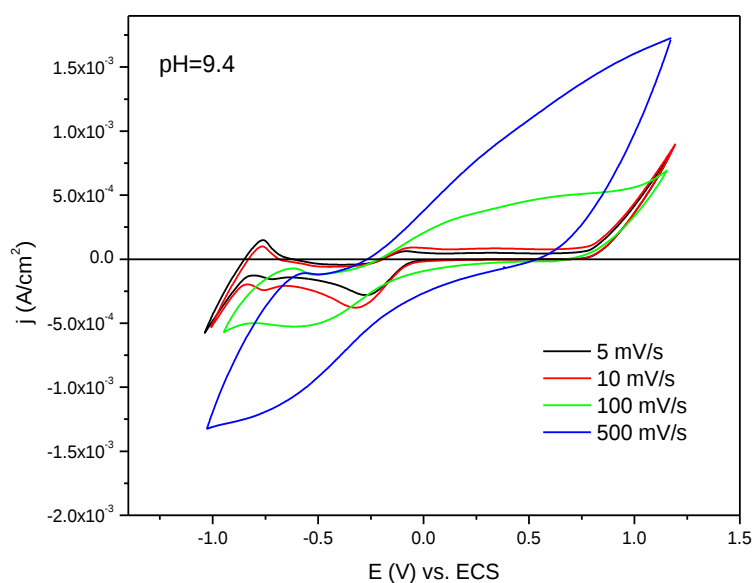


Figura 14 – Voltametria cíclica da Pt em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s

Nos ensaios de voltametria de cada material utilizado neste estudo, foram realizados cinco ciclos consecutivos de varredura para avaliar a reprodutibilidade dos voltamogramas e conseqüente comportamento dos eletrodos. Os resultados obtidos para todos os materiais indicaram que a seqüência de ciclos não apresentou nenhum tipo de influência, uma vez que a resposta voltamétrica do eletrodo em análise se reproduziu a cada ciclo, sem alterações. Sendo assim, todos os voltamogramas mostrados neste trabalho foram organizados a partir do quinto ciclo de varredura.

De acordo com a Figura 13, o voltamograma da Pt em pH=7 na velocidade de 5 mV/s indica a oxidação do íon amônio em aproximadamente -0,6V, termodinamicamente possível, de acordo com a Equação (8). De acordo com a Equação (1), esta é a espécie presente na solução. Em aproximadamente -0,12V, observa-se um pico catódico relacionado à redução do nitrito, de acordo com a Equação (21) e termodinamicamente possível nas condições do sistema em análise de acordo com [7,20,22,37,42].



Evoluções de hidrogênio e oxigênio são observadas nos limites catódico e anódico dos voltamogramas em todas as velocidades de varredura, ocorrendo em valores aproximados de -1V e 1V [42]. Mesmo com o aumento da velocidade de varredura, os picos anódico e catódico da oxidação do NH_4^+ e redução do nitrito se preservam, apresentando um deslocamento em relação ao potencial. O aumento da velocidade de varredura também proporcionou um aumento da densidade de corrente para cada voltamograma, efeito este que estaria relacionado à variação da cinética para as reações indicadas.

Nos voltamogramas em pH=9,4, visualizados na Figura 14, observa-se um pico anódico em aproximadamente -0,75V nas velocidades de varredura de 5 e 10 mV/s. Este pico indica a oxidação do íon amônio, de acordo com a Equação (8) e igualmente observado em pH=7. De acordo com a Equação (1), em pH=9,4 este íon está presente

na solução em equilíbrio com a amônia. Os voltamogramas nas velocidades de 5 e 10 mV/s em pH=9,4 são similares aos em pH=7, mas deslocados para a esquerda em função da variação do pH. A indicação esperada do processo de adsorção/oxidação da amônia não foi observada em nenhuma velocidade de varredura. Não é possível visualizar um pico anódico na região de potencial atribuída ao processo de adsorção que seria em 0,5V aproximadamente [20,22]. No entanto, por volta de 0,8V, ocorre uma elevação anódica atribuída a oxidação da NH_3 , fenômeno termodinamicamente possível nestas condições [7,20,22]. A ausência do processo adsorção nos voltamogramas obtidos está de acordo com o resultado da polarização anódica da Pt na Figura 12 neste mesmo valor de pH, indicando mais uma vez a incompatibilidade da cinética deste processo com as velocidades de varredura utilizadas.

A reação de evolução do hidrogênio é indicada nos voltamogramas em aproximadamente -1V, como observado nos resultados obtidos em pH=7. Considerando o deslocamento dos voltamogramas em relação ao valor de pH discutido acima, o pico catódico observado em aproximadamente -0,2V também pode ser atribuído à redução do nitrito, de acordo com a Equação (21) e termodinamicamente possível nas condições do sistema em análise de acordo com [20,22,37,42].

O aumento da velocidade de varredura na voltametria cíclica da Pt em pH=9,4 indicou menor influência nestes voltamogramas quando comparada aos em pH=7. É possível observar que, nas velocidades de 5 e 10 mV/s, os voltamogramas são idênticos. Para 100 e 500 mV/s, os voltamogramas se descaracterizam para as reações envolvendo NH_4^+ , que teriam cinética incompatível com estas velocidades de varredura neste pH. No entanto, a elevação anódica atribuída à oxidação da amônia continua visível. O aumento da densidade de corrente nestes voltamogramas está atribuído a esta reação e também à evolução de hidrogênio.

Os voltamogramas obtidos para o eletrodo DSA não indicaram claramente processos oxidativos envolvendo as espécies NH_4^+ e NH_3 . Não há picos anódicos nos valores de potencial atribuídos a estas reações de acordo com as Equações (5), (6) e (8) ou mesmo catódicos que poderiam evidenciar reações envolvendo nitrito ou nitrato nos dois valores de pH e nas velocidades de varredura selecionadas, com exceção da elevação anódica presente nos voltamogramas em pH=9,4. Como os voltamogramas

foram similares para todas as condições, a Figura 15 mostra a resposta voltamétrica do eletrodo DSA nos dois valores de pH e em 5mV/s.

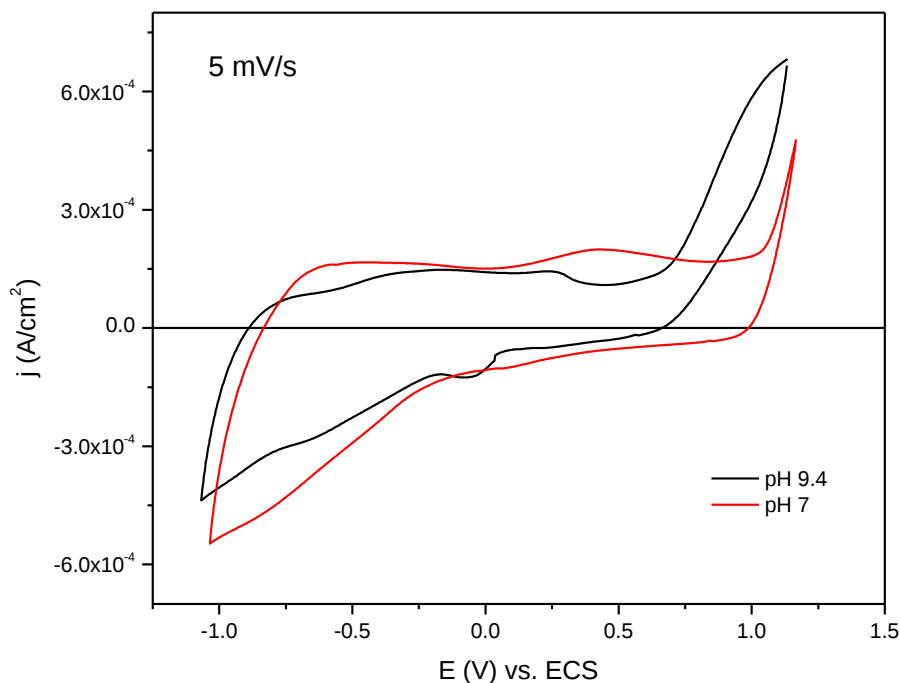


Figura 15 – Voltametria cíclica do eletrodo DSA em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4. Velocidade de varredura de 5 mV/s

De acordo com a Figura 15, as evoluções de hidrogênio e oxigênio são observadas em pH=7 em aproximadamente -1V e 1V respectivamente [42]. Em pH=9,4, a evolução do hidrogênio também é indicada. No entanto, a inclinação anódica em aproximadamente 0,7V sugere a oxidação da amônia [7,20,22], não havendo indicação do processo de adsorção como observado na curva de polarização anódica deste material no mesmo valor de pH.

As velocidades de varredura utilizadas nos ensaios de voltametria cíclica com o eletrodo DSA não foram adequadas para a verificação dos processos oxidativos, pois teriam cinéticas incompatíveis. Adicionalmente, por ser um eletrodo dimensionalmente estável, as características eletroquímicas da camada de óxidos podem afetar a resposta voltamétrica. No entanto, o eletrodo DSA é bastante utilizado em processos oxidativos

[1,2,4,5,9,10,14,15,17,21,35,36,39,46,47,54,60,], apresentando excelente desempenho, especialmente em relação à oxidação do nitrogênio amoniacal.

Através dos resultados obtidos, pode-se observar e confirmar as características da Pt e do eletrodo DSA em relação à oxidação da amônia, que estão de acordo com a bibliografia consultada. Assim, por ser o eletrodo DSA bastante efetivo e principalmente seletivo na transformação do nitrogênio amoniacal a N_2 e pela possibilidade da geração de óxidos de nitrogênio como subprodutos no caso da Pt, o eletrodo DSA utilizado nesta etapa foi selecionado para uso na etapa de eletrólise.

IV.1.2 – Alumínio anodizado

As curvas de polarização anódica obtidas para o eletrodo de Al anodizado podem ser visualizadas na Figura 16.

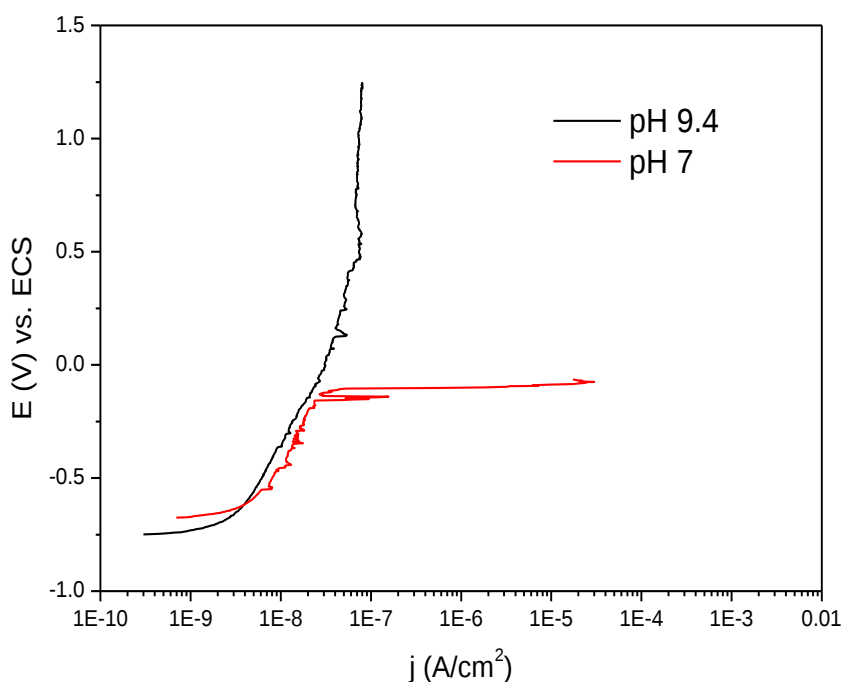


Figura 16 - Polarização anódica do eletrodo de Al anodizado em $(NH_4)_2SO_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4

De acordo com a Figura 16, a resposta anódica do eletrodo também foi dependente do valor do pH, assim como observado para os eletrodos de Pt e DSA. Na curva em pH=9,4, observa-se a passivação do eletrodo, sem indicações de processos oxidativos. Já na curva anódica em pH=7, um aumento de densidade de corrente em aproximadamente -0,2V indica a corrosão localizada do eletrodo, que de fato foi observada durante o ensaio. Assim, neste valor de pH e condições do sistema, a camada de óxidos presente na superfície do Al anodizado não foi eficiente na proteção do material contra processos corrosivos.

