



ELETROXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO
AMONÍACAL NA PRESENÇA DE CLORETO E MATÉRIA ORGÂNICA

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

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 Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro
Maio de 2022

ELETROXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO AMONÍACO
NA PRESENÇA DE CLORETO E MATÉRIA ORGÂNICA

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

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

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Aprovada por: Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Dr^a. Iranildes Daniel dos Santos
Prof. Marcelo Borges Mansur
Prof. João Paulo Bassin
Prof. Marisa Bezerra de Mello Monte
Prof. Daniel Majuste

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2022

Brigido, Caroline Rodrigues dos Santos

Eletroxidação de efluente contendo nitrogênio amoniacal na presença de cloreto e matéria orgânica / Caroline Rodrigues dos Santos Brigido. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

VI, 94 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra.

Iranildes Daniel dos Santos.

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 85-94.

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

AGRADECIMENTOS

A Vale S.A. e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo financiamento do projeto. Aos meus orientadores Prof. Dr. Achilles Junqueira Bourdot Dutra e Dr.^a Iranildes Daniel dos Santos pelo auxílio na pesquisa. A banca de defesa que aceitou o convite para a avaliação da tese. A todos os meus parceiros de laboratório. A minha família que me apoiou incansavelmente. A minha companheira MSc. Taís Elaine da Silva pela paciência e incentivo nesta etapa da minha vida. A minha amiga MSc. Thalita Oliveira da Silva Gama pelo companheirismo e força dada para enfrentarmos a reclusão domiciliar motivada pela pandemia. Aos meus amigos que me acolheram no Rio de Janeiro. E principalmente, aos dois homens que coloram na minha vida a semente deste sonho, ao meu pai Francisco das Chagas Brigido Nascimento (*in memoriam*) e ao meu pai, que tanto me orgulho, Francisco Victor Brigido Nascimento. Sou grata a minha ancestralidade e a espiritualidade que me guia e me protege. A todos que fizeram parte desta empreitada, mesmo que de forma breve, mas que contribuíram com um rápido diálogo científico ou um abraço amigo. Muito obrigada a todos!

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

ELETROXIDAÇÃO DE EFLUENTE CONTENDO NITROGÊNIO AMONIACAL NA PRESENÇA DE CLORETO E MATÉRIA ORGÂNICA

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

Maio/2022

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Nos portos durante o embarque e desembarque dos navios ocorrem perdas de produtos fertilizantes no píer. Os resíduos de fertilizantes originados na movimentação de cargas e misturados com água da chuva e água de lavagem do porto geram um efluente de drenagem. Uma amostra deste efluente proveio do Porto de Tubarão, localizado em Vitória/ES, e foi utilizada para a execução deste trabalho. O objetivo principal foi identificar os parâmetros experimentais da eletroxidação durante a conversão de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica, assim como os subprodutos formados. Para tanto, utilizou-se o método eletroquímico de eletroxidação com anodo de Ti/RuO₂ e catodo variando entre Ti/RuO₂ e aço inoxidável 316 em cuba eletrolítica. Também foi investigada a eficiência do pré-tratamento com carvão ativado para a remoção de matéria orgânica. Foi percebido que os parâmetros de densidade de corrente em 40 mA.cm⁻² e razão NH₃/Cl⁻ de 1:6 alcança uma remoção de 90% de nitrogênio amoniacal e remoção de 85% de matéria orgânica. O pré-tratamento com carvão ativado favoreceu na eficiência do processo com a remoção de aproximadamente 100 mg.L⁻¹ no início do tratamento.

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

ELECTROOXIDATION OF EFFLUENT CONTAINING AMMONIACAL NITROGEN IN
THE PRESENCE OF CHLORIDE AND ORGANIC MATTER

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido

May/2022

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Department: Metallurgy and Material Engineering

In ports, during loading and unloading of ships, fertilizer products are lost at the pier. Fertilizer residues from cargo handling and mixed with rainwater and port wash water generate drainage effluent. A sample of this effluent came from the Port of Tubarão, located in Vitória/ES, and was used for the execution of this work. The main objective was to identify the experimental parameters of electrooxidation during the conversion of ammoniacal nitrogen and organic matter, as well as the by-products formed. For this, the electrochemical method of electrooxidation with Ti/RuO₂ anode and cathode varying between Ti/RuO₂ and stainless steel 316 in electrolytic cell was used. The efficiency of pre-treatment with activated carbon for the removal of organic matter was also investigated. It was found that the current density parameters at 40 mA.cm⁻² and NH₃/Cl⁻ ratio of 1:6 achieve a removal of 90% of ammoniacal nitrogen and removal of 85% of organic matter. The pre-treatment with activated carbon favored the efficiency of the process with the removal of approximately 100 mg.L⁻¹ at the beginning of the treatment.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVO GERAL	12
2.1 Objetivos específicos	12
3. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA.....	13
3.1 Poluição ambiental	13
3.2 Características do nitrogênio amoniacal	15
3.3 Métodos de tratamento de efluentes contendo nitrogênio amoniacal.....	22
3.4 Teoria da eletroxidação.....	22
3.4.1 Eletroxidação direta.....	23
3.4.2 Eletroxidação indireta.....	24
3.5 Fundamentos teóricos da eletrólise	25
3.5.1 Tipos de reatores	28
3.5.2 Tipos de eletrodos	30
3.6 Voltametria cíclica de soluções amoniacaís.....	31
3.7 Revisão de literatura da eletroxidação de amônia	35
4. METODOLOGIA	41
4.1 Célula eletroquímica.....	44
4.2 Análises físico-químicas	46
4.3 Voltametria cíclica.....	47
4.4 Análises de MEV/EDS	47
4.5 Planejamento experimental	48
4.6 Pré-tratamento com carvão ativado	49
4.7 Teste de conversão de vida acelerada do eletrodo de Ti/RuO ₂	49
5 RESULTADOS	50
5.1 Caracterização da amostra do efluente	50
5.1.1 Caracterização físico-química.....	50
5.1.2 Análise Microscópica (MEV/EDS) da amostra do efluente.....	51

5.1.3 Voltametria cíclica da amostra do efluente bruto e solução de NH_4Cl	52
5.2 Ensaio de eletroxidação para a definição de parâmetros experimentais	56
5.2.1 Influência da densidade de corrente na conversão de N-NH_3	56
5.2.2 Influência da adição de NaCl ao efluente para a conversão do N-NH_3	58
5.2.3 Influência da relação (NH_3/Cl^-) para a remoção de N-NH_3	63
5.2.4 Planejamento experimental das variáveis que influenciam na conversão de N-NH_4^+	65
5.2.5 Conversão de N-NH_3 com diferentes materiais catódicos	66
5.2.6 Influência da razão de amônia e íon cloreto (NH_3/Cl^-) e do pré-tratamento com carvão ativado na conversão de nitrogênio amoniacal	70
5.3 Teste de tempo de vida acelerado (TVA) do eletrodo de Ti/RuO_2	75
5.4 Comparação dos resultados experimentais no efluente e em solução de NH_4Cl . .	80
5.4.1 Conversão de N-NH_3 na amostra e em solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$	80
5.4.2 Comportamento do pH na conversão de nitrogênio- amoniacal.....	82
6. CONCLUSÕES	83
7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS	84
REFERÊNCIAS	85

1.INTRODUÇÃO

No cenário mundial os maiores consumidores de fertilizantes nitrogenados no ano de 2020 foram China, Índia, Estados Unidos e Brasil. O Estado brasileiro, em busca de reduzir a dependência econômica desses insumos, lançou o Plano Nacional de Fertilizantes (PNF) instituído pelo Decreto nº 10.991 em 11 de março de 2022, que tem como um dos objetivos a ampliação da produção de insumos para o agronegócio no período de 2022 - 2050. Essa medida acarretará um aumento na produção de NPK (Nitrogênio, Fósforo e Potássio) e, conseqüentemente, tecnologias deverão ser desenvolvidas e aperfeiçoadas para evitar danos ambientais na movimentação e extração de fertilizantes no território nacional (IBRAM, 2022; BRASIL, 2022).

A importação de fertilizantes no mercado nacional é 23,2% de origem russa, o que após o início da Guerra entre Rússia e Ucrânia em 2022, trouxe um significativo impacto no mercado nacional, principalmente pelo fato do nitrato de amônio¹ (NH_4NO_3) ser 100% importado da Rússia (GLOBALFERT, 2022). Dentre as principais exportações de fertilizantes, o Brasil movimentou aproximadamente 684 mil toneladas de produtos em 2021, com um aumento de 17,1% em relação ao ano anterior (ANDA, 2021). Vale ressaltar que as importações de fertilizantes são realizadas majoritariamente por rotas marítimas, onde as cargas e descargas dos produtos ocorrem em portos, tal como o Porto de Tubarão, localizado em Vitória/ ES.

Dentre os fertilizantes transportados no Porto de Tubarão estão o cloreto de potássio (KCl), hidrogenofosfato de amônio (NH_4HPO_4), dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Considerando que o Porto de Tubarão recebe os fertilizantes citados acima, o efluente de drenagem, objeto deste trabalho, é basicamente constituído de cloreto de potássio (KCl), nitrogênio amoniacal (NH_4^+ e NH_3) e seus subprodutos, como nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-). Destaca-se que além desses compostos, pode haver a presença de matéria orgânica proveniente da origem do fertilizante ou da contaminação de outros produtos orgânicos armazenados no local.

¹ Todas as nomenclaturas foram baseadas na International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (CONNELLY *et al.* 2005)

Na chegada do navio ao píer do porto de Tubarão, o produto é deslocado por correias transportadoras para armazéns. Neste local, os fertilizantes são divididos em setores e posteriormente direcionados para abastecerem os vagões das linhas ferroviárias para serem escoados ao mercado interno. O descarregamento dos fertilizantes próximos ao mar e a lavagem do pátio do píer proporcionam a mistura desses produtos com a água do mar e/ou das chuvas, o que gera um efluente de drenagem rico em fertilizantes. Este efluente é drenado e canalizado para dois tanques de armazenamento para posterior tratamento e descarte ao mar.

Com relação aos métodos de tratamentos utilizados para a remoção desses poluentes destacam-se os tratamentos biológico, físico e químico, que podem ser utilizados de forma independente ou associada (PONTES, 2003, AKYOL, 2013, ELNENAY *et al.* 2017, MENESES *et al.* 2012, SHALINI, JOSEPH, 2018, ÖZYONAR, KORKMAZ, 2022). O primeiro tratamento exige um controle rigoroso de parâmetros experimentais, tais quais: a quantidade de O₂, o pH e a demanda química de oxigênio (DQO). Além disso, o tratamento biológico necessita de uma extensa área para instalação e de longos períodos para conversão dos poluentes, podendo chegar a meses (PASKULIAKOVA, TONRY, TOUZET, 2016, FONSECA *et al.* 2019). O tratamento físico pode ser usado como pré ou pós-tratamento para reduzir a carga orgânica e/ou remover nitrogênio amoniacal de efluentes ricos em NH₃, a exemplo do carvão ativado e dessorção de amônia (VOLTAN *et al.* 2016, COSTA, 2022). Por fim, o tratamento químico pode utilizar instalações menores, não demanda um controle rigoroso do processo como o tratamento biológico e praticamente não gera resíduos. É aplicável a efluentes com alta condutividade elétrica, altas concentrações de poluentes e não necessita de adição de reagentes químicos. O tratamento químico é subdividido em eletroxidação, eletrocoagulação, eletroflotação etc. (CHEN *et al.* 2004).

A escolha do tratamento a ser empregado na remoção de poluentes se baseia em alguns fatores como a característica físico-química do efluente, o padrão ambiental a ser seguido para descarte, a área disponível para instalação da unidade de tratamento e os custos do processo (DUTRA *et al.* 2002). Os autores Kim *et al.* (2002), Xiao *et al.* (2009), Li e Liu (2009) e Urriaga *et al.* (2009) na busca por aumentar a eficiência de conversão da amônia e reduzir o consumo energético específico empregaram a eletroxidação como processo de tratamento secundário ou terciário dos efluentes estudados. Pesquisas recentes foram

realizadas para compreender os mecanismos de conversão dos poluentes, os subprodutos formados e a geração de energia hidrogeniônica no processo eletroquímico (MAHVI *et al.* 2011, ADLI *et al.* 2018, SARKKA, SILLANPAA, 2020).

Mediante ao exposto, o presente trabalho propôs o estudo eletroquímico para a conversão dos poluentes contidos no efluente de drenagem proveniente do pátio de manuseio de fertilizantes do Porto de Tubarão. Tendo estas concentrações elevadas de nitrogênio amoniacal ($> 40.000 \text{ mg.L}^{-1}$), íon cloreto (8.600 mg.L^{-1}) e Carbono Orgânico Total (564 mg.L^{-1}). Utilizou-se a eletroxidação de forma independente e associada ao carvão ativado, a fim de se avaliar a eficiência da conversão de nitrogênio amoniacal e a remoção de matéria orgânica do efluente de drenagem. Adicionalmente, pretendeu-se identificar os subprodutos da conversão do nitrogênio amoniacal e alcançar baixos custos energéticos para viabilizar o tratamento de efluentes contendo altas concentrações de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica na presença de cloreto.

Dentre as pesquisas realizadas sobre eletroxidação para a remoção de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) alguns parâmetros não têm sido amplamente investigados. Poucos trabalhos utilizaram efluentes ou soluções com elevadas concentrações de amônia ($> 10.000 \text{ mg.L}^{-1}$), altas concentrações de cloreto ($> 1.000 \text{ mg.L}^{-1}$), presença de matéria orgânica no efluente e formação de cloraminas durante o processo. Também é brevemente discutido a associação da eletroxidação com pré-tratamento utilizando carvão ativado. Outras condições experimentais pouco observadas são a eficiência do processo com diferentes materiais catódicos e o teste de tempo de vida acelerada do eletrodo de trabalho (Ti/RuO_2) (WANG *et al.* 2003, SZPYRKOWICZ *et al.* 2006, ANGLADA, URTIGA, ORTIZ, 2010, ANGLADA *et al.* 2011, YANG *et al.* 2012, ZHONG, HU, CHENG, 2013, SILVA *et al.* 2015, SARKKA, SILLANPAA, 2020). Sendo assim, o presente estudo investigou os pontos acima citados, com o efluente de drenagem do Porto de Tubarão, buscando a melhor compreensão do processo de conversão do nitrogênio amoniacal e remoção da matéria orgânica, com altas concentrações de cloreto, por via eletroquímica.

2.OBJETIVO GERAL

Identificar os parâmetros experimentais da eletroxidação durante a conversão de nitrogênio amoniacal e matéria orgânica, presentes na amostra do efluente do Porto de Tubarão, assim como os subprodutos formados.

2.1 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização físico-química do efluente antes e depois do tratamento eletrolítico;
- Analisar o comportamento de conversão do N-NH₃ em nitrato (NO₃⁻), nitrito (NO₂⁻) e cloraminas;
- Avaliar dois tipos de materiais catódicos: titânio revestido com dióxido de rutênio (Ti/RuO₂) e aço inoxidável, sendo considerado o fator de eficiência a conversão de nitrogênio amoniacal no processo eletroquímico;
- Realizar ensaios de conversão acelerada do eletrodo de Ti/RuO₂ em solução de NaCl, H₂SO₄ e no efluente;
- Avaliar a eficiência do pré-tratamento com carvão ativado para a remoção de matéria orgânica e para o favorecimento da conversão de N-NH₃ a outros subprodutos;
- Avaliar a conversão do N-NH₃ com a amostra do efluente e com solução de NH₄Cl.

3. REVISÃO DE BIBLIOGRAFIA

3.1 Poluição ambiental

A poluição ambiental é definida como a conversão da qualidade ambiental resultante de atividades que afetam a qualidade do ambiente direta e indiretamente (BRASIL,1981). Durante alguns processos industriais a presença ou a elevada concentração de compostos poluentes, como o nitrogênio amoniacal, tornam o efluente impróprio para o descarte, de forma que precisam passar por tratamentos antes de serem dispersos no meio ambiente. A adequação desses efluentes às normas brasileiras é uma das obrigatoriedades dispostas na Política Nacional de Meio Ambiente regulamentada pela Lei nº 6.938 de 1981. Dentre as indústrias que possuem o nitrogênio amoniacal como um dos compostos poluentes resultante do seu processo é possível citar as refinarias de petróleo, indústrias pesqueiras e pecuaristas, o beneficiamento de tecidos e a fabricação/consumo de fertilizantes, além de chorumes provindos de aterros sanitários (KIM *et al.*, 2005, KIM *et al.*, 2006, LIMA, 2009, CÂNDIDO, GOMES, JAMBO, 2013, BEN-ASHER, LAHAV, 2016, AFSHAR *et al*, 2018).

A legislação ambiental brasileira estabelece limites para a concentração máxima de nitrogênio amoniacal no lançamento de efluentes. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) por meio das Resoluções nº 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005) e da Resolução nº 430, de 11 de maio de 2011 (CONAMA, 2011) classifica as águas em doces, salobras e salinas, bem como estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos conforme os seus usos preponderantes. No estado do Rio de Janeiro o órgão regulamentador é o Instituto Estadual do Meio Ambiente (INEA). Ele estabelece por meio da Norma Técnica nº 202, Resolução nº10, de 12 de dezembro de 1986, os limites máximos permitidos dos compostos presentes no efluente (INEA, 1986). Essa norma é uma das poucas que regulamenta os critérios e os padrões de lançamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos alifáticos. No município de Vitória / ES, onde está localizado o Porto de Tubarão, o órgão responsável pela definição dos valores máximos permitidos (VMP) de compostos no descarte de efluentes é o Conselho Municipal de Meio Ambiente (CONDEMA), por meio da Resolução de nº 2, de 5 de junho de 1991 (CONDEMA, 1991). As diferentes

classificações dos usos das águas salinas citadas nestas normas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de águas de acordo com a legislação nacional (CONAMA), estadual do Rio de Janeiro e municipal de Vitória/ES (CONDEMA).

LEGISLAÇÃO	CLASSE (para águas salinas)	DESCRIÇÃO
Resolução CONAMA nº 357	I - Classe especial:	a) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; e b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas
	II - Classe 1:	a) à recreação de contato primário; b) à proteção das comunidades aquáticas; e c) à aquicultura e à atividade de pesca.
	III - Classe 2:	a) à pesca amadora; e b) à recreação de contato secundário.
	IV - Classe 3	
Resolução CONAMA nº 430	IV - Classe 3	
Norma Técnica nº 202	IV - Classe 3	a) à navegação; e b) à harmonia paisagística
Resolução CONDEMA nº 2	IV - Classe 3	

A Resolução CONAMA nº 357 determina que o VMP de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) e de nitrato (NO₃⁻) para as águas salinas das classes 1 e 2 é igual. O VMP para nitrito é três vezes menor para a classe 1 quando comparado com a classe 2, conforme mostra a Tabela 2.

As resoluções CONAMA nº 430 e CONDEMA nº 2, para a classe 3, não estabelecem concentrações máximas para o descarte de nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻). Vale ressaltar que a resolução do CONDEMA nº 2, classe 3, é mais restritiva que a resolução do CONAMA nº 430.

Tabela 2 – Concentrações máximas de nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato, estipulados pelo CONAMA n° 375, n° 430 e CONDEMA n° 2, para o lançamento de efluentes industriais.