Os voltamogramas obtidos para este material podem ser observados na Figura 17.

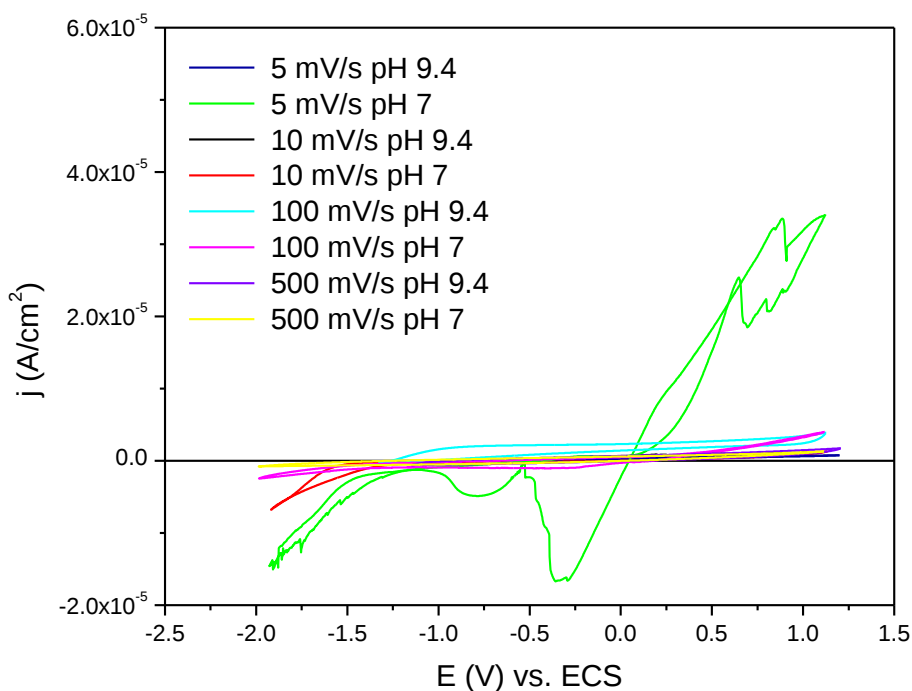


Figura 17 - Voltametria cíclica do Al anodizado em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s

Os voltamogramas obtidos para este material não evidenciaram a sua eletro atividade para a oxidação da amônia ou íon amônio. Não existem picos anódicos em regiões de potencial que representariam estas reações de oxidação de acordo com as Equações (5), (6) e (8) nos resultados voltamétricos para os dois valores de pH. A

evolução de hidrogênio pode ser observada em aproximadamente -1,5V para todos os voltamogramas. Uma ligeira inclinação anódica em aproximadamente 1V sugere a evolução do oxigênio.

A variação da velocidade de varredura não afetou a resposta voltamétrica do Al anodizado em relação aos processos oxidativos para o nitrogênio amoniacal. A exceção ocorre no voltamograma obtido em pH=7 na velocidade de 5 mV/s. Os processos indicados por este voltamograma específico estão relacionados a mudanças estruturais da camada do óxido protetor, uma vez que os picos anódicos e catódicos ocorrem fora dos valores de potencial relacionados aos processos oxidativos das espécies NH_3 e NH_4^+ . Como pode ser observado na Figura 17, o voltamograma em questão indica a ocorrência de processos de caráter irreversível na superfície do eletrodo, comportamento característico do processo de corrosão localizada, confirmando o resultado da polarização anódica obtido no mesmo valor de pH. Assim, os dois testes indicaram a corrosão do eletrodo de Al anodizado em pH=7.

Com o aumento da velocidade de varredura em pH=7, os voltamogramas são diferentes do obtido em 5 mV/s, não havendo indicações de processos de corrosão, o que significa que a velocidade de varredura utilizada na voltametria cíclica acima de 5 mV/s é incompatível com a cinética do processo de corrosão no Al anodizado. Entre outras palavras, o processo de corrosão observado é mais lento do que o período de polarização resultante de varreduras de potencial com velocidade superior a 5 mV/s.

De acordo com estes resultados, o alumínio anodizado não pode ser considerado um material adequado para uso como anodo no processo de oxidação eletrolítica do nitrogênio amoniacal. Além de não apresentar eletro atividade para as reações de oxidação das espécies NH_3 e NH_4^+ ainda apresentou suscetibilidade a processos corrosivos, especialmente em pH=7.

IV.1.3 – Grafite

Grafite, ou Carbono, é um material termodinamicamente estável em soluções aquosas de pH<13 [42]. Segundo [42], este material pode reagir através de fenômenos de oxidação, com formação de CO_2 , ácidos carbônicos e carbonatos, ou através de

processos de redução, formando metano e outros compostos orgânicos. No entanto, embora termodinamicamente possíveis, essas reações são altamente irreversíveis e não ocorrem sob condições normais de temperatura e pressão [42]. Assim, as condições de temperatura e pressão utilizadas neste estudo são termodinamicamente favoráveis a estabilidade do grafite.

As curvas de polarização anódica do grafite podem ser visualizadas na Figura 18.

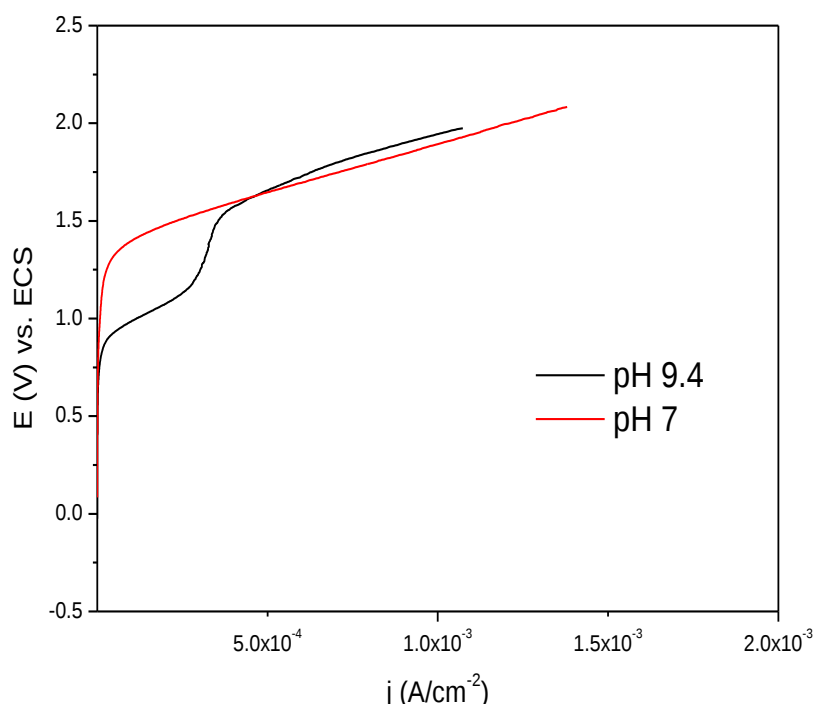


Figura 18 - Polarização anódica do eletrodo de Grafite em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4

Como observado anteriormente nos resultados de polarização anódica para os outros materiais, o comportamento das curvas é dependente do pH. O aumento de densidade de corrente na curva em pH=7 está relacionado à oxidação do NH_4^+ além da evolução de oxigênio, como também observado para o eletrodo DSA nas mesmas condições. A curva anódica em pH=9,4 mostra dois aumentos de densidade de corrente em potenciais que sugerem a oxidação da amônia de acordo com o mecanismo de adsorção/oxidação discutido anteriormente nas Equações (5) e (6). Este comportamento também foi observado nos resultados de polarização anódica do eletrodo DSA. O

processo de adsorção se inicia em aproximadamente 0,75 V sendo as espécies adsorvidas oxidadas por volta de 1,4 V, com evolução simultânea de O₂ [20,22,34,42]. Este resultado sugere a atividade do grafite para a oxidação do nitrogênio amoniacal, característica a ser melhor analisada pela voltametria cíclica.

A Figura 19 mostra o resultado da voltametria cíclica para o eletrodo de grafite.

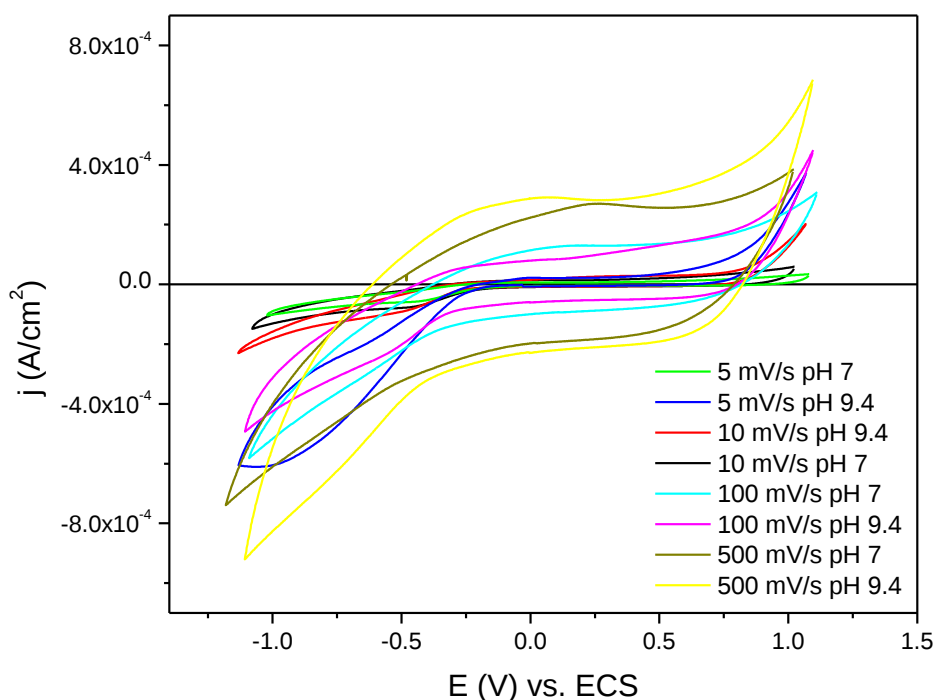


Figura 19 - Voltametria cíclica do eletrodo de grafite em (NH₄)₂SO₄ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s

Apesar dos resultados de polarização anódica para este material indicarem sua eletro atividade para a oxidação das espécies NH₃ e NH₄⁺, os voltamogramas obtidos nos dois valores de pH sugerem não haver atividade para a oxidação destas espécies. Como também observado para o eletrodo de Al anodizado, não existem picos anódicos em regiões de potencial que representariam estas reações de oxidação de acordo com as Equações (5), (6) e (8) nos resultados voltamétricos para os dois valores de pH. Na realidade, existe uma relação entre a densidade de corrente e a velocidade de varredura utilizada, sendo esta relação não influenciada pelo valor do pH, como pode ser

observado na Figura 19. Quanto maior a velocidade de varredura, maior a densidade de corrente, sugerindo um grupo de reações paralelas indefinidas acontecendo na superfície do eletrodo, superpondo ou até mesmo bloqueando as reações de oxidação da amônia e do íon amônio. Não foi possível identificar quais seriam estas reações, uma vez que não há picos anódicos ou catódicos específicos cujos potenciais poderiam estar associados a reações de oxidação ou redução das espécies presentes em solução. As inclinações anódica e catódica dos limites dos voltamogramas indicam as reações de evolução de oxigênio e hidrogênio, que contribuem também para o aumento da densidade de corrente.

Comparando as respostas obtidas através das curvas anódicas e dos voltamogramas, pode-se dizer que as reações paralelas indefinidas detectadas pelos voltamogramas seriam responsáveis por mascarar a resposta voltamétrica do eletrodo de grafite em relação às espécies NH_3 e NH_4^+ . Assim sendo, o bom desempenho do grafite em relação à oxidação destas espécies não pôde ser confirmado através da técnica de voltametria cíclica.