Elementos	Resoluções CONAMA			CONDEMA
	357		430	
	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 3
Nitrogênio amoniacal (mg.L ⁻¹ N)	0,400	0,70	20,00	5,00
Nitrito (mg.L ⁻¹ N)	0,070	0,20	-	-
Nitrato (mg.L ⁻¹ N)	0,400	0,70	-	-

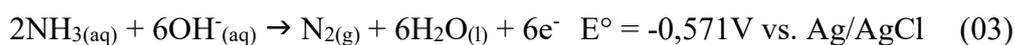
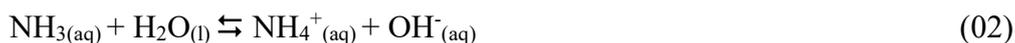
3.2 Características do nitrogênio amoniacal

O nitrogênio amoniacal (N-NH₃/ N-NH₄⁺) em sua forma iônica (NH₄⁺) não é tóxico, porém em sua forma molecular (NH₃) pode trazer danos ambientais (CERNA, 2008). Em condições normais de temperatura e pressão a amônia (NH₃) pode ser encontrada na em estado aquoso, com pH na faixa alcalina, e também na forma de gás incolor. Um odor pungente é detectável em concentrações acima de 30 mg.L⁻¹. O contato com soluções de 50 mg.L⁻¹ pode trazer irritação ocular e nasal. Já em concentrações acima de 1.000 mg.L⁻¹ acarreta disfunção pulmonar. No caso da amostra provida do Porto de Tubarão pode haver risco de morte para a fauna aquática, pois se encontra em concentração acima de 1.500 mg.L⁻¹ de amônia (BARBIERI *et al.* 2014, CETESB, 2017, Han *et al.* 2020).

A soma do íon amônio (NH₄⁺) e da amônia (NH₃) referem-se ao nitrogênio amoniacal (N-NH₄⁺). A concentração desses compostos tende a variar conforme as condições do ambiente. Na Figura 1A é apresentada a variação da concentração do íon amônio e da amônia em função do pH. No pH 9,25 a disponibilidade é de 50% de cada espécie química, porém quando se aproxima do pH na faixa ácida a concentração da amônia é muito inferior à concentração do íon amônio.

O nitrogênio amoniacal em solução aquosa pode se comportar conforme a Equação (01), onde o íon amônio é dissociado em amônia no estado gasoso. Também é possível que a amônia em estado aquoso seja ionizada para íon amônio (Equação (02)). A oxidação do nitrogênio amoniacal para gás nitrogênio é observada nas Equações (03) e (04). Vale ressaltar que a amônia na sua forma gasosa não permanece na água e o nitrogênio amoniacal com concentrações inferiores a 0,70 mg.L N não é tóxico para águas de classe II (CONAMA, 2005).





Observada a distribuição de nitrogênio em água no diagrama Eh x pH, exibido na Figura 1B, é percebido que do potencial de -2 a 2V quatro (04) espécies químicas são encontradas, sendo elas: $\text{NH}_3(\text{aq})$, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ e $\text{N}_2(\text{g})$. Na eletrólise outras espécies podem ser formadas, inclusive nitrito (NO_2^-), cloraminas e organoclorados (YANG *et al.* 2012, FREIRE *et al.* 2000).

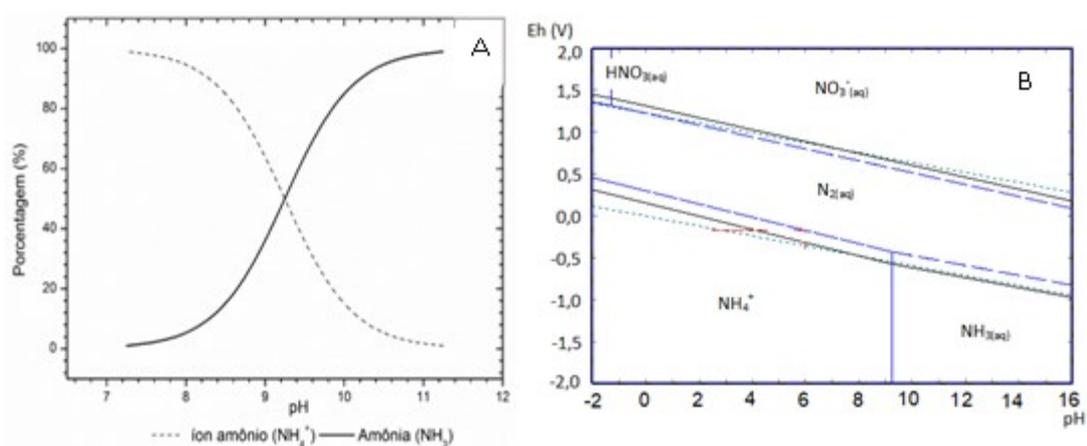


Figura 1– A) Distribuição da concentração de NH_3 e NH_4^+ em função do pH, $K_b = 1,77 \times 10^{-5}$, 25°C . B) Diagrama Eh-pH do sistema nitrogênio-água, 1atm, 1 mol.kg^{-1} de H_2O e nitrogênio, 25°C ; linhas pontilhadas a estabilidade da água. Fonte: *software HSC Chemistry 9.0*

O nitrogênio tem variação do número de oxidação de +5 a -3, por esse motivo vários compostos podem ser gerados durante o processo de eletrooxidação do nitrogênio amoniacal. De acordo com Greenwood e Earnshaw (1984), Bard *et al.* (1985), Lacasa *et al.* (2011) e Chauhan e Srivastava. (2019) a formação do nitrogênio gasoso ($\text{N}_2(\text{g})$) pode ocorrer a partir da redução de compostos nitrogenados, tal como o nitrato ($\text{NO}_3^-(\text{aq})$). Na Figura 2 pode ser visto os intermediários do processo de formação do $\text{N}_2(\text{g})$ e seus respectivos potenciais em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Em meio ácido e básico o $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ pode ser reduzido para tetróxido de nitrogênio ($\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$) em valor de potencial de 0,803 V e -0,86 V, respectivamente. Ainda no meio ácido o nitrato pode formar ácido nitroso ($\text{HNO}_2(\text{aq})$) em 0,94 V. A partir do $\text{HNO}_2(\text{aq})$, o monóxido de dinitrogênio ($\text{N}_2\text{O}(\text{g})$) pode ser formado em 1,297 V e sucessivamente a gás nitrogênio em potencial de valor 1,77 V. Em contrapartida, no meio alcalino o $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ gera nitrito ($\text{NO}_2^-(\text{aq})$) em 0,01 V. A partir do nitrito ($\text{NO}_2^-(\text{aq})$) pode ser formado o monóxido de

nitrogênio ($\text{NO}_{(g)}$) em potencial 0,46 V e monóxido de dinitrogênio ($\text{N}_2\text{O}_{(g)}$) em 0,15V. O nitrogênio gasoso ($\text{N}_{2(g)}$) é formado pela redução do monóxido de dinitrogênio ($\text{N}_2\text{O}_{(g)}$) em potencial de 0,94 V.

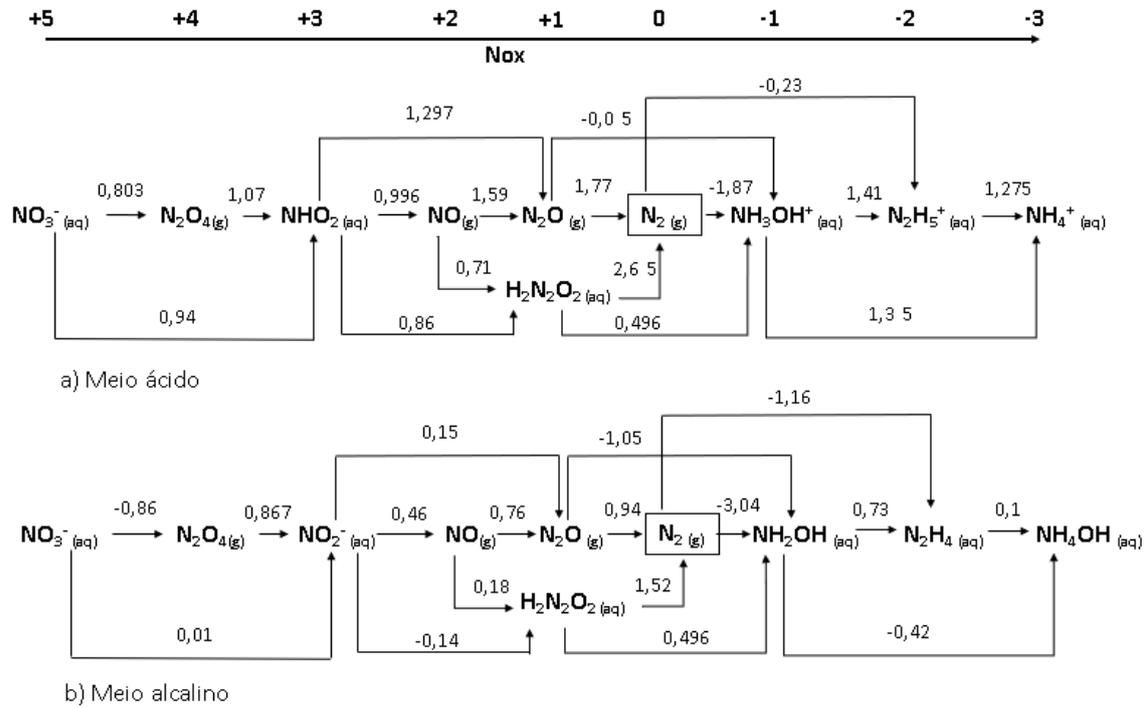
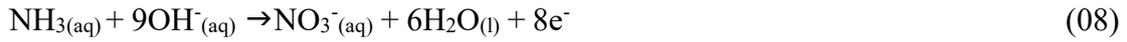


Figura 2– Esquema dos estados de oxidação do nitrogênio em relação ao eletrodo padrão hidrogênio (EPH) em solução ácida a pH 0 (A) e em solução básica a pH 14 (B). Fonte: Modificado de Bard *et al.* (1985).

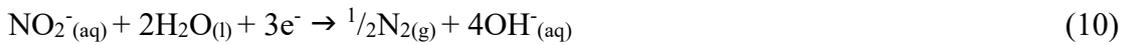
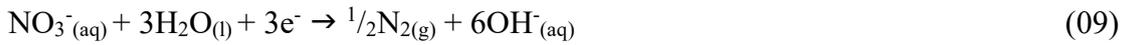
No estudo de Bard *et al.* (1985) não foi considerada a formação de amônia (NH_3) e sim do íon amônio (NH_4^+), porém quando o pH do meio é alterado para valores acima de 11 ($K_b = 1,77 \times 10^{-5}$, 25°C) a formação de amônia é favorecida, conforme mostra a Equação (02). Este composto é um gás incolor que pode ser dissolvido em água e em concentrações acima de 5 mg.L^{-1} cria um meio bastante restritivo para certas espécies aquáticas (CETESB, 2017; SANGEETHA *et al.* 2011).

Bejan, Graham e Brunce (2013) e Pérez *et al.* (2012) estudaram o mecanismo de oxidação do nitrogênio amoniacal com eletrodos de platina e observaram que, em meio alcalino, a amônia tende a formar primeiro o nitrito e posteriormente o nitrato, como mostrado nas Equações (05) a (08).

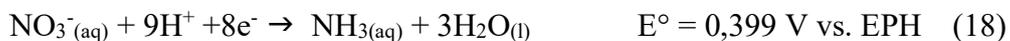
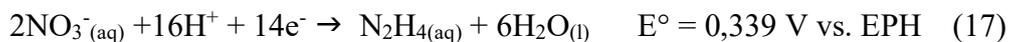
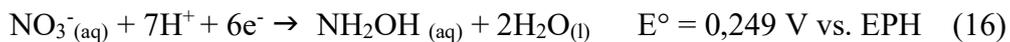
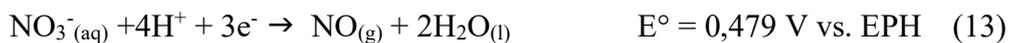
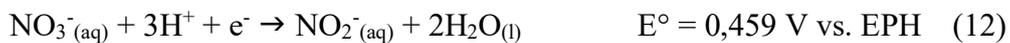
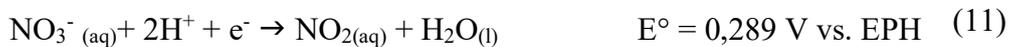




Apesar de ocorrer a oxidação de nitrogênio amoniacal (N-NH₃) para nitrito (NO₂⁻(aq)) e/ou nitrato (NO₃⁻(aq)), essas espécies químicas podem sofrer redução catódica e gerar gás nitrogênio (N_{2(g)}) (Equações (09)-(10)). Essa conversão para o gás nitrogênio (N_{2(g)}) depende do ajuste da densidade de corrente, pH e tempo de eletrólise, dentre outros parâmetros.



Para a compreensão do processo de redução do nitrato (NO₃⁻(aq)) no reator eletroquímico, os autores Milhano e Pletcher (2009), Muthuvel e Botte (2009) e Benekos *et al.* (2021) estudaram a termodinâmica de reação do nitrato (NO₃⁻(aq)) e encontraram os potenciais das Equações ((11) a (18)) no meio ácido. Segundo os autores, vários produtos foram observados durante a redução catódica do íon nitrato (NO₃⁻(aq)), como os íons nitrito (NO₂⁻(aq)), óxidos de nitrogênio (NO₂⁻(aq), N₂O(g) e NO(g)), nitrogênio gasoso (N₂), hidroxilamina (NH₂OH(aq)), hidrazina (N₂H₄(aq)) e amônia (NH₃(aq)). Dentre suas conclusões consideraram o nitrato como um forte agente oxidante em meios muito ácidos (pH < 2). Chauhan e Srivastava. (2019) observaram diferentes tipos de mecanismos para a redução do nitrato, sendo eles: i) redução de nitrato em nitrito, ii) redução de nitrito para NO₂(aq) e NHO₂(aq) e iii) redução de nitrito (NO₂⁻(aq)) em N_{2(g)}, N₂O(g), NO(g) e NH_{3(g)}.



Além da formação do nitrato (NO_3^-), quando o nitrogênio amoniacal (N-NH_3) está em solução contendo íons cloretos (Cl^-), pode ocorrer a formação de compostos clorados, sendo alguns considerados agentes oxidantes que auxiliam a conversão do nitrogênio amoniacal (N-NH_3). Nos estudos de eletroxidação do N-NH_3 de Vanlangendonck *et al.* (2005) e Susree *et al.* (2013) a concentração do íon cloreto é citada como um dos parâmetros que afetam a eficiência do processo de conversão. Os autores verificaram que houve aumento da taxa de oxidação do nitrogênio amoniacal com a presença de íons cloreto na solução eletrolítica.

Tendo em vista a importância do íon cloreto (Cl^-), é apresentada na Figura 3A a distribuição das espécies de gás cloro ($\text{Cl}_{2(g)}$), ácido hipocloroso ($\text{HClO}_{(aq)}$), ácido cloroso ($\text{HClO}_{2(aq)}$), clorito (ClO_2^-) e monóxido de cloro (ClO^-) em função do pH. Observa-se que em meios ácidos há maior concentração de três espécies, sendo elas $\text{HClO}_{2(aq)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$ e ClO_2^- . Contudo, em meio básico é notado a maior formação de $\text{HClO}_{(aq)}$ e OCl^- . Na Figura 3B é mostrado o diagrama Eh vs. pH para o sistema cloro-água a 25°C. Verificou-se que o íon cloreto (Cl^-) é predominante na faixa de pH de 0 - 16 em potenciais entre -2 a 0,1 V.

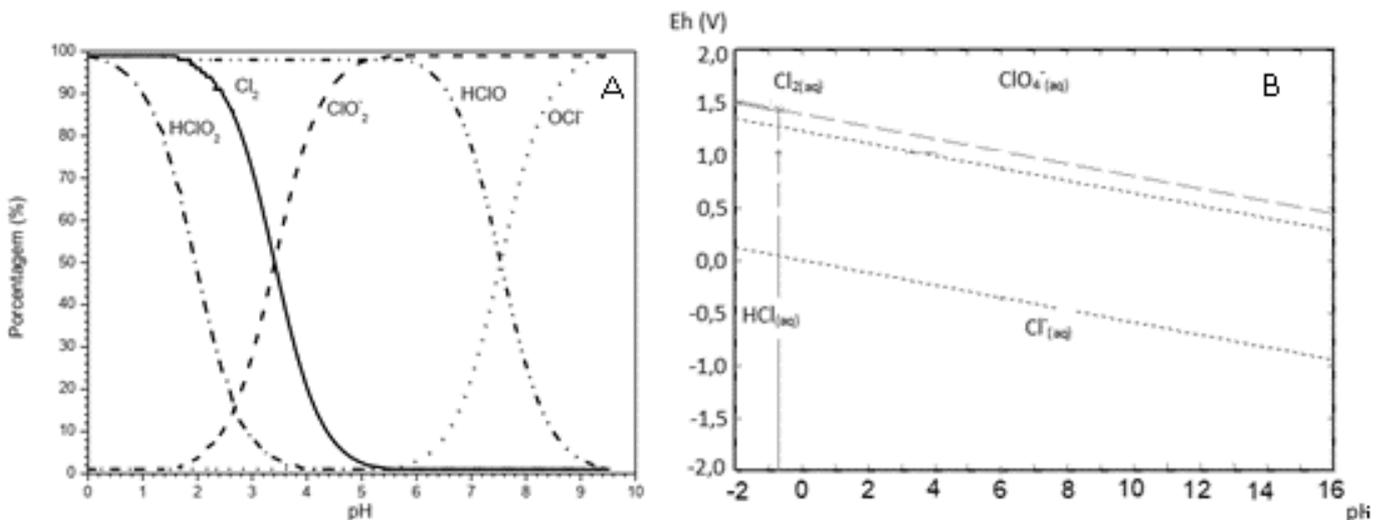
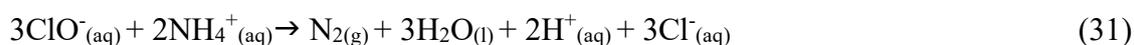
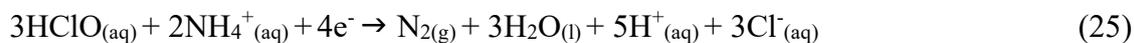
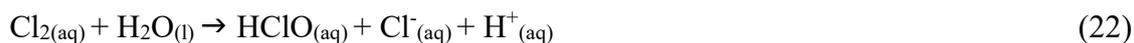
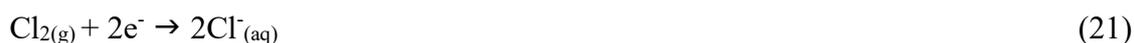
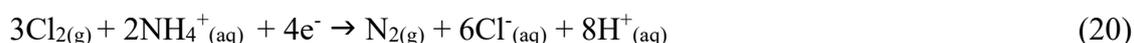


Figura 3 – (A) Distribuição da concentração de 1 mol.L^{-1} de $\text{Cl}_{2(g)}$, HClO e ClO^- ($K_a = 3,9 \times 10^{-4}$), HClO_2 e ClO_2^- ($K_a = 2,9 \times 10^{-8}$), e em função do pH. (B) Diagrama Eh vs. pH para o sistema cloro-água a 25°C. Fonte: software HSC Chemistry 9.0

Dentre as reações que possam vir a ocorrer entre nitrogênio amoniacal ($\text{N-NH}_{3(aq)}$) e íons cloreto (Cl^-) foram destacadas as Equações (19) a (32). Nas Equações de (19) a (22) é apresentada a participação do cloreto (Cl^-) na eletrólise da amônia. O cloreto (Cl^-)

pode ser oxidado à cloro gasoso ($\text{Cl}_{2(\text{g})}$) e/ou reagir com a amônia ($\text{NH}_{3(\text{aq})}$) formando nitrogênio gasoso ($\text{N}_{2(\text{g})}$), assim como favorecer a formação de ácido hipocloroso ($\text{HClO}_{(\text{aq})}$) (BENGISU *et al.* 2021). Nas Equações (23) a (30) o ácido hipocloroso ($\text{HClO}_{(\text{aq})}$) é um dos intermediários no processo que facilita a conversão da amônia e do íon amônio ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$) para gás nitrogênio ($\text{N}_{2(\text{g})}$), além de participar na formação de cloraminas ($\text{NCl}_{3(\text{aq})}$, $\text{NHCl}_{2(\text{aq})}$, $\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})}$). Aquino, Silva e Chernicharo (2006) realizaram um estudo sobre a relação do íon cloreto ($\text{Cl}^-_{(\text{g})}$), da matéria orgânica (R) e do nitrogênio amoniacoal (N-NH₃) e identificaram a presença de cloraminas ($\text{NCl}_{3(\text{aq})}$, $\text{NHCl}_{2(\text{aq})}$, $\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})}$) no processo. Outro intermediário é o íon hipoclorito ($\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$) que favorece a formação de gás nitrogênio ($\text{N}_{2(\text{g})}$), conforme as Equações (31) e (32).