Embora os voltamogramas não tenham fornecido dados que comprovassem a eletroatividade do grafite para a oxidação do nitrogênio amoniacal, as curvas de polarização anódica deste material e do eletrodo DSA foram semelhantes, sugerindo que o grafite poderia ser utilizado neste processo. A bibliografia consultada também indica a utilização deste material em processos oxidativos envolvendo amônia [40]. Sendo assim, devido às características sobretudo econômicas, o grafite também foi selecionado para a etapa de eletrólise, juntamente com o DSA.

IV.1.4 - Níquel

O comportamento anódico do eletrodo de Ni também apresentou dependência do pH, como observados em relação aos outros materiais analisados. As curvas de polarização deste material podem ser visualizadas na Figura 20.

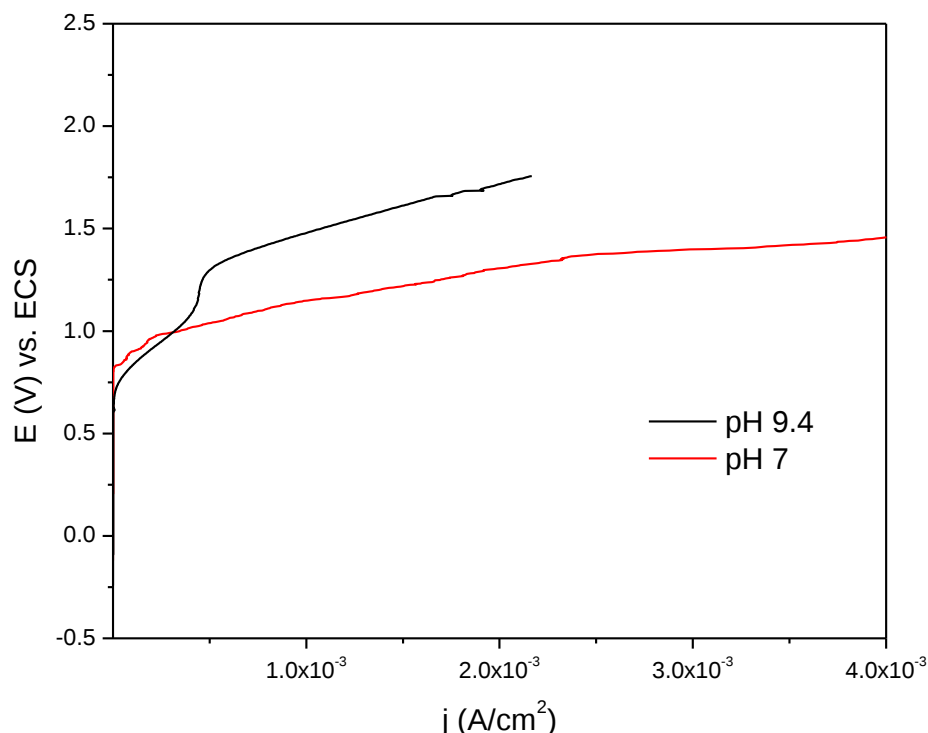


Figura 20 - Polarização anódica do eletrodo de Ni em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L, pH=7 e pH=9,4

Em pH=7, a curva anódica apresenta um aumento de corrente em aproximadamente 0,8V, indicando, além de evolução de O_2 , um processo de corrosão localizada no eletrodo, o que de fato foi observado em sua superfície durante o ensaio. Segundo [42], estes valores de potencial e pH proporcionam condições termodinamicamente favoráveis à corrosão do Ni. Por outro lado, na obtenção da curva anódica em pH=9,4, este processo não foi observado e os aumentos de densidade de corrente foram similares aos observados para os eletrodos DSA e grafite. Isto significa que o mecanismo de adsorção/oxidação da amônia observado anteriormente para os outros materiais também é possível no caso do Ni. Os potenciais onde esses aumentos ocorreram foram aproximadamente 0,75 V e 1,2 V, sendo então atribuídos ao mecanismo descrito pelas Equações (5) e (6) [20,22,34]. No entanto, de acordo com o resultado indicado pela Figura 20, se o pH do meio diminuir, o níquel poderá sofrer processos de corrosão.

O comportamento voltamétrico do Ni também foi influenciado pelo pH, como pode ser observado nas Figuras 21 e 22 a seguir.

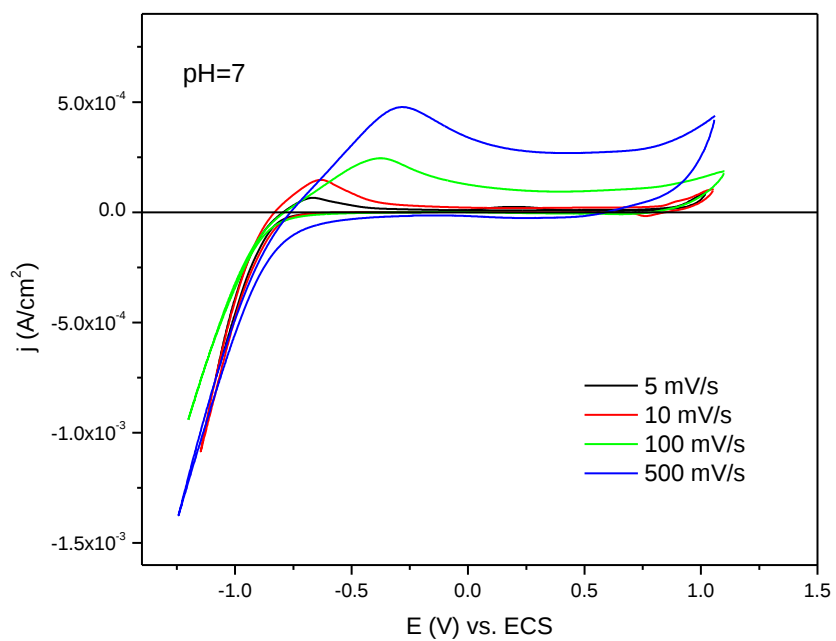


Figura 21 – Voltametria cíclica do Ni em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=7. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s

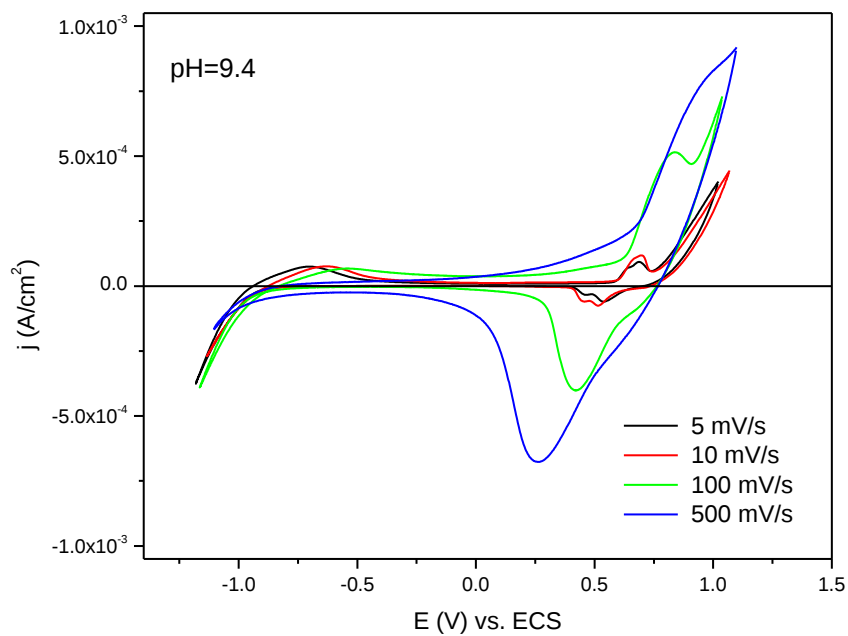


Figura 22 – Voltametria cíclica do Ni em $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=9,4. Velocidades de varredura de 5, 10, 100 e 500 mV/s

As duas figuras indicam que, quanto maior a velocidade de varredura, maiores são as densidades de corrente dos picos anódicos obtidos. Este comportamento está relacionado à cinética dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo de Ni, significando que a constante de tempo para o processo oxidativo das espécies NH_3 e NH_4^+ aparenta ser menor neste material.

Embora a polarização anódica tenha indicado a corrosão do Ni em $\text{pH}=7$, nos voltamogramas neste mesmo pH , um pico anódico em aproximadamente $-0,7\text{V}$ na velocidade de 5 mV/s ocorre, indicando a oxidação do íon amônio de acordo com a Equação (8) e que também foi observado no eletrodo de Pt. Este pico se desloca com o aumento da velocidade de varredura, mas está presente em todas as curvas. Reações de evolução de O_2 e H_2 podem ser observadas em aproximadamente $0,9\text{V}$ e -1V , respectivamente [42]. Os voltamogramas em $\text{pH}=7$ não indicaram claramente reações características de processos corrosivos, como observado na curva de polarização. No entanto, estes processos ocorreriam em valores maiores de potenciais, valores não atingidos pelo voltamograma. A curva de polarização indica a corrosão a partir de $0,8\text{V}$. Nos voltamogramas, a partir deste valor iniciam-se elevações anódicas relativas à evolução do O_2 e que, quando comparado à curva de polarização do Ni em $\text{pH}=7$ também está relacionado à corrosão localizada.

Nos voltamogramas em $\text{pH}=9,4$, o pico anódico observado em $\text{pH}=7$ e relativo à oxidação do NH_4^+ ainda ocorre, em aproximadamente $-0,6\text{V}$ e praticamente não varia com a velocidade de varredura. Este resultado está de acordo com a Equação (1), uma vez que, neste valor de pH , as espécies NH_3 e NH_4^+ coexistem em equilíbrio [20,22,34]. A interferência da velocidade de varredura é menor nestes voltamogramas, como também foi observado no caso do eletrodo de Pt, em função do pH . Adicionalmente, picos anódicos entre $0,6\text{ V}$ e $0,9\text{ V}$ também podem ser observados, apresentando maiores densidades de corrente com o aumento da velocidade de varredura. Nesta região de potencial, a oxidação eletroquímica da amônia através do mecanismo de adsorção/oxidação é termodinamicamente possível, de acordo com as Equações (5) e (6) [5,7,12,20,22,35,36,38,67,68], comportamento reforçado pelo resultado da polarização anódica do Ni nas mesmas condições.

Ainda em pH=9,4, picos catódicos em aproximadamente 0,5V, variando com a velocidade de varredura, podem ser observados. Neste valor de pH, de acordo com [2,4,6,37,42], é termodinamicamente possível a redução de nitrato a nitrito ou ainda de nitrito a amônia novamente, segundo as Equações (22) e (23).



Os resultados obtidos com a voltametria cíclica do Ni indicam este material como uma interessante alternativa para o processo da remoção eletrolítica do nitrogênio amoniacal. Entretanto, alguns autores não apoiam a utilização deste material como anodo para o processo em questão devido a problemas como bloqueio da superfície do eletrodo por espécies adsorvidas ou mesmo processos de corrosão, que resultariam em baixo rendimento [5,43].

No entanto, os resultados deste estudo refletem não apenas a eletro atividade do Ni para os processos oxidativos envolvendo as espécies NH_3 e NH_4^+ como também eletro atividade para os íons nitrito e nitrato. Problemas por corrosão ou bloqueio da superfície do eletrodo poderiam ser resolvidos através do uso de técnicas como potencial pulsante ou polarização AC. O correto controle do sistema eletroquímico poderia ainda direcionar as reações de redução do nitrito e nitrato para a formação de N_2 , de acordo com as Equações (17) e (20).

Devido aos resultados interessantes obtidos com o Ni, este material também foi selecionado para a etapa de eletrólise.

Assim, após cuidadosa avaliação eletroquímica dos materiais inicialmente escolhidos, e devido aos resultados positivos obtidos, discutidos e comparados nesta seção, foram selecionados como anodo para a etapa de eletrólise os seguintes materiais: DSA, grafite e Ni.