Em efluentes industriais vários tipos de compostos amoniacoais podem estar presentes, o que torna sua caracterização complexa. Além disto, pode ocorrer formação de compostos indesejáveis durante a eletrólise.

Nos estudos de eletroxidação da amônia com anodo de Ti/RuO₂ desenvolvidos por Gendel e Lahav (2012) foram utilizadas soluções de cloreto de amônio ($\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$) e sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Eles avaliaram a eletroxidação indireta da amônia em

meio ácido ($\text{pH} < 2,0$), na presença de cloreto de sódio (NaCl) e com concentrações variando entre $0,2$ a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Gendel e Lahav (2012) observaram a formação de cloro combinado (monocloraminas ($\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})}$), dicloraminas ($\text{NHCl}_2_{(\text{aq})}$), tricloraminas ($\text{NCl}_3_{(\text{aq})}$) e cloraminas orgânicas) no processo. Os autores verificaram que a tricloramina ($\text{NCl}_3_{(\text{aq})}$) foi formada como produto da conversão de nitrogênio amoniacal (N-NH_3) em solução contendo íon cloreto (Cl^-).

As cloraminas também foram observadas nos estudos de Meyer (1994) e Kapalka *et al.* (2010) quando houve a presença de íon cloreto ($\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) em soluções amoniacais. Contudo, as cloraminas podem ser degradadas durante o processo, a exemplo da tricloramina ($\text{NCl}_3_{(\text{aq})}$) formando dicloramina ($\text{NHCl}_2_{(\text{aq})}$), conforme a Equação (33).



De acordo com Silva (2004) a presença de elevadas concentrações de hipoclorito (OCl^-), no meio reacional, favorece a formação de monocloramina ($\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})}$) a partir do íon amônio ($\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$), conforme destacado no esquema da Figura 4. Contudo, em pH neutro a monocloroamina ($\text{NH}_2\text{Cl}_{(\text{aq})}$) pode ser convertida a hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}$) ou ser precursora da formação de dicloramina ($\text{NHCl}_2_{(\text{aq})}$). A hidroxilamina (NH_2OH) num primeiro estágio é convertida a nitroxil ($\text{NOH}_{(\text{aq})}$). O Nitroxil ($\text{NOH}_{(\text{aq})}$) pode formar gás nitrogênio ($\text{N}_{2(\text{g})}$) quando está na presença de mono ou dicloramina, assim como ser oxidado a nitrito ($\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$). O nitrito ($\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$) na presença do íon hipoclorito ($\text{OCl}^-_{(\text{aq})}$) pode formar nitrato (NO_3^-).

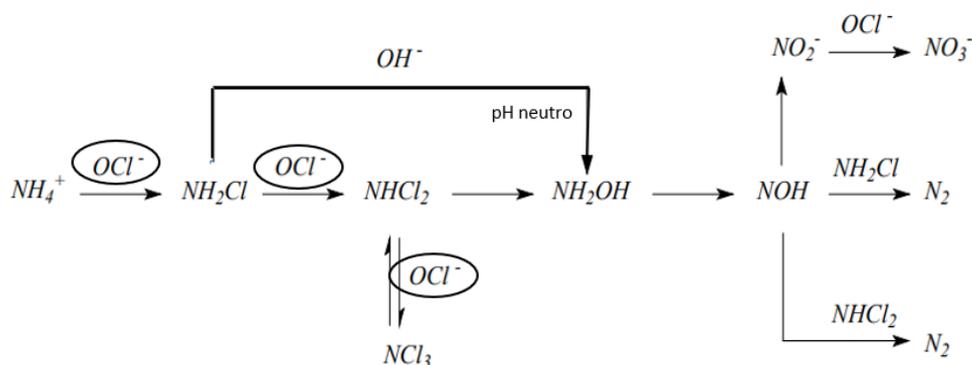


Figura 4 — Reações de formação de nitrato, cloraminas e nitrogênio a partir da conversão de íon amônio (Silva, 2004).

3.3 Métodos de tratamento de efluentes contendo nitrogênio amoniacal

A ampla utilização do nitrogênio amoniacal e a necessidade do tratamento de efluentes contendo este poluente trouxe uma vasta pesquisa sobre formas de remoção deste composto na água. Os processos empregados para remoção de nitrogênio amoniacal podem ser classificados em físicos, biológicos e químicos (ZHANG *et al.*, 2019, SCOTT, MILLAR, ALTAEE, 2019, KEDWELL *et al.*, 2019, AQUINO NETO, 2009). Contudo, o método eletroquímico tem se destacado pela remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos no decorrer dos anos (KAMALI *et al.*, 2019, GRACEPAVITHRA *et al.*, 2019).

O método de tratamento biológico se baseia na aplicação de organismos, como bactérias, para a remoção de nitrogênio amoniacal. Existem várias técnicas como o tanque anaeróbio, lagoas de estabilização, e as mais recentemente, o desenvolvimento do processo Anamox (NAVAL, COUTO, 2005, SCHEEREN *et al.*, 2011, DEZZOTTI, 2008).

Na remoção de nitrogênio amoniacal por tratamento físico, como os métodos de carvão ativado, *air stripping* e filtração com membranas, o poluente é exposto a meios adsorventes que possuem a capacidade de isolá-lo do ambiente (MOURA, 2008, ANDRES JUNIOR, 2015, HE *et al.*, 2019).

O tratamento químico pode ser acoplado com os outros citados anteriormente, dependendo do objetivo e tempo disponível para a remoção do poluente (DUTRA *et al.*, 2002; AYKOL *et al.*, 2013; PELINSON, 2003). O tratamento químico é subdividido em eletroquímico e processos oxidativos avançados. Optou-se no presente trabalho pelo tratamento eletroquímico. Este se divide em eletrocoagulação, flotação, eletrodeposição etc. Foi aplicado neste estudo o método de eletroxidação, visto a não geração de novos subprodutos após o processo de tratamento (CHEN *et al.*, 2004).

3.4 Teoria da eletroxidação

A eletroxidação pode ocorrer por via indireta, onde oxidantes como cloro, ácido hipocloroso e hipoclorito são formados no seio da solução e degradam o poluente. Na

oxidação por via direta o poluente é degradado na superfície anódica (SZPYRKOWICZ, 2006, MAGRI, 2009, SARKKA, SILLANPAA, 2020). Segundo Anglada *et al.*, (2011) e Panizza e Cerisola (2009) existe uma terceira forma de oxidação, além da indireta e direta, chamada de eletroxidação mediada por OH[•], que no presente trabalho foi considerada como eletroxidação direta, por também ocorrer na superfície anódica. No trabalho de Anglada *et al.* (2010), que investigaram a eletroxidação em soluções amoniacais, chegaram à conclusão de que quando a densidade de corrente aplicada no reator (j_{apl}) for inferior a densidade de corrente limite (j_{lim}), a reação é controlada por carga em soluções contendo nitrogênio amoniacal. Ainda segundo Anglada *et al.* (2010), no caso da amônia, a remoção é majoritariamente ocorrida por oxidação indireta, ou seja, quando há agentes oxidantes formados durante o tratamento.

3.4.1 Eletroxidação direta

A oxidação direta ocorre na superfície do eletrodo onde acontece a interação de poluentes contidos na solução com a superfície anódica. Após a interação estes poluentes são oxidados para novos compostos não prejudiciais ao meio ambiente (GENDEL e LAHAV, 2012; BARRIOS *et al.*, 2015). A superfície dos eletrodos ativos facilita a formação de radicais hidroxilas, que quando adsorvidas, interagirem com a solução eletrolítica (no caso o efluente) e formam óxidos. A reação desses óxidos com a matéria orgânica contida no efluente formam dióxido de carbono (CO₂), e na ausência de matéria orgânica, formam gás oxigênio (SANTOS, AFONSO, DUTRA, 2011, CHEN, 2004, DÍAZ *et al.*, 2011).

Na Figura 5 é apresentado um esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em anodos ativos e inativos. As Equações de (1) a (4) do esquema são referentes aos anodos ativos, onde a Equação (1) mostra a formação de radicais hidroxila por meio da oxidação da água. Em soluções ácidas, a água pode ser descarregada no eletrodo produzindo radicais hidroxilas altamente oxidativos, que são absorvidos na superfície do ânodo e podem oxidar o poluente orgânico (R) (SARKKA e SILLANPAA, 2020). Na Equação (2) há a formação do óxido metálico superior e na Equação (3) a oxidação (seletiva) do composto orgânico. A Equação (4) é a geração de oxigênio. As Equações (5) e (6) são referentes aos anodos não-ativos. A Equação (5) é a combustão do composto orgânico via radicais hidroxila e a Equação (6) é geração de oxigênio por

oxidação eletroquímica de radicais hidroxila (BARD, STRATMANN, 2007, OLIVEIRA, 2012).

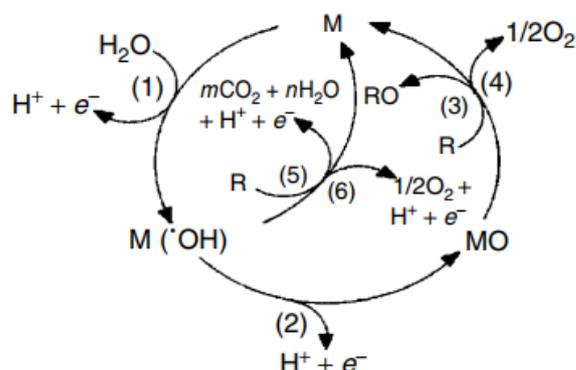
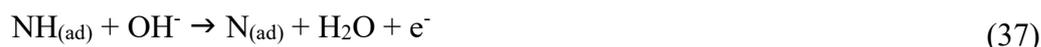


Figura 5 – Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos ativos e não-ativos. Fonte: Adaptado de Bard e Stratmann (2007).

No caso da amônia, estudos realizados por Candido (2010), Lomocso e Baranova (2011), Zhong, Hu, Cheng (2013) e Bejan, Graham e Brunce (2013) apresentam a oxidação direta da amônia em eletrodo de platina, como mostrado nas Equações (34)-(39). Os potenciais de formação variam de acordo com o material anódico usado.

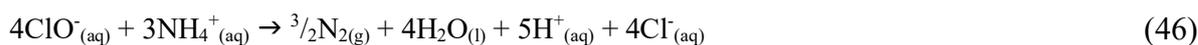
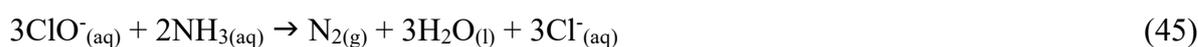
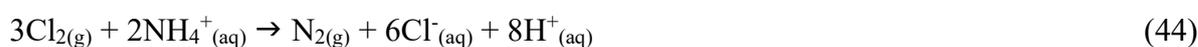
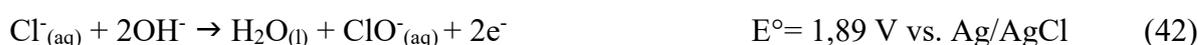
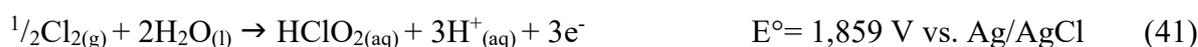


3.4.2 Eletroxidação indireta

A conversão do nitrogênio amoniacal por via indireta é favorecida quando há presença de íons de cloreto na solução eletrolítica. Na eletrólise aquosa o íon cloreto pode formar diferentes espécies químicas, como cloro gasoso ($Cl_{2(g)}$), ácido hipocloroso ($HClO$), íon hipoclorito (ClO^-) e ácido cloroso ($HClO_2$). Tais compostos são considerados agentes oxidantes. A formação desses compostos clorados foi apresentada na Figura 3A com a distribuição das espécies de gás cloro ($Cl_{2(g)}$), ácido hipocloroso ($HClO_{(aq)}$), ácido cloroso ($HClO_{2(aq)}$), clorito ($ClO_{2^- (aq)}$) e monóxido de cloro ($ClO^-_{(aq)}$) em função do pH e pelas

Equações (19) - (32). Neste cenário, entende-se que efluentes contendo alta concentração de íons cloreto tornam dispensável a adição de compostos ao processo, visto que o íon cloreto e suas formas químicas oxidadas são fortes agentes oxidantes para a conversão de nitrogênio amoniacal (CHEN *et al.*, 2004; CÂNDIDO, GOMES, JAMBO, 2013; AQUINO NETO, 2009).

Conforme Gendel e Lahav (2012) a velocidade de conversão do N-NH₃ por via indireta é superior em relação a conversão por via direta. Contudo, para que isso ocorra é necessário que na solução contenha uma concentração acima de 300 mg.L⁻¹ de íons cloreto. Nos estudos de Pérez *et al.* (2012) e Bejan, Graham e Brunce (2013) as Equações de (40) a (43) mostram a formação de agentes oxidantes no seio da solução eletrolítica. As Equações (44) a (46) evidenciam a remoção de N-NH₃ a N_{2(g)} por meio da oxidação indireta. Nas Equações (47) a (49) estão apresentados os potenciais de formação de cloraminas, subprodutos formados durante a eletrólise de amônia e íons cloreto.



3.5 Fundamentos teóricos da eletrólise

Na eletrólise, eletrodos são submersos a uma solução eletrolítica e submetidos a uma diferença de tensão para a ocorrência de reações químicas não-espontâneas. É chamado de eletrólise as reações eletroquímicas na superfície do eletrodo que ocorrem por passagem de corrente elétrica contínua na célula. Os íons envolvidos tendem a se mover para os eletrodos de cargas opostas, fenômeno chamado de migração. Por meio desse processo, reações termodinamicamente não espontâneas tendem a acontecer devido ao fornecimento de energia ao sistema, por meio de fonte externa de tensão. Desta forma,

pode haver a decomposição de um poluente e a formação de um novo composto inerte (BARD e STRATMANN, 2007).

Nesse seguimento, a massa da substância produzida durante a eletrólise é proporcional a quantidade de carga elétrica aplicada na célula eletrolítica. A lei de Faraday, apresentada na Equação (50), permite calcular a eficiência do sistema.

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad (50)$$

Sendo “M” a massa molecular da substância (g), “i” corrente (A), “t” tempo (s), “m” é a massa oxidada/reduzida (g), “n” número de elétrons envolvidos e “F= 96.500C” constante de Faraday (PLETCHER, 1984).

No entanto, em uma cuba eletrolítica há presença de mais de um ânion e um cátion. O primeiro íon a reagir no eletrodo negativo (-) é o cátion com maior potencial de eletrodo, ou seja, todos os cátions, menos os alcalinos, alcalinos-terrosos e Al^{3+} . Em oposição, no eletrodo (+), os ânions que apresentarem o menor potencial de eletrodo serão os primeiros a interagirem (BARD e STRATMANN, 2007)

As concentrações de cátions e ânions perto dos eletrodos deve-se às forças de atração entre cargas. Por isso, quanto mais distante o íon estiver do metal, menos interferência das forças de atração. Sendo assim, os íons no seio da solução estão mais uniformemente distribuídos. Tendo em vista o potencial aplicado na célula (E_{cel}) deve-se destacar as perdas de potencial ao decorrer do processo, que são apresentadas na Equação (51) (PLETCHER, 1984).

$$E_{cel} = E_e^C - E_e^A - |\eta^C| - |\eta^A| - \Sigma iR \quad (51)$$

Onde “ E_{cel} ” tensão da célula (V); “ E_e^C ” potencial catódico reversível (V); “ E_e^A ” potencial anódico reversível (V); “ η^C ” sobrepotencial catódico (V); “ η^A ” sobrepotencial anódico (V); “i” densidade da corrente ($A \cdot cm^{-2}$); “R” resistência de uma determinada área ($\Omega \cdot cm^{-2}$).

O potencial do eletrodo é representado pela Equação (52) de Nernst, onde “R” constante dos gases (8,314J/mol.K), “T” é a temperatura da solução (K), "n" valência do íon, “F” constante de Faraday (96.500C), “C” concentração molar dos íons em solução e “E^o” potencial de eletrodo padrão.

$$E = E^{o'} + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad (52)$$

O transporte de massa e a transferência de elétrons são fatores que afetam a velocidade da reação. Na Figura 6 é apresentado um esquema ilustrativo desses transportes com as reações ocorridas na superfície no eletrodo. Sendo “O” a espécie oxidada e “R” a reduzida. No transporte de massa a espécie “O”, no seio da solução, irá para a superfície do eletrodo. A espécie “R” irá para o seio da solução na superfície do eletrodo. A transferência de elétrons no eletrodo ocorre por meio da oxidação ou redução (PLETCHER, 1984).

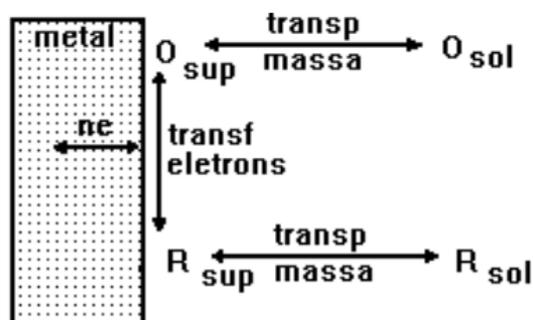


Figura 6 – Esquema do transporte de massa. Fonte: Modificada de Plecher, (1984).

A densidade de corrente máxima que pode ser atingida num processo controlado por difusão é chamada de densidade de corrente limite (i_l). Esta pode ser determinada experimentalmente com o auxílio de uma curva de polarização (E vs. i) e está expressa pela Equação (53).

$$i_l = \frac{nFDC_b}{\delta} \quad (53)$$

Onde “n” é o número de elétrons envolvidos, “F” constante de Faraday, “D” coeficiente de difusão, “C_b” a concentração de íons na solução e “δ” a espessura da camada limite. No trabalho realizado por Zollig *et al.*(2015) foi observado que os coeficientes de difusão

para amônia é $1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, íon amônio $1,957 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e íon hidrogênio $9,311 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3.5.1 Tipos de reatores

Os tipos de reatores eletroquímicos são desenvolvidos conforme o objetivo a ser alcançado no trabalho, o custo de montagem e o nível de eficiência desejado. Podem ser classificados de acordo com seus análogos químicos e sua concepção elétrica de monopolar ou bipolar (BORIN, 1986). Existem três principais modelos de reatores segundo Pletcher (1984), sendo eles o de batelada (Figura 7A), fluxo contínuo (Figura 7B) e mistura (Figura 7C).

O reator eletroquímico é o dispositivo onde ocorrem as reações promovidas pela corrente elétrica, e por meio disso, a transformação química. Na transformação química do modelo de reator da Figura 7A, o composto “A” é consumido quando o sistema recebe energia e se transforma no composto “B” ao decorrer do tempo. No fluxo pistonado (Figura 7B) a transformação química ocorre durante o comprimento do reator, que no seu ponto inicial, há máxima concentração do poluente “A” e no ponto final ocorre a formação do composto “B”, não poluente. Por fim, no reator de mistura (Figura 7C) o poluente sofre reações eletroquímicas para a redução da concentração de poluentes de acordo com o tempo de residência.

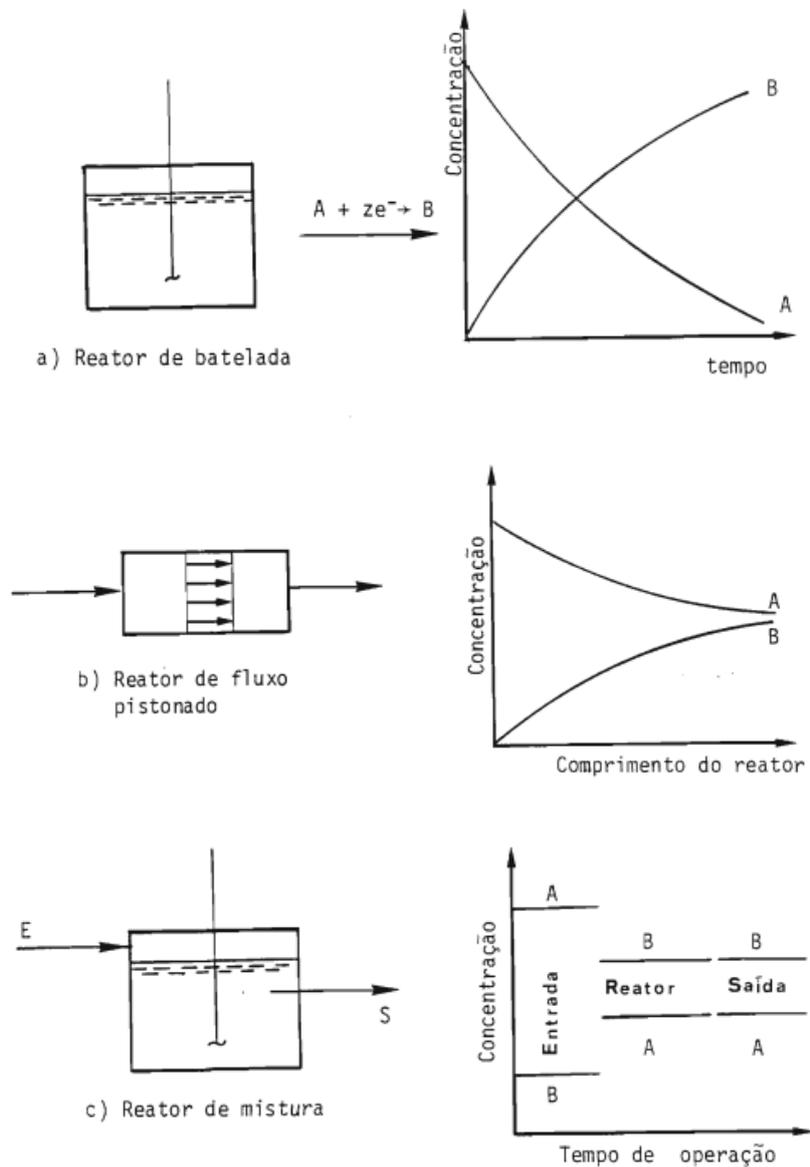


Figura 7 – Tipos de reatores classificados conforme os compostos análogos. A) Batelada, B) Fluxo pistonado e C) reator de mistura. Fonte: Modificado de Borin (1986).

Borin (1986) classificou os reatores como monoplares e bipolares de acordo com a conexão entre os eletrodos e a fonte de tensão. Nos monoplares, apresentados na Figura 8A, cada eletrodo (catodo e anodo) é conectada a fonte de tensão individualmente, formando um conjunto de eletrodos em paralelo, ou seja, mesma tensão elétrica. No reator análogo (bipolar) as conexões são realizadas somente no último catodo e anodo da célula, o que permite os outros eletrodos se tornarem positivos e negativos ao mesmo tempo. Contudo, entre cada eletrodo/célula existe uma diferença de potencial (Figura 8B).

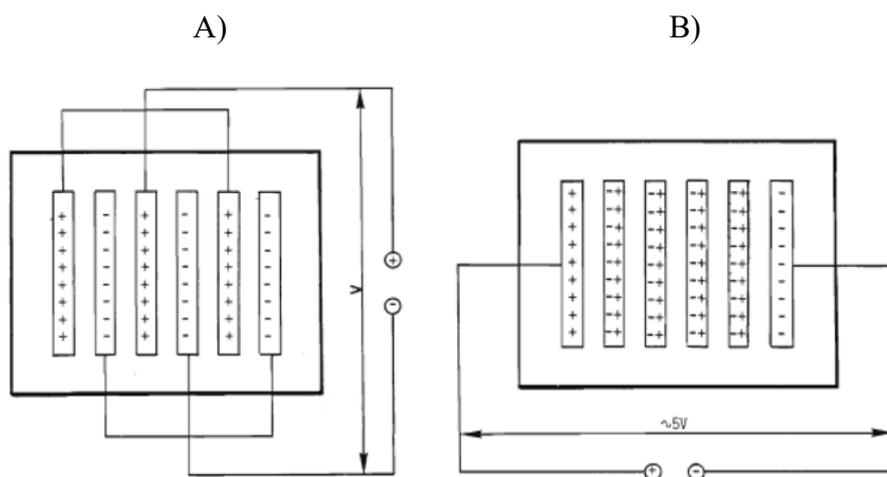


Figura 8 – Classificação dos reatores conforme contato elétrico. A) monopolar, B) Bipolar. Fonte: Modificado de Borin, (1986).

3.5.2 Tipos de eletrodos

No tratamento eletroquímico é fundamental a escolha adequada do material anódico para a eficiência do processo. Quando é utilizado para a oxidação de poluentes contidos em efluentes industriais é necessário identificar o potencial de oxidação do eletrodo. A partir desse comportamento os materiais anódicos podem ser classificados como ativos e não ativos (OLIVEIRA, 2012).

Os anodos ativos são capazes de formar radicais hidroxila e cloretos com alto poder oxidante e baixos sobrepotenciais. Dentre esses eletrodos estão platinas, carbonos e anodos dimensionalmente estáveis (ADE), a exemplo dos óxidos de irídio e rutênio. Contudo materiais como a platina têm se tornado economicamente inviáveis. Estudos vem sendo realizados para a substituição deste material por outros eletrodos também eficientes para a remoção de poluentes (ZHONG, HU, CHENG, 2013, ZOLLIG, MORGENROTH, UDERT, 2015). Os ADE apresentam estabilidade física e química, resistência a corrosão quando expostos a meios ácidos e com excesso de íons cloreto (ALVES, 2010, KIM *et al.* 2005).

Nos anodos não ativos ou inertes há ausência de interação entre a superfície do eletrodo e os radicais hidroxila, como é o caso do boro dopado com diamante (BDD) e grafite (PANIZZA e CERISOLA, 2009). Conforme Comninellis *et al.* (2008) os valores

encontrados para o potencial de oxidação do Ti/RuO₂ foram de 1,4 a 1,7 V e para BDD foram de 2,2 a 2,6 V em soluções contendo matéria orgânica.

3.6 Voltametria cíclica de soluções amoniacais

Os métodos voltamétricos auxiliam na compreensão das reações eletroquímicas e do comportamento dos materiais de eletrodo em diferentes meios. Através dos voltamogramas, tais como os cíclicos, é possível identificar reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução). Por meio dessa técnica encontra-se a densidade de corrente em que ocorre oxidação dos poluentes contidos no efluente, e posteriormente, a aplicação deste parâmetro na célula eletroquímica (ESPINOZA *et al.*, 2019).

Kim *et al.* (2005) realizou estudos de voltametria em soluções amoniacais. No seu trabalho foram realizados testes de voltametria de varredura linear no sentido anódico, contendo solução de 0,5 mol.L⁻¹ de sulfato de amônio (NH₄)₂SO₄ e 0,1 mol.L⁻¹ de sulfato de sódio (Na₂SO₄), a uma velocidade de varredura de 40 mV.s⁻¹ em diferentes valores de pH, conforme é observado na Figura 9. Em pH 12, os autores observaram uma banda na faixa de potencial e densidade de corrente entre aproximadamente -200 a 600 mV e 0,3 a 0,9 mA.cm⁻², respectivamente. Em potenciais acima de 700 mV, para pH 12 e 10,5, a densidade de corrente aumentou abruptamente, atingindo valores acima de 4 mA.cm⁻² em torno de 850 mV. Os autores atribuíram este comportamento à adsorção da amônia e subprodutos gerados na oxidação da amônia. Para os valores de pH inferiores a 9,0 a banda na região entre 250 mV a 1.100 mV e densidade de corrente de 0,4 mA.cm⁻², aproximadamente, foi atribuída à evolução do oxigênio na superfície do eletrodo, similarmente ao comportamento do *background* (solução contendo apenas sulfato de sódio).

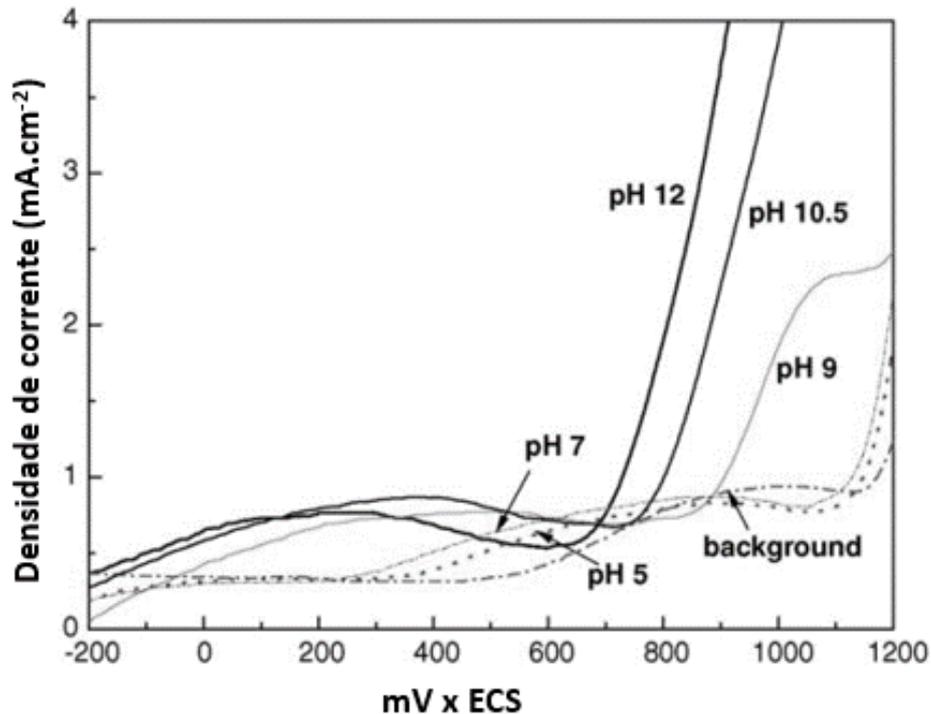


Figura 9 — Voltamogramas lineares de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$ contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 em diferentes valores de pH. Velocidade de varredura: 40 mV.s^{-1} , eletrodos: Ti/IrO_2 , eletrodo de referência de calomelano (ECS). Fonte: Modificado de Kim *et al.* 2005.

Diferentemente do autor citado acima, Kapalka *et al.* (2010) realizaram voltametrias cíclicas em soluções com $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl na presença e ausência de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4ClO_4 , conforme a Figura 10. Os resultados indicaram que na voltametria com cloreto de sódio houve uma redução no potencial de $0,7 \text{ V}$, que sugere a formação de ácido hipocloroso (HClO). No entanto, na voltametria com perclorato de amônio contendo cloreto de sódio houve a formação de uma banda de redução entre os potenciais de $0,3$ a $0,7 \text{ V}$, aproximadamente. Esses resultados indicam que o cloro pode ter reagido com a amônia e formado cloramias como apresentado nos esquemas de reações na Figura 4.

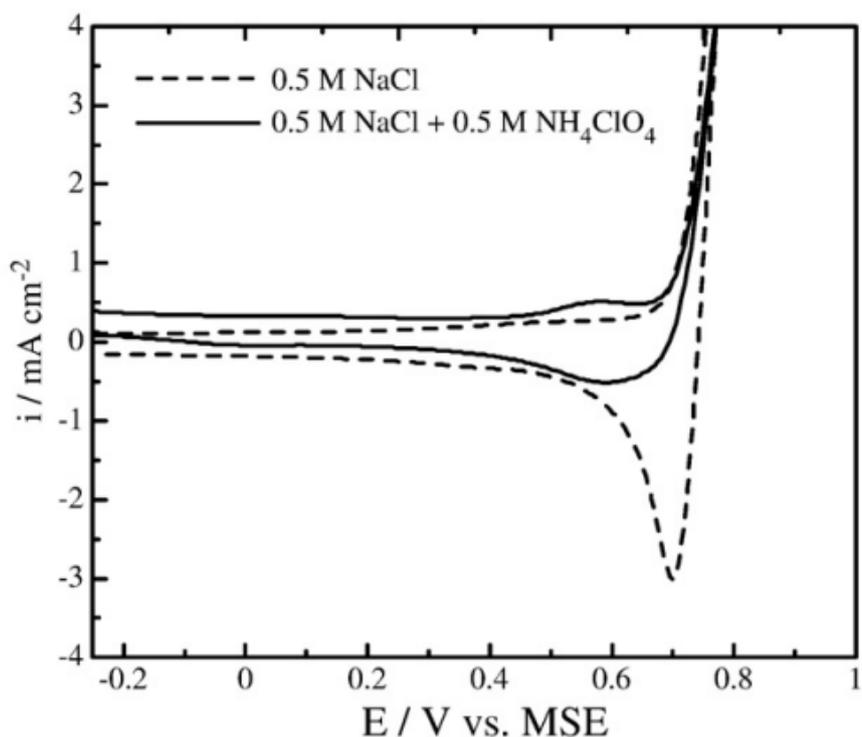


Figura 10 — Voltamogramas cíclico de 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl e 0,5 mol.L⁻¹ de NH₄ClO₄ e NaCl; pH 5,5; velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹, eletrodos: Ti/PtO_x-IrO₂ eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄ (MSE).
Fonte: Kapalka *et al.* 2010.

Zhong, Hu e Cheng (2013) realizaram uma revisão sobre materiais anódicos para a voltametria cíclica em reatores eletroquímicos com soluções contendo amônia. Eles observaram que pode haver bloqueio da superfície anódica quando há amônia em solução. Isso ocorre devido a adsorção da NH₃ antes de ser completamente oxidada a N_{2(g)}. Essas conclusões estão de acordo com os estudos de Vidal-Iglesias *et al.* (2007) que identificaram o nitrogênio adsorvido (N_{ad}) no anodo de platina, como apresentado na Equação (34). Complementarmente, no trabalho de Cooper e Botte (2006) ensaios demonstraram que a adsorção da N_{ads} compete com a de OH⁻ causando o envenenamento do eletrodo até que a amônia seja totalmente oxidada a gás nitrogênio.

No trabalho de Zhenhai *et al.* (2011) os autores realizaram voltametrias cíclicas com solução de 250 mg.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ + 0,1 mol.L⁻¹ NaCl, velocidades de varredura variando de 5 a 100 mV.s⁻¹, pH 5,0 e anodo de Ti/SnO₂+Sb₂O₄/PbO₂. Eles verificaram um aumento da densidade de corrente à medida que houve aumento de velocidade de varredura, alcançado 8 mA.cm⁻² no potencial de 2,4 V x EHP. Os autores atribuíram os picos anódicos positivos à eletroxidação da amônia. Também observaram que o potencial de geração de O₂ (1,229 V) foi semelhante ao potencial de geração de Cl₂ (1,358 V), se

sobrepondo na varredura. Little, Smith e Hamann (2015) destacaram que reduções nas densidades de corrente em voltametrias cíclicas sucessivas, realizadas a 100 mV.s^{-1} , podem sugerir uma passivação da superfície do anodo.

Na Tabela 3, é apresentado a listagem dos artigos mais relevantes que utilizaram voltametria cíclica em soluções contendo amônia. Percebeu-se que o anodo em soluções amoniacais pode levar à passivação do eletrodo. Também foi observada a eletroxidação da amônia por meio do tratamento eletroquímico gerando gás cloro e intermediários do processo.

Tabela 3 - Listagem dos artigos mais relevantes que utilizaram voltametria cíclica em soluções contendo amônia

Artigo	Solução	pH	Velocidade de varredura	Eletrodo de trabalho	Potencial anódico	Densidade de Corrente
Kim <i>et al.</i> (2005)	$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Na_2SO_4	12 e 10,5	40 mV.s^{-1}	Ti/IrO ₂ , ref. (ECS)	850 mV	4 mA.cm^{-2}
Kapalka <i>et al.</i> (2010)	$0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH ₄ ClO ₄	5,5	50 mV.s^{-1} ,	Ti/PtO _x -IrO ₂ ref. (MSE)	0,6 V	$0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$
Zhenhai <i>et al.</i> (2011)	250 mg.L^{-1} de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl	5,0	100 mV.s^{-1}	Ti/SnO ₂ + Sb ₂ O ₄ /PbO ₂	2,4 V	8 mA.cm^{-2}

3.7 Revisão de literatura da eletroxidação de amônia

A conversão do nitrogênio amoniacal para outras formas nitrogenadas não poluentes foi amplamente investigada. O fato gerador dessas pesquisas foi o aumento de indústrias associadas ao uso da amônia. As técnicas para a remoção deste composto têm se aperfeiçoado, seja para a conversão do poluente ou para a reutilização do efluente tratado em outros processos industriais.

Foi realizado um levantamento de artigos que utilizaram a eletroxidação para a remoção de amônia, a fim de identificar os principais parâmetros que podem afetar a eficiência do processo de eletroxidação. Estes artigos embasaram o desenvolvimento desta tese e estão apresentados na Tabela 4. Nos trabalhos utilizaram-se várias fontes de nitrogênio amoniacal, diferentes densidades de corrente, concentrações de cloreto e dos tipos de eletrodos empregados.

No estudo de Kim *et al.* (2005) foi aplicada a eletroxidação para a remoção de amônia de 1 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ ou NH₄Cl em Na₂SO₄. A célula eletroquímica utilizada teve capacidade de 20 mL, anodo de titânio revestido com dióxido de irídio (Ti/IrO₂), catodo de titânio (Ti) e membrana catiônica (Nafion - 424). Os autores analisaram a conversão da amônia em N_{2(g)} durante 90 minutos com concentração inicial de 0,5 mol.L⁻¹ de (NH₄)₂SO₄ e 1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl e obtiveram uma taxa de conversão de 60% em pH 12. Kim *et al.* (2005) observaram que a partir de 60 min de eletrólise a concentração de amônia decresceu 95% e a concentração de N_{2(g)} aumentou 10%, conjuntamente com a razão de ClO⁻/N que foi elevada de 0,01 a 0,015. No caso do nitrato, sua concentração sofreu uma elevação gradual no decorrer do processo de 0,02 a 0,06 mg.L⁻¹, enquanto a concentração de nitrito permaneceu praticamente inalterada (1 mg.L⁻¹).

Chen, Shi e Lu (2007) realizaram estudos sobre a conversão de amônia com anodo de Ti/IrO₂-RuO₂-TiO₂ e catodo titânio (Ti) dispostos paralelamente. Foi utilizada uma solução de sulfato de amônia (40 mg.L⁻¹) conjuntamente com água salina em diferentes concentrações de cloreto (0 - 400 mg.L⁻¹). Utilizaram uma célula retangular em batelada e agitador magnético. Após o experimento, percebeu-se que quanto maior a densidade de corrente aplicada, e a concentração de íons cloreto, mais eficiente foi a remoção da

amônia. Os autores conseguiram resultados satisfatórios em 10 min com 100% de remoção da amônia, empregando densidade de corrente 60 mA.cm^{-2} e pH 10,5.