IV.2 – Eletrólise

O processo proposto neste trabalho visa o tratamento da água amoniacal, a princípio, já retificada de H_2S . No entanto, considerando as vantagens que o tratamento eletrolítico possui, o método proposto pode ser desenvolvido de modo a se adequar ao tratamento dos dois compostos ao mesmo tempo. De acordo com [3], a eletrólise é um método bastante eficiente também na remoção do H_2S .

O sistema eletrolítico foi preparado para a eletrólise da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L em pH=9,4, com anodos selecionados na primeira etapa de testes, a saber: DSA, grafite e Ni. O catodo utilizado foi de aço-carbono [12] e os ensaios duraram 24h. As análises das concentrações das espécies NH_3 , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe e Ni (quando necessário) foram realizadas antes e após o tratamento eletrolítico. A influência do Cl^- foi observada, com a adição de 0, 500, 600 e 700 mg/L de NaCl nas soluções de teste.

Os resultados obtidos para o tratamento eletrolítico das soluções amoniacais com os diferentes anodos são descritos e discutidos a seguir.

IV.2.1 – Eletrólise com anodo DSA

Os resultados obtidos para a eletrólise de soluções amoniacais com e sem Cl^- usando anodo DSA com 2 cm^2 estão listados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Resultados obtidos com a eletrólise da solução amoniacal usando anodo DSA

[NaCl] mg/L	t(h)	pH	NH_3 mg/L	NH_4^+ mg/L	NO_2^- mg/L	NO_3^- mg/L	Fe solúvel mg/L
0	0	9,4	243,0	293,0	5,0	0	0
	24	9,1	206,4	258,0	7,0	12,4	0,9
500	0	9,4	291,4	650,0	5,0	0	0
	24	2,6	48,6	350,0	4,0	93,0	2,0
600	0	9,4	255,0	300,0	4,0	0	0
	24	2,6	48,6	81,0	5,0	84,2	1,9
700	0	9,4	255,0	297,0	5,0	0	0
	24	2,3	36,4	61,0	4,0	79,7	0,3

Observa-se que a solução amoniacal inicial é isenta de nitrato em todas as situações. A primeira eletrólise ocorreu na ausência de cloreto. Quando aplicada a densidade de corrente de $j=20 \text{ mA/cm}^2$, observou-se que potencial do anodo DSA atingiu o valor médio de 3V, sendo constante durante todo o processo. O catodo de aço-carbono atingiu valores entre -3V e -4V, também mantidos durante a eletrólise. Estes valores de potencial para anodo e catodo foram atingidos e permaneceram constantes em todos os testes, com e sem cloreto. O comportamento observado indica que a influência do Cl^- nas soluções de teste se restringe apenas a sua atuação como oxidante indireto no seio da solução, não afetando as características dos eletrodos.

O potencial atingido pelo catodo durante a eletrólise está situado na região de potencial onde o Fe é termodinamicamente imune a processos de corrosão [42]. No entanto, antes do início da eletrólise, este valor ficou em aproximadamente -0,4V, proporcionando condições termodinamicamente favoráveis a reações de corrosão [42], o que de fato foi observado na superfície do eletrodo de aço-carbono, como pode ser visto na Figura 23, justificando o aumento da concentração de Fe solúvel na solução. Mesmo assim, o limite máximo considerado por [27] é de 15 mg/L, valor não alcançado neste trabalho.

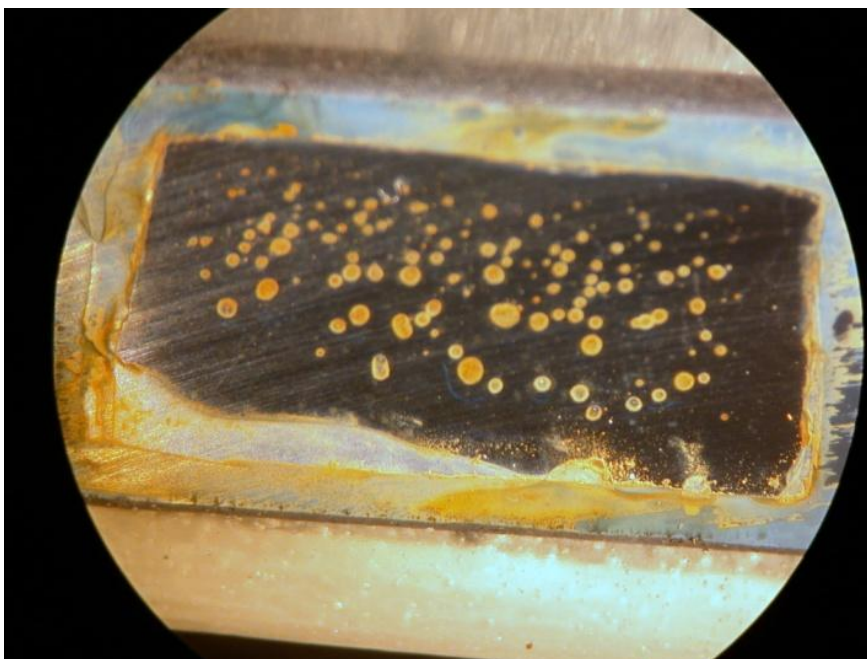


Figura 23 - Corrosão localizada no eletrodo de aço-carbono iniciada antes da eletrólise

Através dos resultados da Tabela 5, o rendimento do processo na ausência de cloreto é considerado insatisfatório. A remoção do nitrogênio amoniacal foi inferior a 15% e 12% em relação à amônia e ao íon amônio respectivamente, com aumento da concentração de nitrato na solução e ligeiro aumento na concentração de nitrito. As referências consultadas mostram que, quando utilizado o anodo DSA, o produto da eletrólise do nitrogênio amoniacal seria livre de óxidos nitrogenados [2,4,5,9,10,12], sendo preferencialmente N_2 , com possibilidade de geração de nitritos e nitratos dependendo das condições eletrolíticas. O resultado então obtido está de acordo com as referências. As condições do sistema nesta primeira eletrólise não foram suficientes para a redução no catodo dos subprodutos indesejáveis gerados no anodo. A presença de um oxidante indireto seria então necessária. A concentração de Fe solúvel também aumentou como discutido no parágrafo anterior.

Os resultados obtidos com Cl^- foram mais promissores em relação à remoção do nitrogênio amoniacal, sendo assim comprovada a necessidade do oxidante indireto, neste caso o cloreto, como auxiliar no processo oxidativo. De acordo com as equações (9) a (12), as espécies NH_3 e NH_4^+ são oxidadas a N_2 com o auxílio do HOCl e hipoclorito formados pela presença do cloreto. No entanto, devido a formação de H^+ , a diminuição do pH torna-se um problema, fato comprovado através dos resultados obtidos mostrados na Tabela 5, resultando numa solução final bastante ácida e fora dos padrões determinados para descarte de efluentes [27]. O pH variou de 9,4 até 2,3, quando a concentração de NaCl foi de 700 ppm.

A eficiência de remoção eletrolítica do nitrogênio amoniacal, em presença de Cl^- , atingiu valores acima de 80% em relação à remoção amônia. Estes dados podem ser comparados na Tabela 6.

Tabela 6 - Remoção do nitrogênio amoniacal em função da concentração de Cl^-

[NaCl] mg/L	% Remoção NH_3	% Remoção NH_4^+
0	15	12
500	83	46
600	81	73
700	86	80

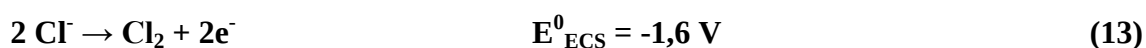
De um modo geral, quanto maior a concentração de NaCl utilizada, maior a remoção do nitrogênio amoniacal, devido à ação conjunta do oxidante indireto. No entanto, a seletividade da reação eletroquímica no sentido da formação de N_2 também parece ser afetada pela presença deste oxidante indireto. Como observado na Tabela 5, a adição de Cl^- promoveu um aumento de nitrato na solução final, com concentração também variando em função da concentração do Cl^- . Quanto maior a quantidade de Cl^- , menor a de nitrato gerado, indicando haver um valor ótimo para a menor geração possível deste subproduto. Lima [2,10] indica que a condição ótima seria $[Cl^-]$ aproximadamente 300 vezes maior do que $[NH_3]$ inicial. Tentou-se criar esta condição, mas, devido ao valor elevado de cloreto, as análises das outras espécies foi prejudicada, sendo impossibilitada devido ao equipamento utilizado. O resultado obtido em relação ao cloreto indica a diferença entre a cinética dos processos oxidativos e redutivos. A presença do oxidante indireto acelera o processo de oxidação, gerando uma quantidade de subprodutos muito mais rapidamente do que a capacidade redutiva do catodo foi capaz de suportar nas condições desta eletrólise. O tempo de eletrólise e a área do catodo são parâmetros que podem então serem melhores ajustados a esta realidade.

Uma característica importante confirmada nas eletrólises com anodo DSA foi a durabilidade deste material, característica mencionada pelas referências consultadas. Os ensaios foram realizados com o mesmo eletrodo, que se manteve estável, não apresentou nenhum tipo de deterioração e ainda foi capaz de oxidar o nitrogênio amoniacal, com acentuada evolução de gases em sua superfície em todos os ensaios.

De um modo geral, o uso do eletrodo DSA como anodo e aço-carbono como catodo, a densidade de corrente aplicada e a configuração simples da célula eletrolítica utilizada apresentaram resultados considerados promissores, como observado na Tabela 6. No entanto, alguns ajustes no sistema eletrolítico proposto são necessários. A remoção do nitrogênio amoniacal foi alcançada, embora a solução final ainda não tenha se enquadrado nos limites estabelecidos para este composto, de acordo com a Tabela 2 e que é de 20 mg/L segundo [27] para lançamento de efluentes. O valor do pH também está fora dos limites desta regulamentação, que delimita $5 < pH < 9$ [27]. Esta mesma legislação não controla as emissões de cloreto, nitrito e nitrato em efluentes, então estas espécies, a princípio, são questões secundárias no tratamento proposto.

Com os resultados obtidos indicando um bom, mas ainda não adequado, desempenho do sistema eletrolítico utilizado, em relação a remoção do nitrogênio amoniacal, algumas modificações foram realizadas. Sabendo que a remoção do nitrogênio amoniacal e o valor do pH final estão ligados ao uso de oxidante indireto, neste caso derivados do cloreto, este parâmetro foi melhor estudado a fim de adequar o produto final da eletrólise aos limites regulamentados por [27].

De acordo com as Equações (13) a (16) mostradas novamente a seguir, a presença de Cl^- é suficiente para a formação de oxidantes HOCl e OCl^- .



A geração de H^+ durante este ciclo do cloreto e durante o processo oxidativo do nitrogênio amoniacal são os responsáveis pelo abaixamento considerável do pH.

Sabendo-se do potencial oxidativo do hipoclorito (OCl^-), da necessidade do oxidante indireto no sistema em estudo e buscando diminuir a geração de H^+ durante o processo eletrolítico, optou-se por realizar a eletrólise com a adição de NaOCl ao invés de NaCl , o que eliminaria as etapas descritas pelas Equações (13) e (14), diminuindo a geração de H^+ .

As condições básicas da eletrólise realizada anteriormente foram mantidas:

- $j=20 \text{ mA/cm}^2$
- anodo DSA $2,6\text{cm}^2$
- catodo de aço-carbono de mesma área do anodo

- referência = calomelano saturado
- solução $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 mg/L
- 24h de eletrólise

Como o melhor resultado em relação à remoção do nitrogênio amoniacal foi alcançado com o uso de 700 mg/L de NaCl, foi adicionado ao sistema NaOCl em quantidade equivalente a esta concentração. O resultado obtido pode ser observado na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados obtidos com a eletrólise de solução amoniacal usando NaOCl

t(h)	pH	NH ₃ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Fe solúvel mg/L
0	9,4	255,0	310,0	5,0	62,0	0
24	7,5	0	12,0	10,0	363,3	0

A primeira característica observada antes da eletrólise foi a concentração de nitrato. Anteriormente, a solução inicial era isenta deste íon. Devido ao poder oxidativo do hipoclorito, a simples adição deste na solução já foi responsável por oxidar parte do nitrogênio amoniacal inicial. A concentração final também se elevou bastante, indicando que, nestas condições, a eletrólise do nitrogênio amoniacal segue preferencialmente no sentido da formação de nitrato, com concomitante formação de nitrito. Como mencionado anteriormente, esses compostos não são regulados para emissão de efluentes, então foram considerados apenas como indicativos do sentido da reação da decomposição da amônia e do íon amônio. A variação da concentração de Fe na solução foi nula.