Diferentemente dos autores citados acima, Cabeza *et al.* (2007) utilizaram como anodo o diamante dopado com boro (BDD) e catodo de aço inoxidável com áreas de 70 cm^2 . Foi aplicada uma densidade de corrente de $30\text{-}90 \text{ mA.cm}^{-2}$ a uma temperatura de 20°C . O experimento foi executado com dois efluentes de um aterro sanitário. O primeiro foi um lixiviado bruto com concentração inicial de 1.900 mg.L^{-1} de amônia e o segundo foi um lixiviado pré-tratado com 860 mg.L^{-1} de amônia. A remoção total do N-NH_3 , em ambos os efluentes, foi alcançada após 360 min com densidade de corrente acima de 90 mA.cm^{-2} . Ao longo do tempo de eletrólise, cerca de metade da concentração de nitrogênio amoniacal foi oxidado a nitrato. A influência da concentração de cloreto foi estudada por meio da adição de NaCl no chorume pré-tratado. Observou-se que aplicada uma densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} e adicionado 1.500 mg.L^{-1} de cloreto à cuba eletrolítica houve uma remoção de 30% de nitrogênio amoniacal, além da formação de aproximadamente 200 mg.L^{-1} de N-NO_3^- em 240 min. Contudo, ao ser adicionado 8.500 mg.L^{-1} de cloreto, aplicando-se a mesma densidade de corrente, houve remoção total do nitrogênio amoniacal e formação de aproximadamente 180 mg.L^{-1} de N-NO_3^- em 240 min.

Um estudo de conversão do nitrogênio amoniacal também foi realizado por Deng e Englehardt (2007), tendo como diferencial dos outros autores citados, o comportamento da matéria orgânica e da amônia no tratamento de efluentes de chorume. Foi identificado que com o decorrer do tempo de eletrólise ambos os contaminantes (amônia e matéria orgânica) foram degradados devido à oxidação eletroquímica ocorrida na superfície do eletrodo Ti/PbO_2 . Sendo assim, a eletroxidação do chorume sob condições apropriadas permite a conversão da matéria orgânica e da amônia, promovendo também uma significativa remoção da cor, como também observado nos estudos de Bengisu *et al.* 2021. No trabalho de Deng e Englehardt (2007) observou-se que a redução dos poluentes ocorreu principalmente pela oxidação indireta. Eles concluíram que a aplicação de métodos eletroquímicos para o tratamento de lixiviados, gerados em aterros sanitários, tem como umas das principais dificuldades o elevado consumo energético e a formação de compostos clorados. No entanto, esses entraves podem ser atenuados caso o tratamento eletroquímico seja associado com tratamentos físicos.

Outro trabalho relevante envolvendo a oxidação eletroquímica de amônia foi o desenvolvido por Anglada, Urtiga e Ortiz (2010). Os autores realizaram experimentos em escala piloto e utilizaram anodo circular de BDD e catodo de aço inoxidável sob as condições experimentais no período de oito horas de residência. O efluente utilizado foi de chorume, proveniente de aterro sanitário, com concentrações de nitrogênio amoniacal, cloreto e DQO de 980 mg.L^{-1} , 1.820 mg.L^{-1} e 1.448 mg.L^{-1} , respectivamente. Após o teste eletroquímico as degradações mais eficientes foram com a densidade de corrente de 450 A.m^{-2} em que a DQO e o nitrogênio amoniacal alcançaram remoções de 80% e 100% respectivamente.

Cândido, Gomes e Jambo (2013) utilizaram um reator eletroquímico com eletrodos dispostos paralelamente. Os anodos e catodos foram de Ti/RuO_2 , com uma densidade de corrente de 26 mA.cm^{-2} , para o tratamento de um efluente proveniente de refinarias de petróleo. A condutividade da solução foi elevada com a adição de hipoclorito de sódio (NaOCl). Os autores observaram que durante a eletrólise quanto maior a adição de NaOCl maior o decaimento do pH, que foi de 9,0 para 3,0, e maior a remoção de nitrogênio amoniacal chegando a 85%, além de ter sido obtida a conversão de 74,6% da matéria orgânica.

Nos estudos de Bonnin, Biddinger e Botte (2008) realizaram a deposição de metais nobres (rutênio, platina e irídio) em dois substratos, o de níquel (níquel Raney) e o de fibra de carbono. Posteriormente, realizaram uma eletroxidação com as soluções de 1 mol.L^{-1} KOH e NH_4OH em cuba eletrolítica de 800 mL, densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} , e eletrodos de platina (Pt), rutênio (Rh) e irídio (Ir) com substratos de níquel e carbono. Eles concluíram que eletrodos de platina, rutênio e irídio com substratos de fibra de carbono levaram a uma maior oxidação da amônia que os substratos de níquel. Após a eletroxidação houve conversão de amônia à $\text{N}_{2(g)}$ e $\text{H}_{2(g)}$ de aproximadamente 91%.

Anglada *et al.* (2010) realizaram estudos de eletroxidação com eletrodos de BDD em cinco efluentes de águas residuais de origens distintas, tendo sido aplicadas densidades de corrente acima de 150 A.m^{-2} . As concentrações de amônia foram entre 61 a 1.150 mg.L^{-1} , íons cloreto entre 1.996 a 37.645 mg.L^{-1} e matéria orgânica entre 266 a 4.479 mg.L^{-1} . Dentre os parâmetros investigados estão a concentração de íons nitrato e tri-halometanos,

que foram considerados produtos indesejados dentro do tratamento. A remoção de amônia foi acima de 90% em todos os efluentes tratados chegando-se à conclusão que as maiores remoções de amônia não foram obtidas com o aumento da densidade de corrente, mas com a elevação das concentrações de íons cloreto na solução eletrolítica.

No estudo de Anglada *et al.* (2011), com tratamento de eletroxidação de efluente de chorume, a eficiência do tratamento foi avaliada pela remoção de amônia e carbono orgânico total (TOC), em planejamento experimental 2^4 durante 8h de tratamento, com densidade de corrente variando de 120 a 257 mA.cm⁻². Dentre os resultados obtidos, os autores perceberam que os íons cloreto contribuíram para a formação de agentes oxidantes que favoreceram a remoção de 53% de amônia em todos os efluentes tratados. A remoção de TOC atingiu valores aproximados de 90%, conjuntamente com a remoção de cor, formação de 2 mg.L⁻¹ de organoclorados e aumento da concentração de nitrato (7 a 62 mg.L⁻¹). Esses resultados estão em consonância com os de Chiang *et al.* (1995) que relatam em seu trabalho o aumento da oxidação de amônia e matéria orgânica com a elevação da densidade de corrente e presença de íons cloreto. Também é corroborado nos estudos cinéticos de Li e Liu (2009) onde a taxa de conversão da amônia aumentou com a elevação da densidade de corrente.

Na Tabela 4 são listados trabalhos realizados por diferentes pesquisadores envolvendo a eletroxidação de N-NH₃, mostrando o efluente utilizado nos testes, concentrações de nitrogênio amoniacal, concentrações de cloreto, densidade de corrente e tipo de anodo empregado. Dentro dos artigos estudados é possível verificar a utilização de eletrodos de alto custo, como o caso do eletrodo de diamante dopado com boro e platina. No presente trabalho sugere-se a substituição desses eletrodos pelo de Ti/RuO₂, que possui um de custo inferior, é produzido nacionalmente e é eficaz na remoção eletroquímica da amônia (CÂNDIDO, GOMES, JAMBO, 2013). Além disso, outro parâmetro observado nos artigos estudados, foi a utilização de membranas catiônicas na célula eletroquímica. Contudo, quando há oxidação da amônia o pH sofre redução da faixa básica para a faixa ácida o que danifica a membrana catiônica (BRIGIDO, 2017).

Tabela 4– Listagem dos artigos mais relevantes que utilizaram eletroxidação para a conversão de N-H₃.

Autor	Efluente	Concentração				Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	Tipo de eletrodo
		N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)		Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)			
		Inicial	Final/ (remoção)	Inicial	Final		
Kim <i>et al.</i> (2005)	(NH ₄) ₂ SO ₄ ou NH ₄ Cl em Na ₂ SO ₄	17.000	800 (95 %)	35.500	35.500 0	80	Ti/IrO ₂
Chen <i>et al.</i> (2007)	(NH ₄) ₂ SO ₄ em água salina	40	0 (100%)	400	400	105-540	Ti/IrO ₂ e Ti/RuO ₂
Cabeza <i>et al.</i> (2007)	Chorume	1.900	0 (100 %)	3.200	1.600	30-90	BDD
Deng e Englehardt (2007)	Chorume	800	0 (100%)	200	3.00	60	Ti/PbO ₂
Anglada <i>et al.</i> (2011)	Chorume	1.500	1.100 (32 %)	2.500	1.700 - 2.700	88,5-120	BDD
Candido <i>et al.</i> (2013)	Óleo de refinaria petrolífera	6.000	20 (83 %)	20	20	26	Ti/RuO ₂

Poucos trabalhos usaram volumes de efluente superiores a 700 mL e concentração de amônia acima de 20.000 mg.L⁻¹. Entretanto, realizaram a eletroxidação com soluções de sulfato de amônia ou cloreto de amônia em vez de efluentes reais (CHEN, SHI, LU, 2007, Kim *et al.* 2002), à exceção dos trabalhos que utilizaram efluentes de chorume. Quando empregados efluentes reais, em nenhum artigo foram utilizadas amostras provenientes de fertilizantes.

Em se tratando de projeto de reatores, em vários trabalhos foram utilizados reatores em batelada, como o de Susree *et al.* (2013). Contudo, o presente trabalho buscou avaliar a eficiência de conversão em reatores de batelada e agitador magnético e reator em batelada com refluxo, tendo em vista a mais simples operacionalização em portos marítimos para tratamento de efluentes provenientes das drenagens do píer.

Outro parâmetro pouco investigado entre os artigos é o material catódico, que é importante para a redução de subprodutos gerados a partir da oxidação da amônia, como o nitrito e o nitrato. Dependendo do material catódico, como o titânio (Ti), pode ocorrer corrosão em efluentes com pH na faixa ácida. Na literatura são encontrados trabalhos que utilizam catodo de aço inoxidável, como o de Cabeza *et al.* (2007), porém nenhum deles menciona se o material catódico pode afetar a reação de oxidação ou se foi corroído durante o processo. De acordo com Deng e Englehardt *et al.* (2007) o material catódico não é largamente investigado, embora tenha uma considerável influência na eletroxidação de compostos orgânicos. Por este motivo, o tipo de material a ser empregado como catodo é um parâmetro que deve ser melhor investigado.

4. METODOLOGIA

Os fluxogramas das Figura 11 – 13 ilustram as três (03) etapas executadas no presente estudo para a melhor compreensão geral da metodologia utilizada. Na etapa 1, como ilustrado na Figura 11, realizou-se uma caracterização preliminar da amostra do efluente bruto e dos eletrodos com várias análises físico-químicas, dentre elas, sólidos sedimentáveis (mL/L), condutividade ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$), concentração de íons cloreto (Cl^-), DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), Carbono Orgânico Total (COT), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), cloro total, cloro livre (HClO e ClO^-), cloro combinado (NH_3Cl , NH_2Cl_2 e NHCl_3), pH, nitrogênio amoniacal (N-NH_3), metais totais, dissolvidos, semivoláteis e voláteis. Com relação ao comportamento eletroquímico do efluente foram realizadas voltametrias cíclicas, com contraeletrodo e eletrodo de trabalho de Ti/RuO_2 e eletrodo de referência de prata cloreto de prata saturado (Ag/AgCl sat). Além dessas análises, foi efetuada uma caracterização dos eletrodos (catodo e anodo) com microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o sistema de *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS). O anodo usado neste trabalho foi o de Ti/RuO_2 , enquanto o catodo foi de Ti/RuO_2 ou de aço inoxidável, a fim de se avaliar a diferença da eficiência da conversão de nitrogênio amoniacal a outros compostos nitrogenados. Estes materiais foram escolhidos por serem encontrados no mercado brasileiro, possuírem baixo custo em relação aos outros eletrodos usados na eletroxidação da amônia, como os de Boro Dopado com Diamante e platina. Conforme o levantamento bibliográfico, o Ti/RuO_2 apresentou-se eficiente para a conversão de compostos de orgânicos e amoniacais, por isso foi empregado no presente trabalho como anodo.

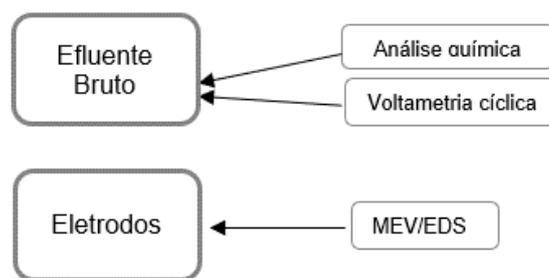


Figura 11 - Etapa 1: Caracterização da amostra do efluente e dos eletrodos. Fonte: Autora.

Na segunda etapa do trabalho, após a caracterização da amostra e dos eletrodos, foram investigados os parâmetros experimentais para a realização das eletrólises, como ilustrado na Figura 12A. Cada parâmetro foi definido conforme a melhor remoção de nitrogênio amoniacal após o teste eletroquímico. Primeiramente, avaliou-se a densidade de corrente na faixa de 15 a 60 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, depois investigou-se a influência da concentração de íons

cloreto na eletrólise da amostra de efluente por duas formas: adição de massa de NaCl e acréscimo de solução de 1 mol.L^{-1} de NaCl na eletrólise. Esse parâmetro foi avaliado para simular os períodos secos e chuvosos, assim como, a baixamar e preamar marinha que ocorrem durante o ano. Essas variações ambientais reduzem a concentração de amônia no efluente de drenagem e aumentam a concentração de íons cloreto.

Ademais, realizou-se um planejamento experimental ²². As variáveis do planejamento experimental foram a densidade de corrente e a concentração de íons cloreto, observando como resultados a conversão de amônia e matéria orgânica. Também foi investigado o desempenho da conversão de amônia com catodos de Ti/RuO₂ e catodos de aço inoxidável, tendo sido observado a carência desses dados na literatura e a importância do material catódico na redução de compostos nitrogenados formados no processo, a exemplo do nitrato para nitrogênio gasoso (Reação 15). Para finalizar, realizou-se um pré-tratamento com carvão ativado e a investigação da conversão de amônia com diferentes razões de NH₃/Cl⁻.

Paralelamente, aplicou-se um teste de tempo de vida acelerada no eletrodo de Ti/RuO₂. Foi avaliado a durabilidade do material anódico em solução de H₂SO₄, NH₄Cl e amostra do efluente de drenagem (Figura 12B).

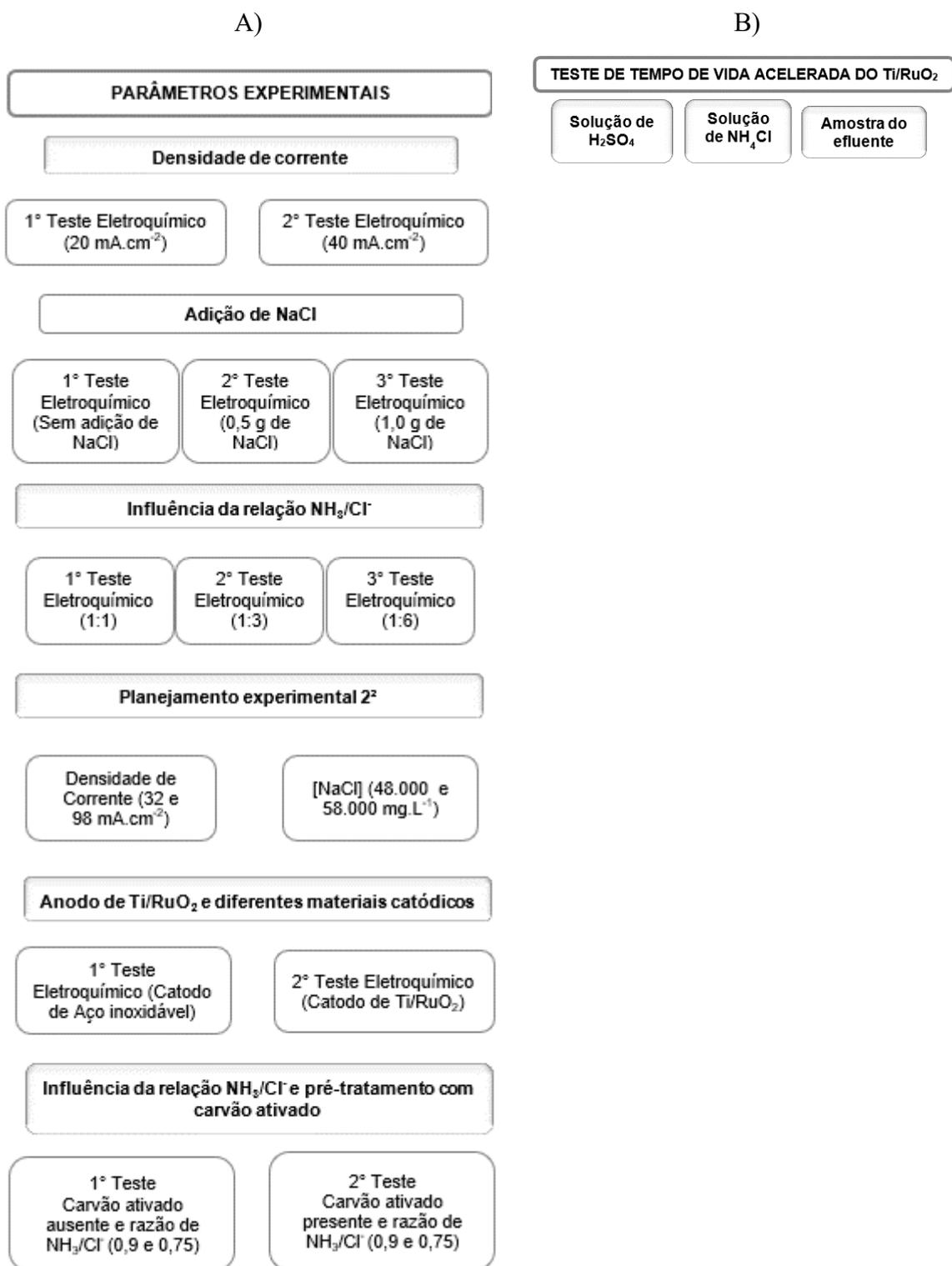


Figura 12 - Etapa 2: A) Definição de parâmetros experimentais para a célula eletrolítica, B) Teste de tempo de vida acelerado do eletrodo de Ti/RuO₂. Fonte: Autora.

Tendo sido definido os parâmetros experimentais mais eficientes, mediante ao exaustivo estudo teórico, o presente trabalho aprofundou-se na comparação da conversão de amônia no efluente de drenagem e em solução de NH₄Cl no processo de eletroxidação. Neste

sentido, na etapa 3 (Figura 13) dois grupos de eletrólise foram realizadas: o primeiro com eletrólises com a amostra do efluente bruto e o segundo com a solução de $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$. Dentre os resultados analisados estão a eficiência da conversão da amônia e o comportamento do pH.

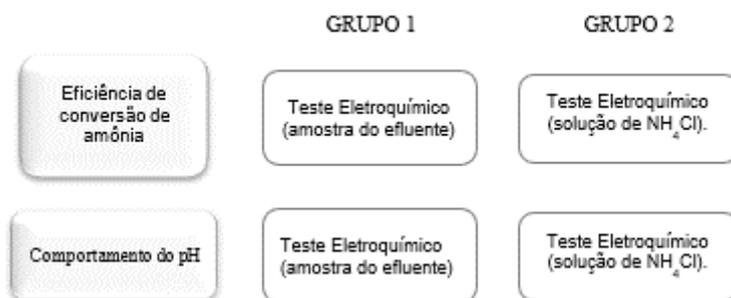


Figura 13 - Etapa 3: Comparação dos resultados experimentais no efluente e em solução de NH_4Cl .
Fonte: Autora.

Nos três tópicos seguintes são descritos os detalhamentos das metodologias para construção da célula eletroquímica, análises físico-químicas e planejamento experimental.

4.1 Célula eletroquímica

Foram empregados dois tipos de reatores eletrolíticos em contato elétrico monopolar, construídos em acrílico. O primeiro consistiu em uma cuba de acrílico com capacidade de 1,0 L, empregando duas telas de Ti/RuO_2 como anodos que possuem uma área anódica de 126 cm^2 cada, e três telas do mesmo material como catodo (Figura 14). A recirculação do eletrólito foi realizada por meio de uma bomba peristáltica marca ENGCO modelo BP1-EG02 com vazão de 80 mL.min^{-1} e o fornecimento de energia provido por uma fonte de marca ICEL modelo PS 6000. O potencial anódico foi monitorado empregando eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e multímetro da marca ICEL modelo MD 6111.

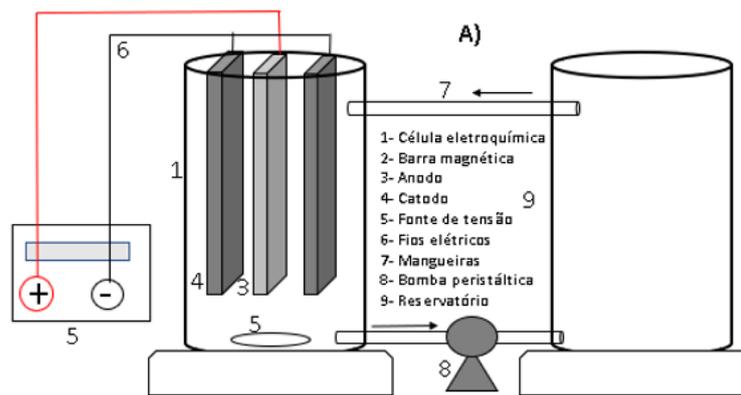


Figura 14– Ilustração da cuba eletrolítica e o reservatório. Fonte: Próprio autor

O segundo reator consistiu em um cilindro de acrílico com capacidade para 1,0 L de solução com os eletrodos dispostos no fundo da cuba (Figura 15). O ânodo foi uma tela de Ti/RuO₂ e o catodo variou entre Ti/RuO₂ e de aço inoxidável, com 6 mm de distância, tendo área superficial de 70,88 cm². A agitação foi realizada por meio de uma barra magnética acima da tela anódica e agitador magnético de marca Corning modelo PC 420. O monitoramento do potencial anódico permaneceu com controle de 1,5 a 2 V vs. Ag/AgCl saturado. Foram retiradas amostras dos dois reatores a cada hora do experimento para realização das análises físico-químicas. Esse reator foi escolhido por facilitar a dispersão das bolhas formadas no processo.

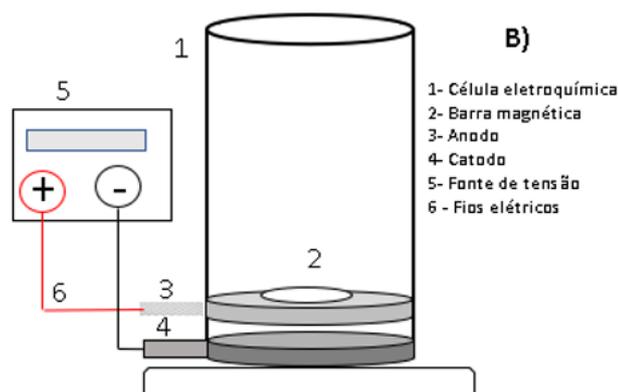


Figura 15 – A) Reator eletroquímico de batelada com misturador de bastão magnético e eletrodos dispostos horizontalmente em paralelo.

As cubas foram limpas entre todos os testes com água destilada, sabão neutro e ácido clorídrico a 50%. Da mesma forma os eletrodos passaram por eletrólise com solução de 1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄ para o borbulhamento de hidrogênio e oxigênio em sua superfície e remoção de possíveis compostos adsorvidos.

4.2 Análises físico-químicas

A amostra do efluente utilizada para o desenvolvimento deste trabalho proveio do Porto de Tubarão, localizado em Vitória/ES, especificamente do terminal de produtos diversos (TPD) que armazena fertilizantes e culturas agrícolas. A amostra foi enviada para o laboratório de eletroquímica aplicada (LEA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) em 6 bombonas de 20 litros e armazenada conforme descrito em CETESB (2011).

Foram realizadas várias análises para a caracterização físico-química deste efluente, dentre elas, a de sólidos sedimentáveis por meio do cone de *Imhoff* e condutividade iônica no condutivímetro *DIGIMED 18C2014*. Além delas, para a quantificação de íons cloreto foi aplicado o método descrito no *Standard methods* (EATON, 2005) fazendo uso de nitrato de prata $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$ (AgNO_3) como titulante, 1 mL de cromato de potássio (K_2CrO_4) a 5% como indicador e correção do pH com 1 mol.L^{-1} de NaOH.

Para a determinação da DQO [$>1.000 \text{ mg.L}^{-1}$] na presença de cloreto, foi empregado o método de Freire e Sant`Ana (1998) com a solução padrão de hidrogenobifalato de potássio (KHP) (850 mg do composto seco a 120°C e diluído a 1.000 mL de água destilada); solução de digestão com 2,55 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), 20,825 g de sulfato de mercúrio (HgSO_4) dissolvido em 140 mL de H_2SO_4 concentrado e 125 mL de água destilada; a solução catalítica foi de 2,525 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 250 mL de H_2SO_4 , agitada por 24 h. Para a digestão foram adicionados a um tubo de ensaio 2 mL da amostra ou KHP, 1,2 mL da solução digestora e 2,8 mL da solução ácida, que esteve no bloco de digestor (*Hach*, modelo 45600) a 150°C durante 2 h. Por fim, a DQO foi medida em absorvância (abs) no espectrofotômetro (*Spectofotometer SHIMADZU UV1601PC*) em comprimento de onda de 600 nm e convertida para “ mg.L^{-1} ” por meio da reta de calibração.

Foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), carbono inorgânico (CI), carbono orgânico (CO) e carbono orgânico não-purgável (CONP) por meio do equipamento TOC-V CPM SHIMADZU, tendo como soluções de padronização 2,125 g de KPH previamente seco entre $100\text{-}125^\circ\text{C}$ e diluído a 1,0 L, 3,50 g de bicarbonato de

sódio previamente seco por duas horas e 4,41 g de carbonato de sódio previamente seco por uma hora entre 280 - 290°C e diluído a 1,0 L.

A concentração de nitrito foi determinada usando o equipamento *HANNA HI 96708 nitrite high range* em que foi adicionado o reagente HI 93708-0 em 10 mL da amostra. A concentração de nitrato foi obtida por meio do *HI 83214 Multiparameter Bench Photometer* onde o reagente de nitrato HI 93766-0 foi adicionado em 10 mL da amostra. Foram analisados o cloro total e cloro livre (HClO e ClO⁻) no equipamento *Hanna multiparameter with COD* com os reagentes específicos, sendo que a diferença destas duas análises possibilitou estimar a concentração de cloro combinado (NH₃Cl, NH₂Cl₂ e NHCl₃). Nos ensaios de eletroxidação o pH foi determinado com um medidor de pH da marca *Quimis*, modelo Q-400MT. Para a análise de amônia utilizou-se o eletrodo de íon seletivo (Orion 9512HPBNWP), cuja reta de calibração foi obtida a partir de soluções com diferentes concentrações de NH₄Cl.

As análises de metais dissolvidos (ICP-MS: EPA 6020 B/200.8), metais totais (ICP-MS: EPA 6020 B/200.8), semivoláteis (EPA 8270 E / 3510 C) e voláteis (EPA 8260 D / 5021 A) foram realizadas pela empresa Hidroquímica do Grupo Oceanos.

4.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi efetuada para determinação da faixa de densidade de corrente elétrica (j) e potencial (V) a serem empregados. Para as voltametrias foi utilizado um potenciostato da *IVIUM Technology*, modelo B08090, eletrodo de referência de prata cloreto de prata saturado (Ag/AgCl com 3 mol.L⁻¹ de KCl) e anodos/catodos de Ti/RuO₂. As densidades de corrente aplicadas nos ensaios de eletroxidação foram realizados com base nos dados eletroquímicos obtidos na voltametria. Os anodos da cuba eletrolítica foram de Ti/RuO₂ da De Nora® e os catodos variaram entre Ti/RuO₂ e aço-inoxidável.

4.4 Análises de MEV/EDS

As imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) do modelo JSM-6460LV com o *energy dispersive spectroscopy* (EDS) de modelo *Thermo noran Syztem*, operado a 10

kV em baixo vácuo, foi usado para análise da composição química semiquantitativa, que foram obtidas por feixe de elétrons retroespalhados (DUARTE *et al.*, 2003).

4.5 Planejamento experimental

O planejamento experimental possui vantagens significativas quando se procura estudar a influência das variáveis dentro de um processo, pois além de permitir o estudo de cada parâmetro de forma independente, esse método analisa o efeito da interação dos parâmetros.

Para fácil compreensão a Tabela 5 apresenta os parâmetros experimentais executados, sendo utilizado o planejamento fatorial de 2^2 (duas variáveis em dois níveis), que permitiu entender quais os passos que deverão ser implementados posteriormente para realizar uma otimização do procedimento (CHEN, SHI, LU (2007), ANGLADA *et al.* 2011). Neste trabalho os parâmetros estudados foram a densidade de corrente e a razão de amônia e íon cloreto (NH_3/Cl^-). Como resposta foram considerados: conversão de nitrogênio amoniacal e COT. Sendo essas análises escolhidas para a adequação deste efluente de fertilizante à legislação ambiental vigente. Os cálculos necessários para a realização desse método foram realizados com o *software Minitab 10*, que calculou a soma dos quadrados, anova, teste f° e erro.

Tabela 5 – Símbolos algébricos para calcular o efeito 2^2 . Fonte: Próprio autor

Teste	[NaCl] (mg.L ⁻¹)	Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	Respostas	
			[N-NH ₃] (mg.L ⁻¹)	Matéria Orgânica (mg.L ⁻¹)
1	58.000	32	-	-
2	48.000	32	-	-
3	58.000	98	-	-
4	48.000	98	-	-

4.6 Pré-tratamento com carvão ativado

O pré-tratamento do efluente com carvão ativado para remoção de matéria orgânica foi realizado com carvão ativado granulado, conforme a ASTM D3860. Esta norma regulariza a prática padrão para determinação da capacidade adsorvente de carvão ativado por técnica isotérmica de fase aquosa. O carvão ativado granulado (6-10 mm) foi da marca Isofar®. Posteriormente para o experimento usou-se 250 mL da amostra, Erlenmeyer de 400 mL, diferentes massas de carvão (adicionadas ao efluente), placa de agitação e barra magnética em agitação durante 2h. Em seguida a amostra do efluente foi filtrada com o conjunto de filtração e membrana de 0,45 µm para remoção da massa de carvão ativado e análise de amônia e COT.

4.7 Teste de conversão de vida acelerada do eletrodo de Ti/RuO₂

O teste de conversão dos eletrodos de Ti/RuO₂ foi realizado em três etapas. A primeira com solução de 1 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico, a segunda com solução de 8,6 g.L⁻¹ de NaCl em pH 10 (simulando parâmetros do efluente real) e, na última etapa, com o efluente real diluído (1:6) em solução de 1 mol.L⁻¹ NaCl (concentração de sais da água do mar). Em todos os ensaios de conversão foi aplicada a densidade de corrente de 1 A.cm⁻². As áreas dos eletrodos foram de 24 cm² e a distância entre eletrodos de 6 mm. A célula eletrolítica teve capacidade de 1,0 L com anodo de Ti/RuO₂ e catodo de aço inoxidável ou Ti/RuO₂. A vazão do eletrólito foi de 10 L.h⁻¹, obtida com o auxílio de uma bomba peristáltica de marca *Masterflex*, conforme Figura 15. Os parâmetros medidos ao decorrer do tempo foram a tensão da célula e potencial anódico, conforme os estudos de Chen, Chen e Yue (2002). A Equação (54) estima o tempo de vida útil (TVU) do eletrodo, com base nos dados de tempo de ensaio (TE), densidade de corrente do ensaio (j_e) (em condições extremas), densidade de corrente a ser utilizada no processo desejado (j_p) e uma constante de 1,7 encontrada no experimento de Chen, Chen e Yue (2002).

$$TVU = TE \times \left(\frac{j_e}{j_p}\right)^{1,7} \quad (54)$$

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização da amostra do efluente

5.1.1 Caracterização físico-química

Os resultados da caracterização física e química da amostra são apresentados na Tabela 6. As células destacadas representam os valores que não estão em conformidade com os limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente.

Podem ser observadas a alta concentração de nitrogênio amoniacal (41.118 mg.L^{-1}), DQO ($364 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$), fósforo total ($585,36 \text{ mg.L}^{-1}$), COT (559 mg.L^{-1}) e pH 10, que estão fora do padrão estabelecido pelo CONDEMA - ES. Apesar de não haver uma concentração máxima de nitrato e nitrito estabelecida pelas normas brasileiras para águas de classe 2, estes compostos apresentam concentrações 150 vezes acima daquelas permitidas para água de classe 1. Estes compostos são provenientes dos produtos fertilizantes, tais como uréia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), hidrogenofosfato de amônio (NH_4HPO_4), dihidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) e cloreto de potássio (KCl). A concentração de cloreto foi $8,6 \text{ g.L}^{-1}$, estando associado ao fertilizante de cloreto de potássio armazenamento no porto de Tubarão.

A condutividade da amostra foi $80,2 \text{ mS.cm}^{-1}$, indicando não haver necessidade de adição de eletrólitos de suporte na amostra, já que a condutividade encontrada é superior a condutividade da água do mar (50 mS.cm^{-1}), o que facilita a passagem de corrente elétrica na solução. O teor de sólidos sedimentáveis foi de $0,1 \text{ mL/L}$, não necessitando de filtração da amostra antes de ser adicionada no reator químico. Segundo o CONAMA, resoluções nº 357 e nº 430, o teor de sólidos sedimentáveis são aceitáveis quando considerados iguais ou acima de $0,5 \text{ mL/L}$. Também estão em conformidade o boro total, vanádio, zinco, cobre total e dissolvido. Eles devem ter ocorrência pela contaminação da amostra com a lavagem do píer. Os compostos orgânicos investigados: diclometano, clorofórmio, hidrocarbonetos alifáticos clorados e tolueno estão em concentrações abaixo de $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$. Os compostos orgânicos descritos nas Normas Técnicas (NT) de nº 202 estão ausentes na amostra.

Tabela 6– Resultados das análises de caracterização química do efluente. Fonte: Próprio autor * Resultados determinados pelo laboratório Hidroquímica **Resultados determinados no LEA

PARÂMETRO	RESULTADOS	NT - 202	CONAMA 430
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	41,118	5,0	20,0
Nitrito (mg L ⁻¹)	106,3	-	-
Nitrato (mg L ⁻¹)	142,8	-	-
Cloreto (g.L ⁻¹)	8,6	-	-
pH	10	5-9	-
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	80	-	-
Sól. sedimentáveis (mL/mL)	0,1/1000	1/1000	1/1000
Boro total (mg L ⁻¹)	0,460	5,0	5,0
Cobre dissolvido (mg L ⁻¹)	0,170	-	1,0
Cobre total (mg L ⁻¹)	0,219	0,5	-
Fósforo total (mg L ⁻¹)	585,36	1,0	-
Vanádio (mg L ⁻¹)	1,15	4,0	-
Zinco total (mg L ⁻¹)	0,41	1,0	5,0
Dicromato (mg L ⁻¹)	0,0148	-	-
Clorofórmio (mg L ⁻¹)	0,0145	-	1,0
Hidroc. Alif. clorados (mg L ⁻¹)	0,0293	1,0	-
Tolueno (mg L ⁻¹)	0,0062	-	1,6
DQO (mg L ⁻¹)	364	-	-
COT (mg L ⁻¹)	559	-	-

5.1.2 Análise Microscópica (MEV/EDS) da amostra do efluente

Após o procedimento com o cone *Imhoff*, os sólidos sedimentáveis foram coletados e secos em estufa a 90° C durante 10h. A partir da obtenção desta amostra sólida, realizou-se micrografia por MEV/EDS para a identificação qualitativa dos elementos químicos presentes (Figura 16). Em concordância com a caracterização físico-química, encontraram-se os elementos: nitrogênio (N), oxigênio (O), fósforo (P), potássio (K), cloreto (Cl), sódio (Na) e enxofre (S) provenientes dos fertilizantes. O pico de cloreto (Cl) foi mais intenso. Isso deve estar relacionado ao KCl presente na amostra e na água marinha após a lavagem do píer.

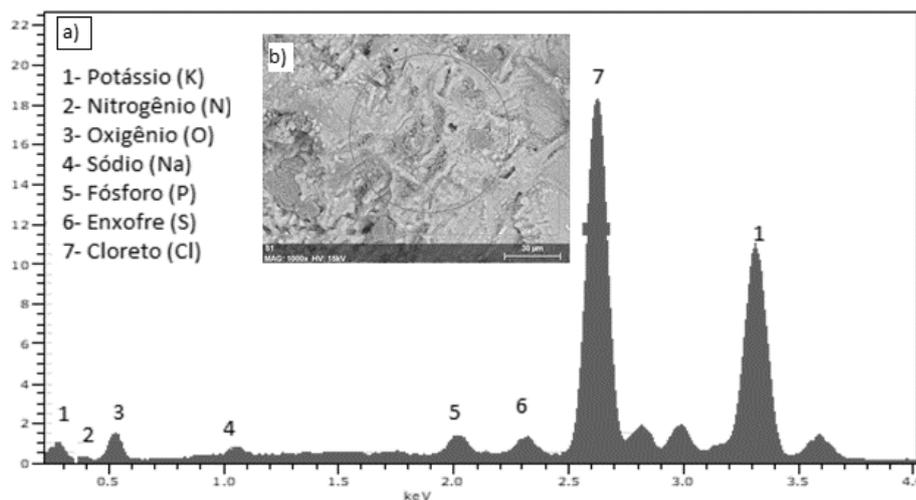


Figura 16 – a) EDS da amostra decantada no cone Imhorff na área destacada com um círculo, b) MEV da amostra seca na estufa a 90° C durante 10h. Fonte: Autor.

5.1.3 Voltametria cíclica da amostra do efluente bruto e solução de NH_4Cl

Foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando soluções de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e KCl , em pH 6, conforme a Figura 17. Com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ocorre um aumento na densidade de corrente no potencial de 1,2 V, que pode ser atribuído a oxidação da água como verificado nos estudos de Jardim (2014) e Moura *et al.* (2014). Pode ser observado que o voltamograma obtido com solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4Cl apresentou aumento da densidade de corrente em potencial superior a 0,81V (Ag/AgCl), e pode ser atribuído à reação do íon amônio com cloreto e formação de cloraminas. Kapalka *et al.* (2010) também observou em seu trabalho a formação de cloraminas na voltametria cíclica, em ensaio com a presença de amônia em solução de NaCl . No voltamograma com solução de cloreto de potássio (KCl) houve aumento da densidade de corrente no potencial de 1,2 V, que pode ser atribuída à formação de cloro ativo (HClO , ClO^- , HClO_2), assim como a formação de $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, como também observado por Moura *et al.* (2014).