Através desta mesma tabela, é possível observar que a remoção da amônia foi de 100% e do íon amônio foi de aproximadamente 96%, valores muito melhores do que os obtidos com o uso de NaCl. Outro aspecto importante: a diminuição do pH foi bem menos expressiva do que nos ensaios com NaCl, ficando no valor final de 7,5, completamente dentro dos padrões permitidos [27].

Estes resultados são suficientes para indicar o tratamento eletrolítico proposto aqui como um método eficiente na remoção do nitrogênio amoniacal dentro dos limites estabelecidos para descarte de efluentes industriais. No entanto, mais uma tentativa foi realizada com o intuito de melhorar a questão da elevada concentração de nitrato. Este composto pode ser reduzido no catodo, neste caso, aço-carbono. A relação de área anodo/catodo utilizada até o momento foi igual a 1, ou seja, anodo e catodo de mesma área superficial. Aumentando a área do catodo, é possível diminuir o potencial atingido pelo metal, fazendo este valor se aproximar mais ainda do potencial de redução do nitrato a N_2 , de acordo com a Equação (17).

Assim, optou-se por modificar a relação de área dos eletrodos. Foi utilizado um catodo de área quatro vezes maior do que a área do anodo. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Resultados obtidos com a eletrólise da solução amoniacal usando NaOCl e catodo com área quatro vezes maior do que a área do anodo

t(h)	pH	NH ₃ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Fe solúvel mg/L
0	9,4	255	305,0	6,0	111,6	0
24	7,5	0	1,6	25,0	217,1	0,3

Mais uma vez, a remoção de 100% da amônia foi alcançada e a diminuição do pH enquadrou-se nos limites permitidos. A concentração inicial de nitrato foi maior do que a observada anteriormente, sendo este fato atribuído a variações naturais da amostra durante sua preparação. No entanto, a formação de nitrato foi proporcionalmente menor quando comparada ao resultado da Tabela 7, indicando que o aumento da área do catodo pode diminuir a formação deste composto. A formação de nitrito foi maior, indicando a relação da seletividade da decomposição do nitrogênio amoniacal com a área do catodo. O uso de membrana seletiva poderia contribuir para menor geração ou até mesmo para remoção de nitritos ou nitratos. Outro valor influenciado pelo aumento da área do catodo foi a concentração final do íon amônio. A remoção atingida para este íon foi maior do que 99%. O aumento da concentração de Fe solúvel é compatível com

o aumento da área, sendo as condições do eletrólito antes do ensaio favoráveis a corrosão, como discutido anteriormente.

O aumento da área do catodo de aço-carbono aliado ao uso do hipoclorito de sódio como oxidante indireto, proporcionou a melhor condição de eletrólise da solução amoniacal. O produto final ficou completamente enquadrado nos valores regulamentados para lançamento de efluentes, de acordo com a Tabela 2 [27], mostrando ser este um processo com eficiência maior do que 99% na remoção do nitrogênio amoniacal. Não foi possível dirigir a reação de oxidação no sentido da formação de nitrogênio, mas, mesmo assim, o resultado obtido pode ser considerado satisfatório por se enquadrar nos limites determinados pelo CONAMA na Resolução 357 (2005) para lançamento de efluentes [27].

A partir destes últimos resultados, as condições consideradas ótimas para o sistema eletrolítico nas condições propostas foram:

- $j=20 \text{ mA/cm}^2$
- anodo DSA
- catodo aço-carbono com área quatro vezes maior do que o anodo
- NaOCl como oxidante indireto
- 24h de eletrólise

IV.2.2 – Eletrólise com anodo de Grafite

Os resultados obtidos durante a primeira etapa experimental indicaram a possibilidade do uso do eletrodo de grafite como anodo no processo de eletrólise de soluções amoniacaais, sendo seu comportamento na polarização anódica bastante similar ao observado na curva anódica do eletrodo DSA.

Foram realizados ensaios de eletrólise em soluções sem cloreto, na mesma metodologia inicial usada nas eletrólises com o eletrodo DSA, ou seja, eletrodos de mesmas dimensões relativas e $j=20 \text{ mA/cm}^2$. No entanto, as concentrações dos

componentes analisados permaneceram inalteradas, indicando que, nestas condições, o grafite não é adequado para o tratamento eletrolítico.

Adicionalmente, por ser o grafite bastante poroso, observou-se forte degradação física do anodo, atribuída à pressão resultante da evolução gasosa de eletrólise da água, o que deixou a solução bastante turva, como pode ser visto na Figura 24 a seguir.

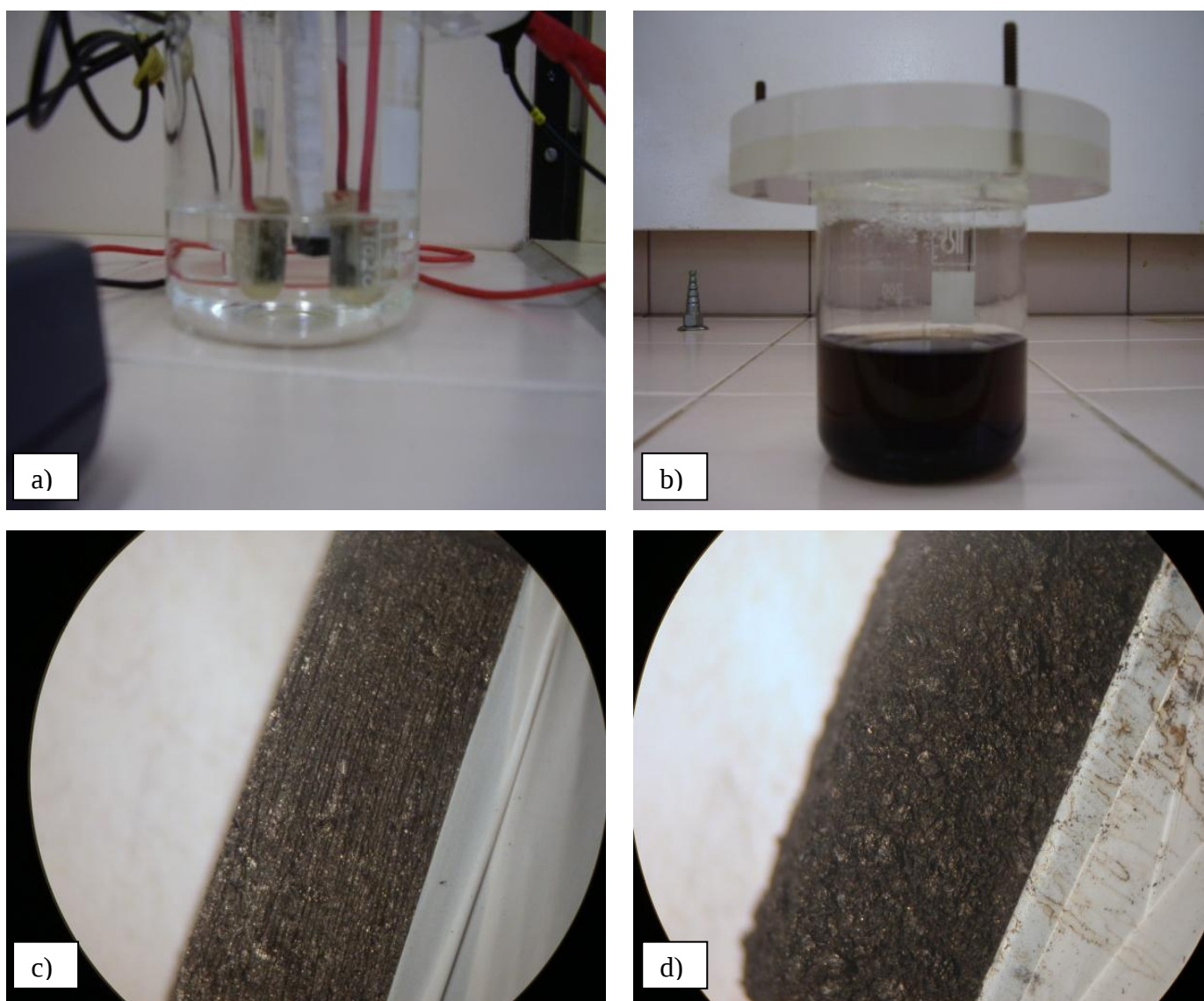


Figura 24 - Eletrólise com anodos de Grafite. a) Solução antes da eletrólise; b) Solução depois da eletrólise; c) Anodo de grafite antes da eletrólise; d) Anodo de grafite depois da eletrólise

Não havendo resultado positivo nas primeiras eletrólises da solução amoniacal em ausência de cloreto com o grafite como anodo, optou-se por utilizar as condições ótimas encontradas após estudo do sistema eletrolítico com o anodo DSA, ou seja, uso do hipoclorito na concentração equivalente a 700 mg/L de NaCl, além dos parâmetros já aplicados como uso de $j=20 \text{ mA/cm}^2$, catodo de aço-carbono e 24h de eletrólise.

Os resultados obtidos nestas condições podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados obtidos com a eletrólise da solução amoniacal usando anodo de Grafite

t(h)	pH	NH ₃ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Fe solúvel (mg/L)
0	9,4	230,0	276,0	9,0	141,8	0
24	5,91	133,5	174,0	11,0	784,1	1,82

Nestas condições, a degradação do eletrodo foi mais uma vez observada, porém em menor intensidade, com alguns depósitos de grafite no fundo da célula, como pode ser observado na Figura 25, na página seguinte. Este comportamento pode ser atribuído à menor evolução gasosa, por sua vez, derivada da ação indireta do hipoclorito.

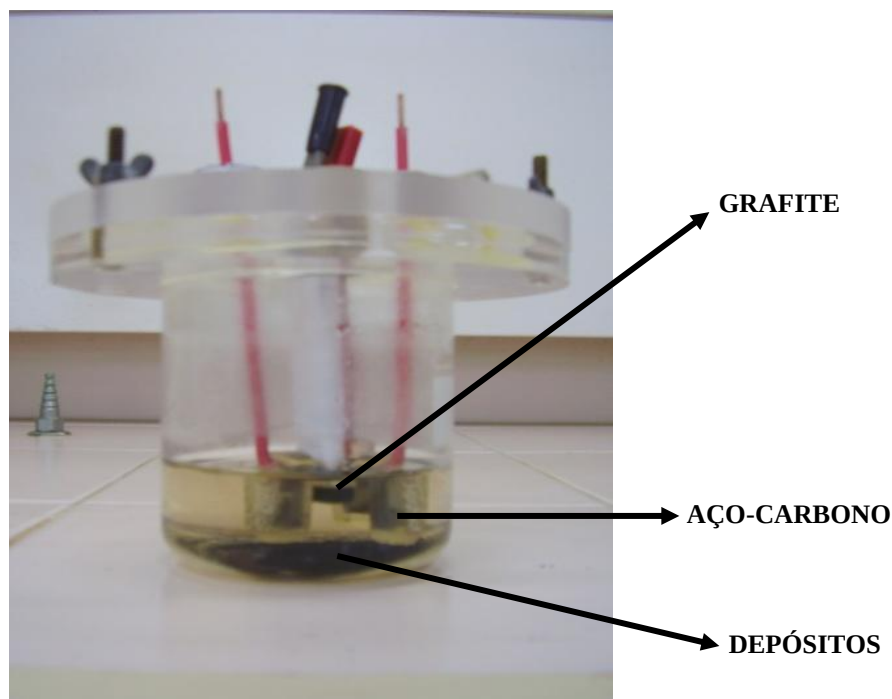


Figura 25 - Célula eletrolítica após eletrólise da solução amoniacal contendo NaOCl.
Degradação do eletrodo de grafite com depósitos ao fundo da célula

Através dos dados da Tabela 9, pode-se observar que as remoções de amônia e íon amônio foram aproximadamente 42% e 37%, respectivamente. A quantidade de nitrato gerada foi muito maior quando comparada ao sistema usando anodo DSA, indicando a oxidação ocorrida do nitrogênio amoniacal preferencialmente a nitrato.