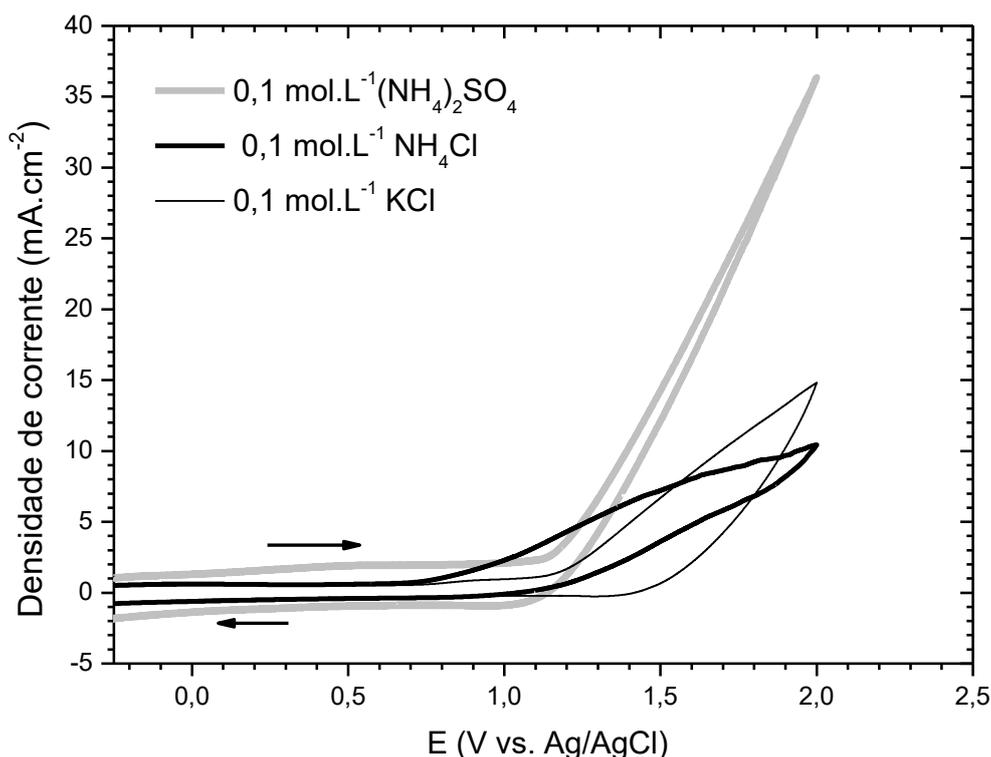


Figura 17 – Voltamogramas cíclicos de 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ e KCl realizadas em pH 6,0 e a 50 mV.s⁻¹

Foram realizados testes de voltametrias cíclicas com 1, 5, 10 e 15 ciclos, velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹ a 25 °C (Figura 18). A solução utilizada foi de 0,1 mol.L⁻¹ de sulfato de amônio, em pH 6, cujos resultados estão apresentados na Figura . Os voltamogramas mostram que após o 1º ciclo há um aumento da densidade de corrente de 1 a 35 mA.cm⁻² na faixa de potencial de 1,2 a 1,9 V. Contudo, nos ciclos 5 a 15 a maior densidade de corrente encontrada foi de 1 mA.cm⁻². Esse comportamento sugere a adsorção de compostos na superfície do eletrodo devido à redução da corrente de pico do primeiro para os demais ciclos, sendo que os ciclos 5, 10 e 15 se apresentam sobrepostos. Resultados similares foram apresentados nos trabalhos Vidal-Iglesias *et al.* (2007) e Cooper e Botte (2006) que atribuíram a redução catalítica do eletrodo às adsorções de N_{ads} e hidroxilas.

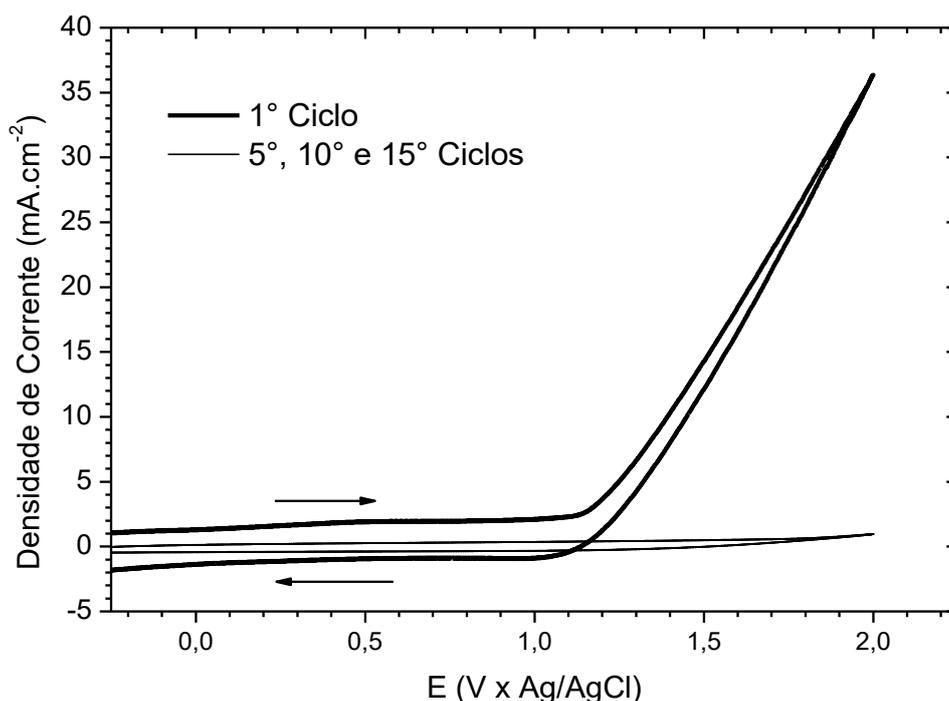


Figura 18 – Voltamogramas cíclicos de 0,1 mol.L⁻¹ (NH₄)₂SO₄, em pH 6 a 50 mV.s⁻¹. Fonte: Próprio autor

A Figura 19 apresenta três voltamogramas cíclicos. O primeiro é referente a solução contendo 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, KHP e NH₄Cl, utilizada para simular os principais compostos do efluente bruto. O segundo voltamograma é da solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl, utilizado amplamente pelos pesquisadores que estudam a eletroxidação da amônia. O terceiro voltamograma é referente ao ensaio com o efluente bruto.

Na primeira solução investigada o comportamento voltamétrico do anodo de Ti/RuO₂ mostrou uma oxidação na faixa de potencial de 0,8 a 1,3 V, com uma elevação na densidade de corrente de 1 a 17 mA.cm⁻². Contudo, na faixa de potencial de 1,3 a 1,5 V não apresentou aumento da densidade de corrente. Este comportamento pode estar associado à formação de um filme na superfície anódica, causada pela matéria orgânica presente na solução, como também foi observado no trabalho de Li, Wang e Botte (2017). Outro fator provável é a adsorção de amônia e hidroxila no anodo, como apresentado no voltamograma da Figura . Após 1,6 V pode ter ocorrido a oxidação de NH₄⁺ a NH₃OH⁺ como apresentado no esquema da Figura 2.

A segunda curva voltamétrica apresentada na Figura 14, se refere à solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl. Durante a varredura anódica apresentou um aumento da densidade

de corrente de 1 a 10 mA.cm⁻², com ausência de faixas constantes de densidade de corrente, indicando que a ausência de KHP contribuiu para esse comportamento. Bunce e Bejan (2011) sugerem que na faixa de potencial entre 1 a 1,5 V há oxidação do íon cloreto, o que pode ter ocorrido na varredura anódica de 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl.

Por fim, na terceira curva foi observado rápido crescimento da densidade de corrente até 50 mA.cm⁻² em 1,5 V. Esse comportamento pode estar associado à maior concentração de NH₃, Cl⁻ e matéria orgânica (Tabela 6), quando comparadas com as concentrações das soluções de KCl, KHP e NH₄Cl. Atrelado a isso, a falta de identificação de todos os compostos presentes no efluente bruto justifica a maior densidade de corrente obtida e o perfil voltamétrico distinto.

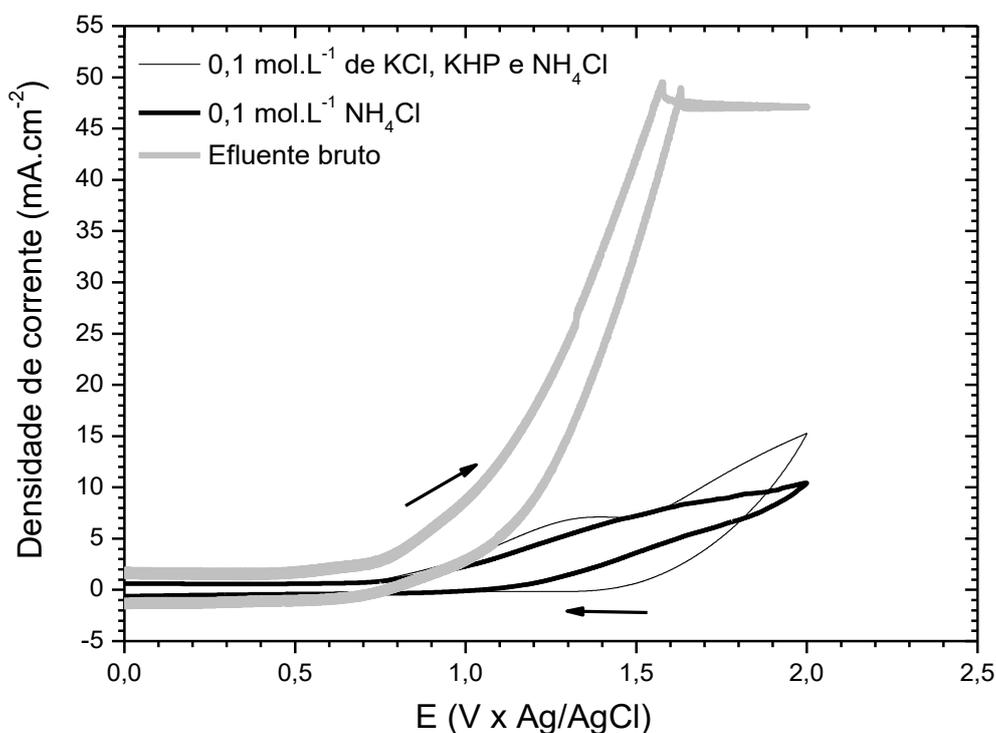


Figura 14– Voltamograma cíclico de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl, KHP e NH₄Cl, solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl e o efluente bruto. pH 9,0, v= 50 mV.s⁻¹. Fonte: Próprio autor

5.2 Ensaios de eletroxidação para a definição de parâmetros experimentais

5.2.1 Influência da densidade de corrente na conversão de N-NH₃.

Foram realizados dois ensaios eletroquímicos com a amostra do efluente bruto em densidades de corrente distintas de 20 a 40 mA.cm⁻². Para esse experimento utilizou-se o reator com reciclo e eletrodos em paralelos verticalmente (Figura 14). A concentração inicial de amônia foi de 41.118 mg.L⁻¹ N, pH de 9,0 e tempo de residência de 3h. Os resultados são apresentados na Figura 15.

Foi verificado uma maior conversão de amônia com 40 mA.cm⁻², tendo alcançado aproximadamente 27% de remoção até 180 min. Já em 20 mA.cm⁻² a remoção foi de apenas 17% com o mesmo período de eletrólise. Assim como também observado no trabalho de Du *et al.* (2021), que verificou uma maior conversão de nitrogênio amoniacal em densidades acima de 20 mA.cm⁻². O consumo energético específico por kilograma de amônia oxidada foram 6,24 kWh.kg⁻¹ para 20 mA.cm⁻² e 2,89 kWh.kg⁻¹ para 40 mA.cm⁻².

O consumo energético específico com 40 mA.cm⁻², de maior remoção de amônia, foi de 54,3 kWh.m⁻³ estando inferior ao obtido por Anglada *et al.* (2011), que em experimento similar, obtiveram valores entre 98 a 134 kWh.m⁻³. Os detalhes deste experimento encontram-se na Tabela . Em contrapartida, a remoção de amônia do presente trabalho comparados com o trabalho de Xiao *et al.*(2009) apresentaram resultados inferiores. Possivelmente, isso ocorre por dois fatores, pela menor concentração inicial da amônia (700 mg.L⁻¹ N) e pelo teste eletroquímico ter sido realizado com NH₄Cl. Outro fator importante foi que Xiao *et al.* (2009) acoplou o tratamento de eletroxidação com irradiação de luz ultravioleta, favorecendo a conversão eletroquímica.

O emprego de soluções como (NH₄)₂SO₄ e NH₄Cl, em geral, apresentam uma remoção de amônia superior a de efluentes reais com tempos de eletrólise iguais. Visto que, em amostras de águas residuais, há ampla variabilidade de compostos a serem oxidados, o que causa gasto energético para a conversão/remoção à outros compostos químicos em vez da amônia (FORMENTINI, 2012).

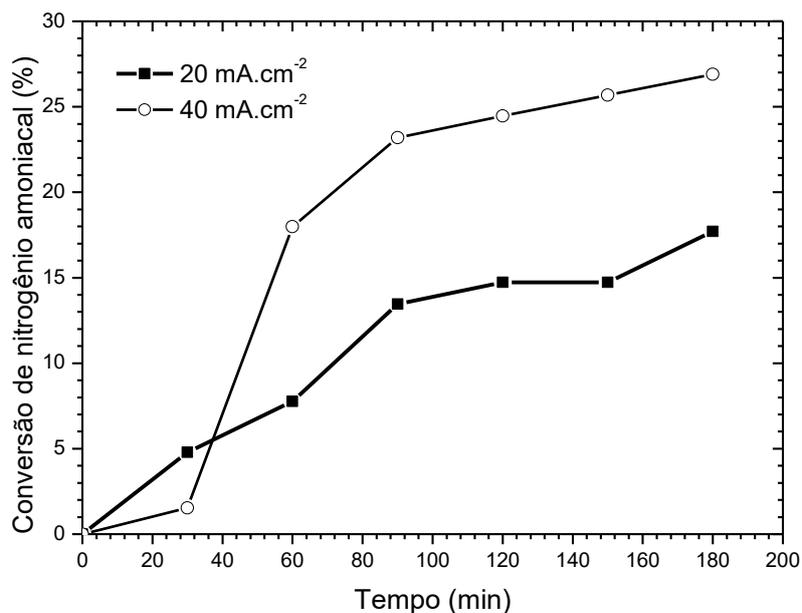


Figura 15 – Conversão de N-NH₃ em função do tempo com diferentes densidades de corrente. pH_{inicial}: 9,0, [N-NH₃]_{inicial}: 41.118 mg.L⁻¹; [Cl⁻]_{inicial}: 8.600 mg.L⁻¹, eletrodos: telas de Ti/RuO₂, vazão: 61 mL.min⁻¹, tempo: 180 min. Fonte: próprio autor

Um novo teste foi executado aumentando o tempo de eletrólise de 180 para 330 min além de fixar os outros parâmetros, como mostra a Figura 16. Pode ser observado que 42,8 % da amônia foi convertida, ou seja, 10 % a mais com o aumento do tempo de eletrólise.

Quando comparado este resultado com os encontrados por Anglada *et al.* (2011), que utilizaram um efluente contendo 1.235 mg.L⁻¹ de N-NH₃ e anodos de BDD, verificou-se que o presente trabalho teve melhor desempenho, visto que os autores conseguiram oxidar somente 34% do nitrogênio amoniacal num período de 480 minutos. Os resultados distintos podem estar relacionados aos diferentes materiais anódicos empregados.

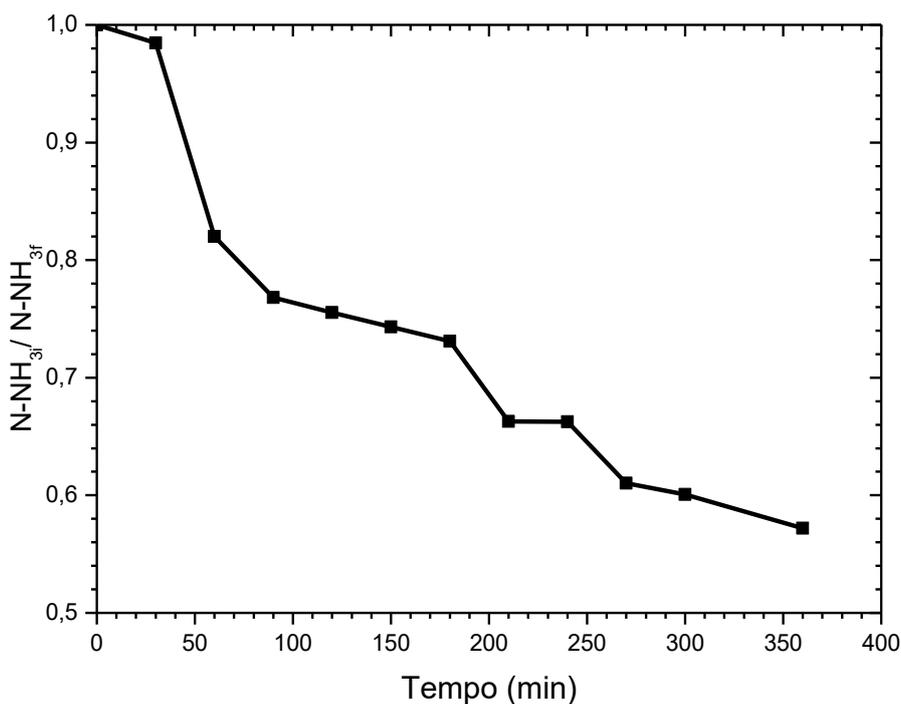


Figura 16 – Conversão de N-NH₃ em função do tempo com diferentes densidades de corrente. pH_{inicial}: 9,0, [N-NH₃]_{inicial}: 41.118 mg.L⁻¹; [Cl⁻]_{inicial}: 8.600 mg.L⁻¹, eletrodos: telas de Ti/RuO₂, vazão: 61 mL.min⁻¹, tempo: 330 min. Fonte: próprio autor

5.2.2 Influência da adição de NaCl ao efluente para a conversão do N-NH₃

Vale ressaltar que a concentração de amônia do efluente testado é reduzida em períodos chuvosos e em baixas movimentações de transportes de fertilizantes no porto de Tubarão. Posto isso, testes com diluições do efluente são viáveis para simular as condições reais da operação portuária. Concentrações de amônia acima de 40.000 mg.L⁻¹, no efluente estudado, torna o tempo de eletrólise superior a 10 h para remoções de 90 % de amônia, como averiguado no trabalho de Brigido (2017). Sendo assim, neste teste o efluente foi diluído em água destilada (24,5 mL da amostra em 1 L de água) e adicionado 0,5 e 1,0 g de NaCl. Isso foi realizado com o objetivo de simular períodos chuvosos e incorporação de água salina no efluente de drenagem. Neste cenário houve um aumento da concentração de eletrólitos de suporte na solução e redução da concentração de amônia, tornando-o aproximado ao encontrado na literatura (AGOSTINHO *et al.* 2004).

A cuba eletrolítica de batelada, apresentada na Figura 15, foi utilizada para verificar a influência da adição de NaCl na amostra de efluente, tendo em vista a redução da concentração de amônia. Foi aplicada uma densidade de corrente de 20 mA.cm⁻² que apresentou-se eficaz para concentrações de 1000 mg.L⁻¹ de amônia. Três ensaios

eletroquímicos foram realizados: o primeiro sem adição de NaCl, o segundo com adição de 0,5 g de NaCl e o terceiro foram acrescentados 1,0 g de NaCl. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 17.

Na eletrólise sem adição de NaCl não foram encontrados resultados satisfatórios, com uma conversão de apenas 2% da amônia. Em contra partida, no segundo ensaio (adição de 0,5 g de NaCl) a conversão de nitrogênio amoniacal alcançou 95,2%. Este fato pode ser atribuído ao aumento de agentes oxidantes, que permitem a eletroxidação indireta da amônia, como também observado por Lahav, Asher e Gendel (2015), e nas Equações (20)-(24)-(31) onde o $\text{Cl}_{2(g)}$, o HClO e o ClO^- degradam o íon amônio a $\text{N}_{2(g)}$ no seio da solução.

No terceiro teste (adição de 1 g de NaCl) a conversão de nitrogênio amoniacal foi de 97%. Apesar disso, no intervalo de 46 a 60 min a conversão permaneceu constante. O aumento da formação de gás $\text{Cl}_{2(g)}$ pode ter bloqueado a superfície anódica e dificultado o processo de eletroxidação direta. É observável que a maior adição de NaCl pode ocasionar consumo excessivo da energia para a formação de agentes oxidantes, em vez da conversão de amônia a $\text{N}_{2(g)}$. Trabalhos como o de Cândido, Gomes e Jambo (2013) também observaram que o demasiado aumento de íons cloreto na solução pode não levar a remoções satisfatórias de N-NH_3 .