Devido à considerável degradação do eletrodo e baixa eficiência na remoção do nitrogênio amoniacal, o grafite foi considerado um material inadequado para uso como anodo no tratamento eletrolítico de soluções amoniacaais dentro das condições analisadas.

IV.2.3 – Eletrólise com anodo de Ni

O uso do Ni como anodo na eletrólise de soluções amoniacaais seria uma alternativa possivelmente mais econômica, quando comparado ao eletrodo DSA, não fosse o processo de corrosão sofrido pelos eletrodos em todos os ensaios de eletrólise, com e sem cloreto. As condições foram as mesmas das eletrólises iniciais com os outros

materiais, ou seja, catodo de aço-carbono, $j=20 \text{ mA/cm}^2$ e adição de NaCl como oxidante indireto. Os resultados obtidos com anodo de Ni são listados na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10 - Resultados obtidos com a eletrólise de solução amoniacal usando anodo Ni

[NaCl] mg/L	t(h)	pH	NH ₃ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Fe solúvel mg/L	Ni solúvel mg/L
0	0	9,4	291,4	800,0	6,0	0	0	20,0
	2	9,5	267,1	570,0	6,0	0	0,1	240,0
500	0	9,4	327,8	830,0	4,0	0	0	50,0
	2	12,1	267,1	490,0	0	0	*	*

* Análises finais de Fe e Ni prejudicadas por excesso de ppt

Durante os ensaios, observou-se que, enquanto o potencial do catodo permanecia praticamente constante em aproximadamente -3,5V durante a eletrólise, o potencial do anodo variou de 2V a 6,6V, aumentando sempre, principalmente na presença de cloreto, sugerindo a instabilidade do níquel nas condições impostas. De acordo com [42], a presença de agentes oxidantes e o pH levemente alcalino podem alterar a estabilidade termodinâmica do Ni, podendo este material sofrer processos de corrosão ou passivação.

Na eletrólise em presença de cloreto, a quantidade final de Ni na solução excedeu o limite do equipamento, prejudicando também as análises de Fe solúvel por a solução estar bastante turva.

A Figura 26, na página seguinte, mostra os eletrodos de Ni antes e após a eletrólise.

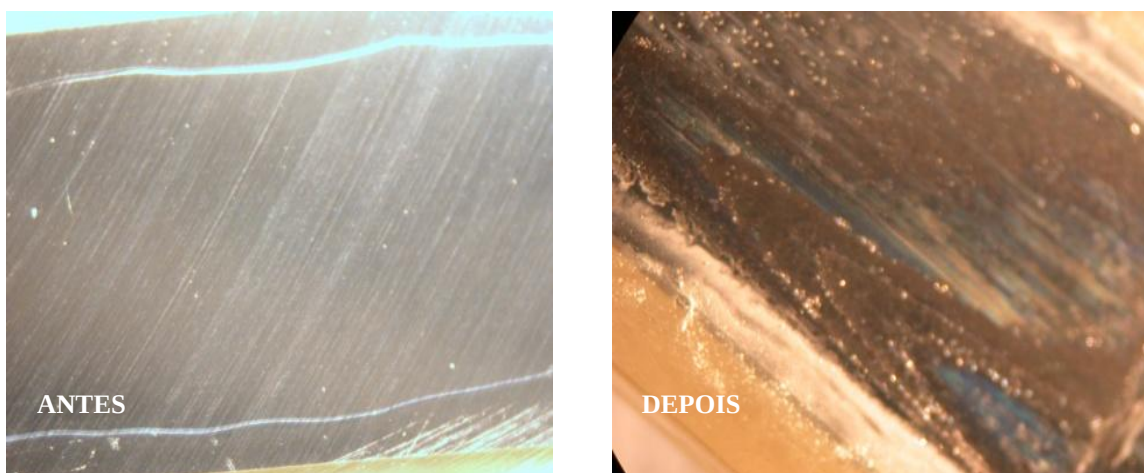


Figura 26 - Superfície dos anodos de Ni usados no processo de eletrólise de solução amoniacal antes e após a eletrólise

Os resultados da Tabela 10 indicam que, não fosse a degradação do Ni, poder-se-ia chegar a uma adequada remoção do nitrogênio amoniacal, sobretudo NH_4^+ , preferencialmente a N_2 , de acordo com Equação (8), uma vez que sua redução na presença de cloreto foi de aproximadamente 41%, com geração nula de nitritos e nitratos. No entanto, o aumento do pH e a presença de Cl^- proporcionaram condições ideais para a corrosão do Ni, não sendo possível a realização da eletrólise no prazo estipulado de 24h. Em 2h de ensaio, a solução, inicialmente transparente, apresentou grande quantidade de material disperso verde, como pode ser observado na Figura 27 na página a seguir. Não foi realizada a análise deste material, mas devido às suas características e o valor de pH, acredita-se tratar-se de uma possível combinação de NiCl_2 e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ quando em presença de Cl^- .



Figura 27 - Solução amoniacal após eletrólise com anodos de Ni

Devido à instabilidade observada para o eletrodo na presença de agente oxidante, ensaios com maiores concentrações de NaCl ou ainda hipoclorito não foram realizados. Acredita-se que o desempenho do Ni seria o mesmo nestas condições, não sendo efetivo na remoção do nitrogênio amoniacal e passível de corrosão, sobretudo pela presença de cloreto.

Como tentativa de solucionar o problema da corrosão, optou-se pelo uso da polarização AC para eletrólise da solução amoniacal sem cloreto. Foi então utilizado um gerador de funções acoplado ao potenciostato, de modo a proporcionar as seguintes condições para o sistema eletrolítico, baseado em [3]:

- Amplitude: 2V
- Offset: 1V
- Frequência: 5Hz

Observou-se, mais uma vez, a não geração de nitritos e nitratos, indicando ser então característica do Ni a oxidação do nitrogênio amoniacal preferencialmente a N_2 de acordo com a Equação (8), conforme mencionado anteriormente. No entanto, o rendimento em relação à remoção do nitrogênio amoniacal não foi considerado satisfatório, sendo menor do que 30%, e a corrosão do Ni, mesmo em ausência de Cl^- não pode ser evitada.

As características do sistema eletrolítico amoniacal em estudo não foram adequadas para o anodo de Ni. Além de proporcionarem condições termodinamicamente favoráveis à corrosão do material, as reações de oxidação das espécies e corrosão do Ni ocorrem paralelamente, diminuindo ainda mais o desempenho do eletrodo. Com os resultados obtidos, considerou-se o Ni como um material não adequado para a eletrólise do sistema em questão.

Assim, as melhores condições de tratamento eletrolítico foram obtidas com o anodo DSA, material já bastante utilizado em processos oxidativos. No entanto, a inovação do sistema está na utilização de uma célula simples a três eletrodos (sem necessidade do uso de membrana iônica), usando um contra-eletrodo de aço-carbono com área aproximadamente quatro vezes maior do que a área do anodo, NaOCl como oxidante indireto e uma densidade de corrente $j=20 \text{ mA/cm}^2$. Com este sistema, foi possível tratar eletroliticamente uma solução amoniacal sintética simulando as condições da água ácida de unidades de refino de petróleo retificada em H_2S . A solução tratada final se enquadrou nos limites determinados pelo CONAMA [27] para lançamento de efluentes, com a remoção de praticamente 100% do nitrogênio amoniacal, transformado grande parte em nitrato.

V. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste estudo permitiu chegar às seguintes conclusões:

- Os resultados de ensaios eletroquímicos de polarização anódica e voltametria cíclica confirmaram a eletro atividade já conhecida da Pt e eletrodos DSA de Ti/RuO₂ para compostos amoniacaís.
- O alumínio anodizado não possui atividade para a oxidação do nitrogênio amoniacal, sofrendo processos de corrosão em pH=7. Níquel e grafite apresentaram indicações de atividade para a oxidação do nitrogênio amoniacal.
- Eletrólises de soluções amoniacaís em pH=9,4 necessitam do uso de oxidantes indiretos, como cloretos, auxiliares no processo de oxidação do nitrogênio amoniacal. A remoção deste contaminante na ausência de cloretos apresentou baixa ou nenhuma eficiência.
- Anodos de grafite do tipo utilizado nos testes não foram considerados eficientes na remoção do nitrogênio amoniacal, sofrendo degradação física durante o processo de eletrólise.
- Anodos de níquel apresentaram corrosão na ausência e presença de cloretos, não sendo este um material adequado para a eletrólise em questão. No entanto, observou-se que a remoção do nitrogênio amoniacal com o uso do níquel como anodo ocorre preferencialmente a N₂, sem formação de nitritos ou nitratos.
- O uso de NaOCl como oxidante indireto promoveu menor redução do pH e remoção de 100% de NH₃ e 99% de NH₄⁺ quando realizada a eletrólise com anodo DSA.
- O sistema eletrolítico composto por anodo DSA, catodo de aço-carbono, 700 mg/L NaOCl e uso de $j=20 \text{ mA/cm}^2$ foi capaz de promover a remoção do nitrogênio amoniacal em mais de 99% após 24h, enquadrando o produto final nos limites estabelecidos pelo CONAMA (2005) para lançamento de efluentes.

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de eletrólise com a água ácida industrial, retificada em H_2S .
- Otimizar o processo eletrolítico de remoção do nitrogênio amoniacal em relação ao tempo de eletrólise, realizando também estudos para a estimativa de custos e gasto energético.
- Testar o processo proposto com solução sintética de água ácida, contendo H_2S e adaptar o tratamento proposto para a eletrólise da água ácida real em apenas uma etapa.
- Avaliar outros materiais como fibra de carbono e níquel revestido com fósforo para possível utilização como anodo no sistema eletrolítico proposto.
- Avaliar mecanismos de inibição da corrosão do eletrodo de níquel neste processo de tratamento, uma vez que este eletrodo apresentou bons resultados para a oxidação seletiva do nitrogênio amoniacal a N_2 .
- Adaptar o processo de tratamento proposto a um sistema de tratamento em fluxo contínuo.
- Desenvolver um mecanismo para captação e separação dos co-produtos gerados, com potencial reaproveitamento do H_2 como fonte de energia e nitrito como inibidor de corrosão.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORAES, P.B., *Aplicação do Processo Eletrolítico em Efluente de Refinaria de Petróleo e Efluente Simulado utilizando Eletrodos de Ti/RuO₂ e Eletrodos de Ferro Fundido*, Dissertação de M.Sc., Unesp, Rio Claro, SP, Brasil, 2000.
- [2] LIMA, R.M.G., *Remoção de Amônia em Águas Produzidas na Exploração do Petróleo em Áreas Offshore*, Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [3] JAMBO, H.C.M., *Processo Eletroquímico para Conversão de Compostos de Enxofre em Águas Residuais de Refinaria*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- [4] BONNIN, E.P., *Electrolysis of Ammonia Effluents: a Remediation Process with Co-Generation of Hydrogen*, M.Sc. dissertation, Ohio University, Ohio, USA, 2006.
- [5] VITSE, F., COOPER, M., BOTTE, G.G., “On the Use of Ammonia Electrolysis for Hydrogen Production”, *Journal of Power Sources*, n. 142, pp. 18–26, 2005.
- [6] MARIANO, J.B., *Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*, 1 ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2005.
- [7] DE VOOYS, A.C.A., KOPER, M.T.M., VAN SANTEN, R.A., *et al.*, “The Role of Adsorbates in the Electrochemical Oxidation of Ammonia on Noble and Transition Metal Electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 506, pp. 127–137, 2001.
- [8] GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions”, *Advances in Environmental Research*, n. 8, pp. 501-551, 2004.

- [9] SEED, L.P., YETMAN, D.D., KEY, S.W., SHELP, G.S., *A Novel Ion-exchange/Electrochemical Technology for the treatment of Ammonia in Wastewater*, Enpar Technologies Inc., Canadá, 2003.
- [10] LIMA, R.M.G., WILDHAGEN, G.R.S., CUNHA, J.W.S.D., *et al.*, “Removal of Ammonium Ion from Produced Waters in Petroleum Offshore Exploitation by a Batch Single-Stage Electrolytic Process”, *Journal of Hazardous Materials*, n. 161, pp. 1560-1564, 2009.
- [11] BRASILEIRO, I.M.N., VILAR, E.O., CAVALCANTI, E.B., *et al.*, “Eletrooxidação do Fenol Presente em Águas de Produção de Campos de Petróleo”, In: *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, v.1, pp.1, Salvador, Brasil, 2005.
- [12] LI, M., FENG C., ZHANG, Z., *et al.*, “Treatment of Nitrate Contaminated Water using an Electrochemical Method”, *Bioresource Technology*, n. 101, pp. 6553-6557, 2010.
- [13] KOPARAL, A. S., OGUTVEREN, U. B., “Removal of Nitrate from Water by Electroreduction and Electrocoagulation”, *Journal of Hazardous Materials B*, n. 89, pp. 83-94, 2002.
- [14] SHELP, G.S., SEED, L.P., *Electrochemical Treatment of Ammonia in Wastewater*, Patente Americana 7.160.430 B2, 2007.
- [15] LIN, M., SHELP, G.S., CHESWORTH, W., *Electrochemical Treatment of Water Contaminated with Nitrogen Compounds*, Patente Americana 6.083.377, 2000.
- [16] JOKO, I., MIWA, S., *Treatment Method for Water Containing Nitrogen Compounds*, Patente Americana 6.132.627, 2000.
- [17] COMNINELLIS, C., PULGARIN, C., “Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment using SnO₂ Anodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 23, pp. 108-112, 1993.

- [18] COSTA, C.A., *Pesquisa e Desenvolvimento de Nova Técnica para o Tratamento de Águas Efluentes Amoniacais*, XIX Prêmio Jovem Cientista, Brasil, 2003.
- [19] BONNIN, E.P., BIDDINGER, E.J., BOTTE, G.G., “Effect of Catalyst on Electrolysis of Ammonia Effluents”, *Journal of Power Sources*, n. 182, pp. 284-290, 2008.
- [20] KIM, KW., KIM, YJ., KIM, IT., *et al.*, “Electrochemical Conversion Characteristics of Ammonia to Nitrogen”, *Water Research*, n. 40, pp. 1431-1441, 2006.
- [21] ZHOU, L., CHENG, Y.F., “Catalytic Electrolysis of Ammonia on Platinum in Alkaline Solution for Hydrogen Generation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 33, pp. 5897-5904, 2008.
- [22] KIM, KW., KIM, YJ., KIM, IT., *et al.*, “The Electrolytic Decomposition Mechanism of Ammonia to Nitrogen at an IrO₂ Anode”, *Electrochimica Acta*, n. 50, pp. 4356-4364, 2005.
- [23] SILVA, F.J.A., Amônia em Efluente de Lagoa Facultativa Primária em Fortaleza - Ceará, *Revista Tecnologia*, v. 25, n. 2, pp. 41-51, 2004.
- [24] GRIMM, J., BESSARABOV, D., SANDERSON, R., “Review of Electro-assisted Methods for Water Purification”, *Desalination*, n. 115 pp. 285-294, 1998.
- [25] FOMCHENKO, N.V., SHCHEBLYKIN, I.N., BIRYUKOV, V.V., “Cleaning Concentrated Refinery Wastewaters from Sulfides, Phenols and Ammonia Nitrogen”, *Chemical and Petroleum Engineering*, n. 35, pp. 399-402, 1999.
- [26] SCHOR, A.R., *Riscos e Alternativas para o Abastecimento de Água em uma Refinaria de Petróleo Estudo de Caso: Refinaria Duque de Caxias – REDUC*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- [27] ANÔNIMO, Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 03/04/2008, Publicada no D.O.U. nº 66 em 07/04/2008, Seção 1, pp.68-69, Brasil, 2008.

[28] ANÔNIMO, Portaria N° 518/GM do Ministério da Saúde em 25/03/2004, Brasil, 2004.

[29] TEIXEIRA, R. M., *Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Biorreatores Utilizados em um Sistema de Lagoas de Tratamento*, Tese de D.Sc., UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

[30] LIBÂNIO, M., *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*, 1 ed., Campinas, Editora Atomo, 2005.

[31] MANCUSO, P.C.S., SANTOS, H.F., *Reúso de Água*, 1 ed., Barueri, Editora Manole, 2003.

[32] MARINCIC, L., LEITZ, F.B., “Electro-Oxidation of Ammonia in Waste Water”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 8, pp. 333-345, 1978.

[33] KAPALKA, A., CALLY, A., NEODO, S., *et al.*, “Electrochemical Behavior of Ammonia at Ni/ Ni(OH)₂ Electrode”, *Electrochemistry Communications*, n. 12, pp. 18-21, 2010.

[34] GERISCHER, H., MAUERER, A., “Untersuchungen Zuranodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 25, pp. 421-433, 1970.

[35] GOOTZEN, J.F.E., WONDERS, A.H., VISSCHER, W., *et al.*, “A DEMS and Cyclic Voltammetry Study of NH₃ Oxidation on Platinized Platinum”, *Electrochimica Acta*, n. 43, pp. 1851-1861, 1998.

[36] WASMUS, S., VASINI, E.J., KRAUSA, M., *et al.*, “DEMS-Cyclic Voltammetry Investigation of the Electrochemistry of Nitrogen Compounds in 0.5M Potassium Hydroxide”, *Electrochimica Acta*, n. 39, pp. 23-31, 1994.

- [37] BARD, A.J., PARSONS, R., JORDAN, J., *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
- [38] LI, L., LIU, Y., “Ammonia Removal in Electrochemical Oxidation: Mechanism and Pseudo-kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, n. 161, pp. 1010-1016, 2009.
- [39] SZPYRKOWICZ, L., KAUL, S.N., NETI, R.N., *et al.*, “Influence of Anode Material on Electrochemical Oxidation for the Treatment of Tannery Wastewater”, *Water Research*, n. 39, pp. 1601-1613, 2005.
- [40] DELLA MONICA, M., AGOSTIANO, A., CEGLIE, A., “An Electrochemical Sewage Treatment Process”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 10, pp. 527-533, 1980.
- [41] PAIDAR, M., BOUZEK, K., BERGMANN, H., “Influence of Cell Construction on the Electrochemical Reduction of Nitrate”, *Chemical Engineering Journal*, n. 85, pp. 99–109, 2002.
- [42] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2 ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.
- [43] YAO, K., CHENG, Y.F., “Investigation of the Electrocatalytic Activity of Nickel for Ammonia Oxidation”, *Materials Chemistry and Physics*, n. 108, pp. 247-250, 2008.
- [44] SASAKI, K., HISATOMI, Y., “Oxidation and Adsorption of Ammonia on a Platinized Platinum Electrode”, *Journal of the Electrochemical Society*, n. 117, pp. 758-762, 1970.
- [45] LIU, Y., LI, L., GOEL, R., “Kinetic Study of Electrolytic Ammonia Removal using Ti/IrO₂ as Anode under Different Experimental Conditions”, *Journal of Hazardous Materials*, n. 167, pp. 959-965, 2009.

- [46] CHEN, J., SHI, H., LU, J., “Electrochemical Treatment of Ammonia in Wastewater by RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti Electrodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 37, pp. 1137-1144, 2007.
- [47] FENG, C., SUGIURA, N., SHIMADA, S., *et al.*, “Development of a High Performance Electrochemical Wastewater Treatment System”, *Journal of Hazardous Materials B*, n. 103, pp. 65-78, 2003.
- [48] ENDO, K., KATAYAMA, Y., MIURA, T., “Pt-Ir and Pt-Cu Alloys as the Electrocatalyst for Ammonia Oxidation”, *Electrochimica Acta*, n. 49, pp. 1635-1638, 2004.
- [49] YAO, K., CHENG, Y.F., “Fabrication by Electrolytic Deposition of Pt-Ni Electrocatalyst for Oxidation of Ammonia in alkaline Solution”, *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 33, pp. 6681-6686, 2008.
- [50] LEE, J.K., YI, Y., LEE, H.J., *et al.*, “Electrocatalytic Activity of Ni Nanowires Prepared by Galvanic Electrodeposition for Hydrogen Evolution Reaction”, *Catalysis Today*, n. 146, pp. 188-191, 2009.
- [51] GE, J., JOHNSON, D.C., “Electrocatalysis of Anodic Oxygen-transfer Reactions: Oxidation of Ammonia at Anodized Ag-Pb Eutectic Alloy Electrodes”, *Journal of the Electrochemical Society*, n. 142, pp. 3420-3423, 1995.
- [52] LIPPITS, M.J., GLUHOI, A.C., NIEUWENHUYTS, B.E., “A Comparative Study of the Selective Oxidation of NH₃ to N₂ over Gold, Silver and Copper Catalysts and the Effect of Addition of Li₂O and CeCo_x”, *Catalysis Today*, n. 137, pp. 446-452, 2008.
- [53] WALSH, F.C., “Electrochemical Technology for Environmental Treatment and Clean Energy Conversion”, *Pure and Applied Chemistry*, n. 12, pp. 1819-1837, 2001.
- [54] SANTOS, I.D., *Degradação Eletroquímica de Fenóis Presentes em Soluções Aquosas de Cloreto Utilizando Diferentes Materiais de Eletrodo*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

- [55] DE BATTISTI, A., LODI, G., NANNI, L., *et al.*, “Preparation and Characterization of Oxide Film Electrodes”, *Canadian Journal of Chemistry*, n. 75, pp. 1759-1765, 1997.
- [56] MAKGAE, M.E., THERON, C.C., PRZYBYLOWICZ, W.J., *et al.*, “Preparation and Surface Characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin Films as Electrode Material for the Oxidation of Phenol”, *Materials Chemistry and Physics*, n. 92, pp. 559-564, 2005.
- [57] LEI, X., MAEKAWA, T., “Electrochemical Treatment of Anaerobic Digestion Effluent using a Ti/Pt-IrO₂ Electrode”, *Bioresource Technology*, n. 98, pp. 3521–3525, 2007.
- [58] WANG, H., WANG, J.L., “The Cooperative Electrochemical Oxidation of Chlorophenols in Anode–Cathode Compartments”, *Journal of Hazardous Materials*, n. 154, pp. 44-50, 2008.
- [59] BEER, H.B., *Electrode and Coating therefor*, Patente Americana 3.632.498, 1972.
- [60] YOSHIDA, K., YOSHIDA, S., SEKI, Y., *et al.*, “Basic Study of Electrochemical Treatment of Ammonium Nitrogen-Containing Wastewater Using Boron-Doped Diamond Anode”, *SEI Technical Review*, n. 65, pp. 71-73, 2007.
- [61] POLATIDES, C., DORTSIOU, M., KYRIACOU, G., “Electrochemical Removal of Nitrate Ion from Aqueous Solution by Pulsing Potential Electrolysis”, *Electrochimica Acta*, n. 50, pp. 5237-5241, 2005.
- [62] COOPER, M., BOTTE, G.G., “Hydrogen Production from the Electro-oxidation of Ammonia Catalyzed by Platinum and Rhodium on Raney Nickel Substrate”, *Journal of the Electrochemical Society*, n. 153, pp. 1894-1901, 2006.
- [63] EL-DEAB, M.S., “Electrochemical Reduction of Nitrate to Ammonia at Modified Gold Electrodes”, *Electrochimica Acta*, n. 49, pp. 1639-1645, 2004.

- [64] LIN, S.H., WU, C.L., “Electrochemical Removal of Nitrite and Ammonia for Aquaculture”, *Water Research*, n. 3, pp. 715-721, 1996.
- [65] DENG, Y., ENGLEHARDT, J.D., “Electrochemical Oxidation for Landfill Leachate Treatment”, *Waste Management*, n. 27, pp. 380–388, 2007.
- [66] RAJKUMAR, D., PALANIVELU, K., “Electrochemical Treatment of Industrial Wastewater”, *Journal of Hazardous Materials B*, n. 113, pp. 123–129, 2004.
- [67] DE VOOYS, A.C.A., MROZEK, M.F., KOPER, M.T.M. Koper, *et al.*, “The Nature of Chemisorbates Formed from Ammonia on Gold and Palladium Electrodes as Discerned from Surface-enhanced Raman Spectroscopy”, *Electrochemistry Communications*, n. 3, pp. 293-298, 2001.
- [68] CHEN, G., “Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment”, *Separation and Purification Technology*, n. 38, pp. 11–41, 2004.
- [69] VLYSSIDES, A.G., LOIZIDOU, M., KARLIS, P.K., *et al.*, “Electrochemical Oxidation of a Textile Dye Wastewater using a Pt/Ti Electrode”, *Journal of Hazardous Materials B*, n. 70, pp. 41-52, 1999.
- [70] COMNINELLIS, C., PULGARIN, C., “Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment using SnO₂ Anodes”, *Journal of Applied Electrochemistry*, n. 23, pp. 108-112, 1993.
- [71] VLYSSIDES, A.G., KARLIS, P.K., RORI, N., *et al.*, “Electrochemical Treatment in Relation to pH of Domestic Wastewater using Ti/Pt Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials B*, n. 5, pp. 215–226, 2002.
- [72] ANÔNIMO, *Wastewater Technology Fact Sheet – Ammonia Stripping*, Washington, D.C., EUA, 2000.

- [73] ISRAILIDES, C.J., VLYSSIDES, A.G., MOURAFETI, V.N., *et al.*, “Olive Oil Wastewater Treatment with the Use of an Electrolysis System”, *Bioresource Technology*, n. 61, pp. 163-170, 1997.
- [74] BARBIER Jr., J., OLIVIERO, L., RENARD, B., *et al.*, “Catalytic Wet Air Oxidation of Ammonia over M/CeO₂ Catalysts in the Treatment of Nitrogen-Containing Pollutants”, *Catalysis Today*, n. 75, pp. 29–34, 2002.
- [75] HUANG, T.L., MACINNES, J.M., CLIFFE, K.R., “Nitrogen Removal from Wastewater by a Catalytic Oxidation Method”, *Water Research*, n. 35, pp. 2113-2120, 2001.
- [76] GARCIA, J., GOMES, H.T., SERP, P., *et al.*, “Platinum Catalysts Supported on MWNT for Catalytic Wet Air Oxidation of Nitrogen Containing Compounds”, *Catalysis Today*, n. 102, pp. 101–109, 2005.
- [77] MOHAN, N., BALASUBRAMANIAN, N., BASHA, A., “Electrochemical Oxidation of Textile Wastewater and its Reuse”, *Journal of Hazardous Materials*, n. 147, pp. 644–651, 2007.
- [78] SANTOS, M.R.G., GOULART, M.O.F., TONHOLO, J., *et al.*, “The Application of Electrochemical Technology to the Remediation of Oily Wastewater”, *Chemosphere*, n. 64, pp. 393–399, 2006.
- [79] WABNER, D., GRAMBOW, C., “Reactive Intermediates during Oxidation of Water at Lead Dioxide and Platinum Electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n. 195, pp. 95-108, 1985.
- [80] CHANG, I.S., CHUNG, C.M., “Pollution Prevention for Manufacturing of Ammonium Chloride”, *Desalination*, n. 127, pp. 145-153, 2000.
- [81] SCHMIDT, I., SLIEKERS, O., SCHMID, M., *et al.*, “New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wastewater”, *FEMS Microbiology Reviews*, n. 27, pp. 481-492, 200.

- [82] SHENGQUAN, Y., SIYUAN, G., HUI, W., “High Effective to Remove Nitrogen Process in Abattoir Wastewater Treatment”, *Desalination*, n. 222, pp. 146-150, 2008.
- [83] BERMEJO, M.D., CANTERO, F., COCERO, M.J., “Supercritical Water Oxidation of Feeds with High Ammonia Concentrations Pilot Plant Experimental Results and Modeling”, *Chemical Engineering Journal*, n. 137, pp. 542-549, 2008.
- [84] WIESSNER, A., KAPPELMEYER, U., KUSCHK, P., *et al.*, “Sulphate Reduction and the Removal of Carbon and Ammonia in a Laboratory-scale Constructed Wetland”, *Water Research*, n. 39, pp. 4643-4650, 2005.
- [85] GOGATE, P.R., PANDIT, A.B., “A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods”, *Advances in Environmental Research*, n. 8, pp. 553-597, 2004.
- [86] ENDO, K., NAKAMURA, K., KATAYAMA, Y., *et al.*, “Pt-Me (Me = Ir, Ru, Ni) Binary Alloys as an Ammonia Oxidation Anode”, *Electrochimica Acta*, n. 49, pp. 2503-2509, 2004.
- [87] YAO, K., CHENG, Y.F., “Electrodeposited Ni-Pt Binary Alloys as Electrocatalysts for Oxidation of Ammonia”, *Journal of Power Sources*, n. 173, pp. 96-101, 2007.
- [88] CHEREMISINOFF, N.P., *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies*, EUA, Butterworth-Heinemann, 2002.
- [89] ROSCA, V., KOPER, M.T.M., “Electrocatalytic Oxidation of Ammonia on Pt(111) and Pt(100) Surfaces”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, n. 8, pp. 2513-2524, 2006.
- [90] REYTER, D., BÉLANGER, D., ROUÉ, L., “Nitrate Removal by a Paired electrolysis on Copper and Ti/IrO₂ coupled Electrodes – Influence of the Anode/Cathode Surface Area Ratio”, *Water Research*, n. 44, pp. 1918-1926, 2010.

- [91] COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., et al., "Treatment of Petroleum Refinery Sourwater by Advanced Oxidation Process", *Journal of Hazardous Materials B*, n.137, pp. 178-184, 2006.
- [92] NAN, J., YANG, Y., LIN, Z., "In Situ Photoelectrochemistry and Raman Spectroscopic Characterization on the Surface Oxide Film of Nickel Electrode in 30% KOH Solution", *Electrochimica Acta*, n. 51, pp. 4873-4879, 2006.
- [93] CATANHO, M., MALPASS, R.P., MOTHEO, A.J., "Avaliação dos Tratamentos Eletroquímico e Fotoeletroquímico na Degradação de corantes Têxteis", *Química Nova*, n. 5, pp. 983-989, 2006.
- [94] ZHANG, L., ZHANG, C., HE, H., "The Role of Silver Species on Ag/Al₂O₃ Catalysts for the Selective catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen", *Journal of Catalysis*, n. 261, pp. 101-109, 2009.
- [95] GANLEY, J.C., SEEBAUER, E.G., MASEL, R.I., "Development of a Microreactor for the Production of Hydrogen from Ammonia", *Journal of Power Sources*, n. 137, pp. 53-61, 2004.
- [96] KROPP, R., TOMPKINS, D., BARRY, T., et al., "A Device that Converts Aqueous Ammonia into Nitrogen Gas", *Aquacultural Engineering*, n. 41, pp. 28-34, 2009.
- [97] BOGGS, B.K., BOTTE, G.G., "On Board Hydrogen Storage and Production: An Application of Ammonia Electrolysis", *Journal of Power Sources*, n. 192, pp. 573-581, 2009.
- [98] MISHIMA, B.A.L., LESCANO, D., HOLGADO, M., et al., "Electrochemical Oxidation of Ammonia in Alkaline Solutions: its Application to an Amperometric Sensor", *Electrochimica Acta*, v.43, n. 3-4, pp. 395-404, 1998.

- [99] SIMOND, O., SCHALLER V., COMNINELLIS, Ch., “Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes”, *Electrochimica Acta*, v. 42, n. 13-14, pp. 2009-2012, 1997.
- [100] VANLANGENDONCK, Y., CORBISIER, D., LIERDE, A.V., “Influence of Operating Conditions on the Ammonia Electro-oxidation Rate in Wastewaters from Power Plants (ELONITATM Technique)”, *Water Research*, n. 39, pp. 3028-3034, 2005.
- [101] FEKI, F., ALOUI, M., FEKI, M., *et al.*, “Electrochemical Oxidation Post-Treatment of Landfill Leachates Treated with Membrane Bioreactor”, *Chemosphere*, n. 75, pp. 256-260, 2009.
- [102] SZPYRKOWICZ, L., DANIELE, S., RADAELLI, M., *et al.*, “Removal of NO₃⁻ from Water by Electrochemical Reduction in Different Reactor Configurations”, *Applied Catalysis B: Environmental*, n. 66, pp. 40-50, 2006.
- [103] CHENG, H., SCOTT, K., CHRISTENSEN, P.A., “Paired Electrolysis in a Solid Polymer Electrolyte Reactor – Simultaneously Reduction of Nitrate and Oxidation of Ammonia”, *Chemical Engineering Journal*, n. 108, pp. 257-268, 2005.
- [104] LI, M., FENG, C., ZHANG, Z., *et al.*, “Application of an Electrochemical-ion Exchange Reactor for Ammonia Removal”, *Electrochimica Acta*, n. 55, pp. 159-164, 2009.
- [105] LI, M., FENG, C., ZHANG, Z., *et al.*, “Efficient Electrochemical Reduction of Nitrate to Nitrogen using Ti/IrO₂-Pt Anode and Different cathodes”, *Electrochimica Acta*, n. 54, pp. 4600-4606, 2009.
- [106] REYTER, D., BÉLANGER, D., ROUÉ, L., “Study of the Electroreduction of Nitrate on Copper in Alkaline Solution”, *Electrochimica Acta*, n. 53, pp. 5977-5984, 2008.

- [107] OLIVARES-RAMIREZ, J.M., CAMPOS-CORNELIO, M.L., GODINEZ, J.U., *et al.*, “Studies on the Hydrogen Evolution Reaction on Different Stainless Steels”, *International Journal of Hydrogen Energy*, n. 32, pp. 3170-3173, 2007.
- [108] CLARK, P.D., DOWLING, N.I., HUANG, M., “Catalytic Destruction of NH_3 and SO_2 over Alumina Supported Transition Metal Oxides”, *Applied Catalysis A: General*, n. 274, pp. 219-227, 2004.
- [109] SANTOS, A.C., CRUZ, S.M., SOLETTI, J.I., *et al.*, “Tratamento de Efluentes Sintéticos da Indústria de Petróleo utilizando o Método da Eletroflotação”, 4º *PDPETRO*, 6.2.0319-1.1, Campinas, 2007.
- [110] LUCAS, M., JEREMIAS, M.F.P.T., ANDREAUS, J., *et al.*, “Reutilização de Efluente de Tingimentos de Fibras Acrílicas pós-Tratamento Fotoeletroquímico”, *Química Nova*, v. 31, n. 6, pp. 1362-1366, 2008.
- [111] KAPALKA, A., FIERRO, S., FRONTISTIS, Z., *et al.*, “Electrochemical Behaviour of Ammonia ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) on Electrochemically Grown Anodic Iridium Oxide Filme (AIROF) Electrode”, *Electrochemistry Communications*, n. 11, pp. 1590-1592, 2009.
- [112] TROMPETTE, J.L., VERGNES, H., “On the Crucial Influence of some Supporting Electrolytes during Electrocoagulation in the Presence of Aluminium Electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, n. 163, pp. 1282-1288, 2009.
- [113] KÖRBAHTI, B.K., TANYOLAÇ, A., “Electrochemical Treatment of Simulated Industrial Paint Wastewater in a Continuous Tubular Reactor”, *Chemical Engineering Journal*, n. 148, pp. 444-451, 2009.
- [114] XIAO, S., QU, J., ZHAO, X., *et al.*, “Electrochemical Process Combined with UV Light Irradiation for Synergistic Degradation of Ammonia in Chloride-containing Solutions”, *Water Research*, n. 43, pp. 1432-1440, 2009.

[115] DASH, B.P., CHAUDHARI, S., “Electrochemical Denitrification of Simulated Ground Water”, *Water Research*, n. 39, pp. 4065-4072, 2005.

[116] SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., CROUCH, S.R., et al., *Principles of Instrumental Analysis*. 5 ed. San Francisco, USA, Hartcourt College Publishers, 1998.