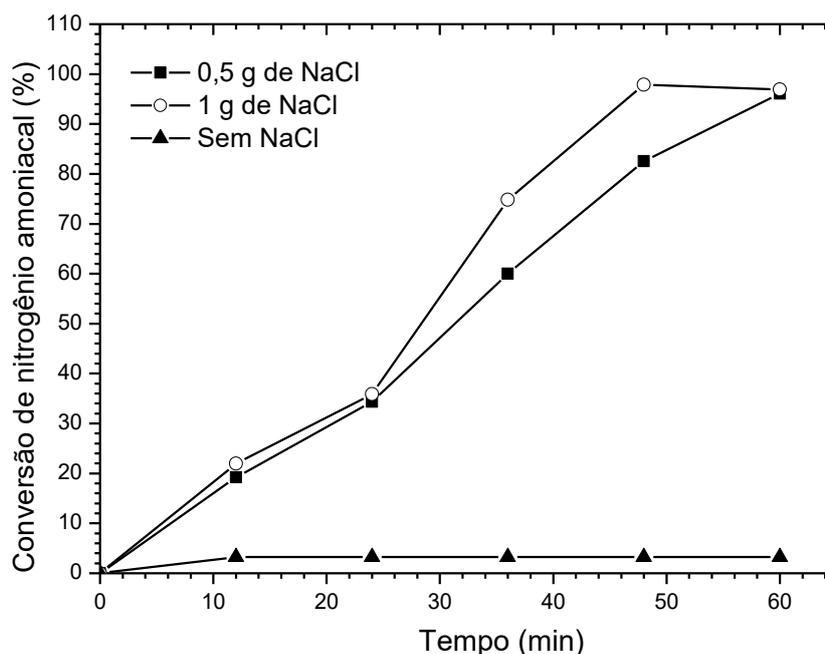


Figura 17 – Influência de diferentes concentrações de Cl^- na conversão da N-NH_3 em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente: $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pH inicial: 9,0, $[\text{N-NH}_3]_{\text{inicial}}$: $1.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-]_{\text{inicial}}$: 215 – 227,5 – 240 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrodos: telas de Ti/RuO_2 , vazão: $61 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, tempo: 60 min, 25°C .

Além de avaliar a conversão de nitrogênio amoniacal nos testes anteriores também foram investigadas as concentrações de nitrito, nitrato e cloraminas no final de cada teste eletroquímico, cujos resultados podem ser vistos na Figura 18. Esses íons e compostos estão presentes na amostra devido a oxidação do NH_4^+ , como foi demonstrado nas Equações (12)-(26)-(28) e na Figura 4. Dentre os resultados encontrados houve maiores formações de nitrito no segundo teste com $67 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No terceiro teste houve formação de maiores concentrações de nitrato e cloraminas com 124 e $297 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados também sugerem que quanto maior for a adição de cloreto ao meio mais intensa será a formação de cloraminas. Garcia-Segura *et al.* (2015) realizaram um tratamento em efluente amoniacal contendo $306 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloreto e também descreveram a formação de cloraminas. Eles verificaram que a maior geração de cloraminas ocorreu quando empregada a densidade de corrente de $9,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e pH inferior a 3,0. Contudo, estudaram apenas a influência da densidade de corrente e pH.

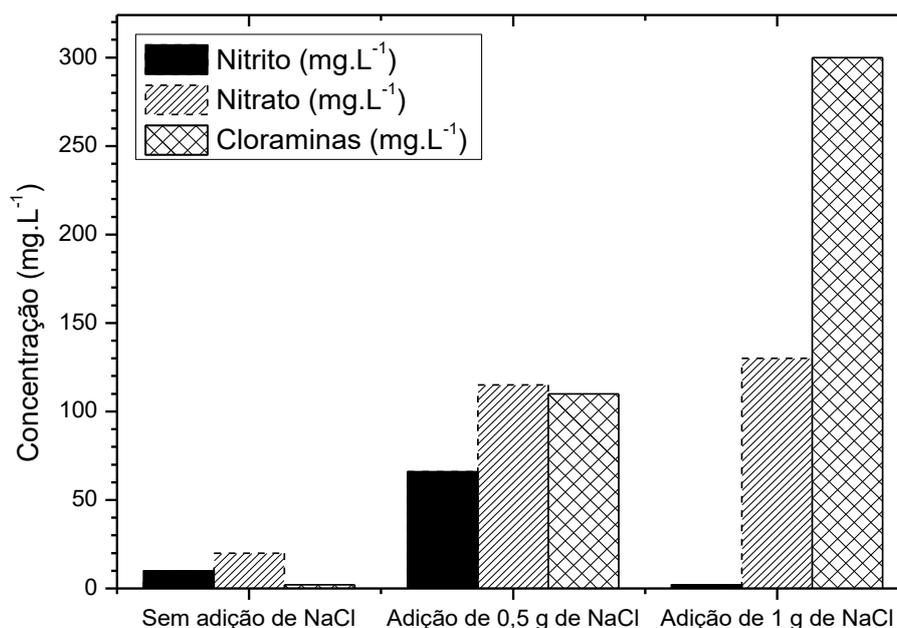


Figura 18 – Geração de nitrito, nitrato e cloraminas ao final dos ensaios de eletrooxidação de amônia com e sem adição de cloreto ao efluente. Densidade de corrente: 20 mA.cm⁻², pH_{inicial}: 9,0, [N-NH₃]_{inicial}: 1.000 mg.L⁻¹, [Cl⁻]_{inicial}: 8.600 - 9.100 - 9.600 mg.L⁻¹, [NO₂⁻]_{inicial}: < 0,1 mg.L⁻¹, [NO₃⁻]_{inicial}: 12 mg.L⁻¹, [Cloraminas]_{inicial}: < 0,1 mg.L⁻¹, eletrodos: telas de Ti/RuO₂, vazão: 60 mL.min⁻¹, tempo: 60 min, 25 °C.

Tendo em vista a maior remoção de nitrogênio amoniacal com a adição de 0,5 g de NaCl, o teste foi repetido para a análise do comportamento de íons nitrito (NO₂⁻) e nitrato (NO₃⁻) ao decorrer do tempo, associando-os com a conversão de nitrogênio amoniacal, como pode ser observado na Figura 19.

As concentrações de NO₃⁻ e NO₂⁻ aumentaram conjuntamente com a conversão da amônia, como também observado no trabalho de Benekos *et al.* (2021). Os autores associaram a presença de nitrato e nitrito à oxidação do nitrogênio amoniacal. A possível formação desses compostos no seio da solução, está de acordo com as Equações (08) e (26). No intervalo de tempo de 12 a 36 min o nitrito permaneceu praticamente inalterado, enquanto o nitrato sofreu uma leve queda e posterior aumento até o final da eletrólise, enquanto a conversão de amônia permaneceu crescente. No trabalho desenvolvido por Kim *et al.* (2005), que realizaram uma eletrooxidação com solução de 0,5 mol.L⁻¹ de NaCl, foi alcançada uma remoção de amônia aproximada de 64%, inferior à obtida por este trabalho. Os autores em seus estudos observaram uma taxa de conversão de amônia a nitrito e nitrato de cerca de 0,7 % enquanto no presente trabalho foi de 18 %, confirmando a oxidação de amônia a outros compostos nitrogenados, como pode ser observado Figura 2.

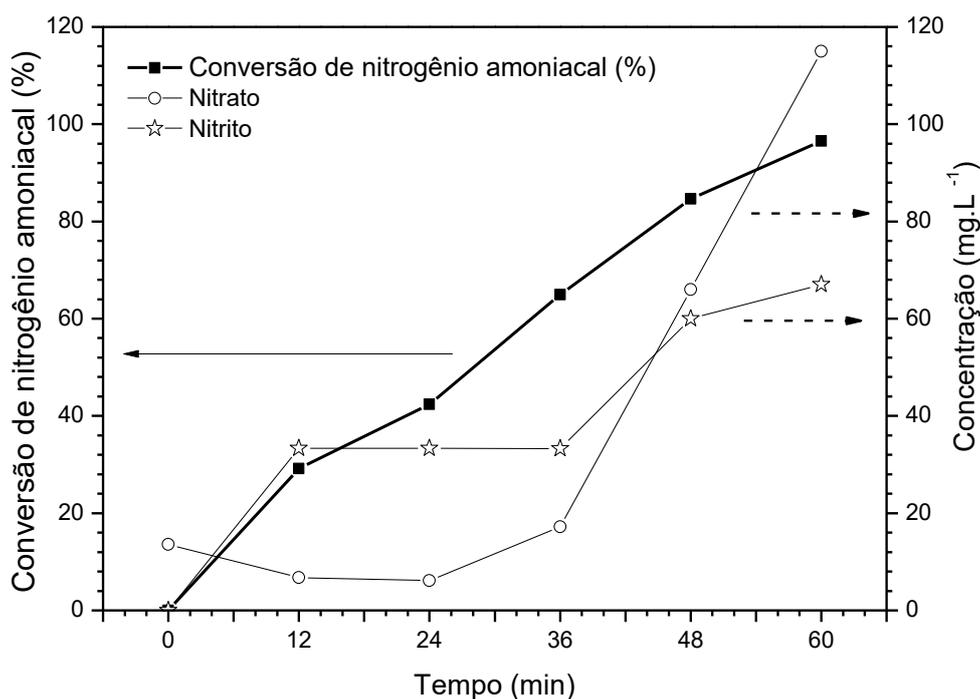
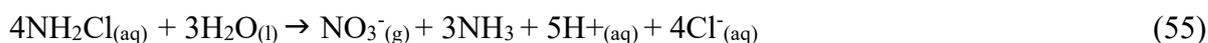


Figura 19– Variação da conversão de N-NH₃ e geração de NO₃⁻ e NO₂⁻ ao longo do tempo de eletrólise. Densidade de corrente: 20 mA.cm⁻², pH_{inicial}: 9,0, [N-NH₃]_{inicial}: 1.000 mg.L⁻¹, [Cl⁻]_{inicial}: 9.100 mg.L⁻¹ eletrodos: telas de Ti/RuO₂, vazão: 60 mL.min⁻¹, tempo: 48 min, 25 °C.

Além de averiguar as concentrações de nitrito e nitrato, do teste anterior, também foram analisadas as concentrações de cloro total e cloro livre, cujos resultados são apresentados na Figura 20. O comportamento do cloro livre e total indicaram que as concentrações de todas as espécies de cloro aumentaram conforme a amônia foi degradada.

Estes resultados são concordantes com os apresentados por Xiao *et al.* (2009) e Du *et al.* (2021) que descreveram a produção de cloro ativo na presença de amônia; também foi verificado que o aumento de cloro total, e consequentemente cloro livre, pode estar associado ao favorecimento da conversão de amônia. Ainda segundo os autores, a geração de Cl_{2(g)} promoveu um decréscimo na concentração de cloreto no decorrer do tempo. Contudo, a presença de cloraminas na amostra pode contribuir para maiores concentrações de cloro livre, como apresentado na Equação (55).



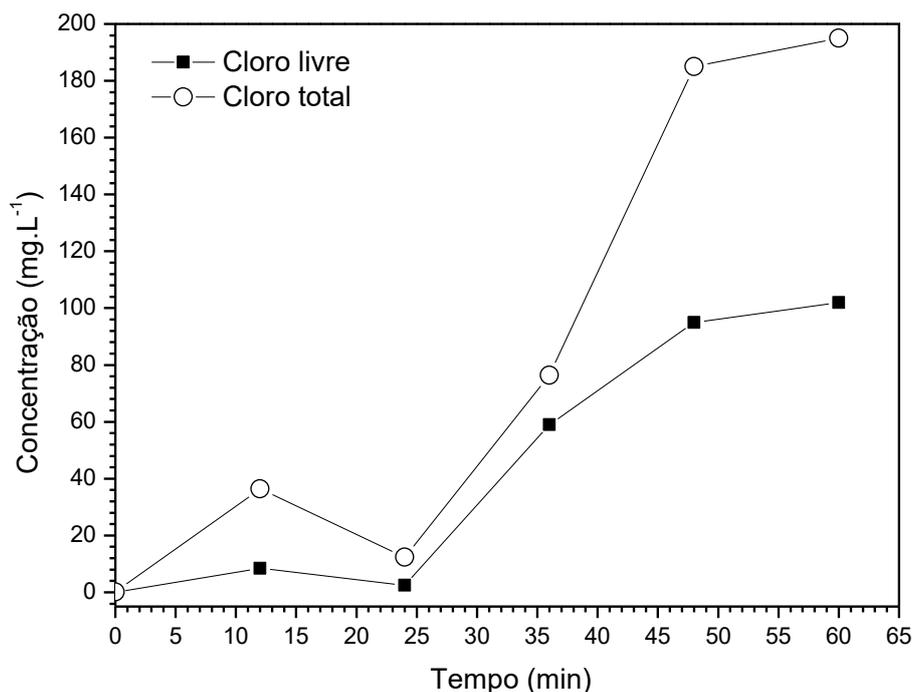


Figura 20 – Variação da conversão de N-NH₃ e das concentrações de cloreto, cloro livre e cloro total ao longo do tempo de eletrólise. Densidade de corrente: 20 mA.cm⁻², pH inicial: 9,0, concentração inicial de [N-NH₃]_{inicial}: 1.000 mg.L⁻¹; concentração inicial de Cl⁻: 9.100 mg.L⁻¹, eletrodos: telas de Ti/RuO₂, tempo: 48 min, 25 °C.

5.2.3 Influência da relação (NH₃/Cl⁻) para a remoção de N-NH₃

Como relatado anteriormente, a amostra do efluente de drenagem pode sofrer diluição por meio de quatro fatores principais: o primeiro devido a influência marítima no pátio do píer, o segundo pela lavagem do pátio, o terceiro devido a variabilidade pluviométrica e o quarto pelo volume de transporte de fertilizante ao decorrer do ano. Apresentado esse contexto, no presente estudo foram realizadas três diluições da amostra do efluente (1:1, 1:3, 1:6) com solução salina contendo 1 mol.L⁻¹ de NaCl. Os resultados desses experimentos estão apresentados na Figura 21.

Foi observado que a diluição de 1:6 levou a maior conversão de N-NH₃ tendo alcançado 98%. Em contrapartida, houve menor conversão de N-NH₃ na razão 1:1 tendo alcançado apenas 25%. Nos estudos desenvolvidos por Lahav, Asher e Gendel (2015) foram investigadas as relações de NH₃/Cl⁻ e concluíram que existe uma razão ideal entre esses compostos para a facilitar a eletroxidação. No caso deste efluente, a razão 1:6 apresentou-se como a mais eficiente. Dentre os estudos levantados foi observado que não houve uma concentração exata de íons cloreto para a conversão de nitrogênio amoniacal, e sim uma

razão específica que se enquadra-se a cada matriz de efluente (CABEZA *et al.*, 2007, URTIAGA, 2009, LI, LIU *et al.*, 2009, ANGLADA, URTIGA, ORTIZ, 2010, PÉREZ *et al.*, 2012

Em se tratando dos consumos energéticos específicos (CE) de cada diluição, em função do volume (CE_v) e massa (CE_m) na diluição de 1:1 o CE_v foi $26,8 \text{ kWh.m}^{-3}$ e o CE_m de $4,52 \text{ kWh.kg}^{-1}$. Na diluição de 1:3 encontrou-se um valor maior de CE_v de $36,48 \text{ kWh.m}^{-3}$ e um resultado menor de CE_m de $1,62 \text{ kWh.kg}^{-1}$. Por fim, na diluição de 1:6 alcançou-se um CE_v intermediário entre os outros testes de $33,60 \text{ kWh.m}^{-3}$, enquanto o CE_m alcançou o maior resultado com 94 kWh.kg^{-1} .

Ben-Asher, Lahav (2016) em condições experimentais similares e obtiveram um gasto energético de $22,77 \text{ kWh.kg}^{-1}$. N. Garcia-Segura *et al.* (2015) citam em seu trabalho que a faixa do consumo energético específico, por volume de efluente industrial tratado, situa-se entre 16 a 100 kWh.m^{-3} empregando anodos de BDD ou Ti/RuO₂. Sendo assim, os resultados obtidos no presente estudo estão dentro da faixa. É importante frisar que, apesar da diluição 1:6 apresentar um CE_m superior a todas as outras diluições, ela é a mais adequada, devido ao enquadramento nas concentrações máximas de poluentes estabelecidas pelas normas ambientais, conforme a Tabela 2.

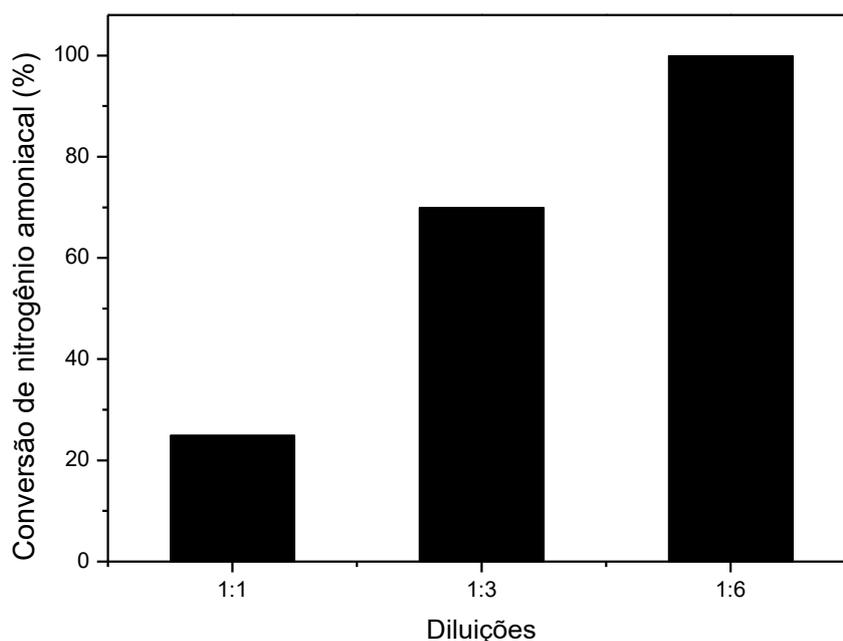


Figura 21 – Variação da oxidação da N-NH₃ com a diluição do efluente amoniacal em água salina. Diluição 1:1 = [N-NH₃]_{inicial}: 20.500 mg.L⁻¹; [Cl⁻]_{inicial}: 10.700 mg L⁻¹; Diluição 1:3 = [N-NH₃]_{inicial}: 10.250 mg.L⁻¹ N, [Cl⁻]_{inicial}: 12.900 mg L⁻¹; Diluição 1:6 = [N-NH₃]_{inicial}: 6.100 mg.L⁻¹ N; [Cl⁻]_{inicial}: 17.200 mg L⁻¹. Eletrodos: telas de Ti/RuO₂, vazão: 60 mL.min⁻¹, densidade de corrente: 40 mA.cm⁻², pH inicial: 9,0, tempo: 8,0 horas, 25 °C.

5.2.4 Planejamento experimental das variáveis que influenciam na conversão de N-NH₄⁺.

Foi realizado um planejamento experimental para investigar a influência da concentração de íons cloreto e a densidade de corrente aplicada no teste eletroquímico. Métodos estatísticos foram aplicados para avaliar os parâmetros mais eficientes no processo de conversão de N-NH₃ e remoção de matéria orgânica. Nas Figuras 27A e B estão os gráficos de Pareto com os resultados obtidos através do *software Mini Tab 9.0*. Os resultados acima da linha destacada no gráfico referem-se à variável que possui maior significância no processo. Neste planejamento foi perceptível um efeito positivo da densidade de corrente na conversão de nitrogênio amoniacal, como também observado por Chen, Shi e Lu (2007).

Na Figura 27B a densidade de corrente apresentou um efeito significativo na conversão de matéria orgânica, isso pode estar associado ao fato de a conversão da matéria orgânica ser realizada na superfície do eletrodo, ou seja, por meio da oxidação direta. Estudos realizados por Santos, Afonso e Dutra (2011) sugerem que a matéria orgânica (R) pode ser degradada completamente para dióxido de carbono (CO₂), por meio de hidroxilas

adsorvidas na superfície do eletrodo ($M_{Ox}(OH^*)_z$), como apresentado na Reação (56) ou de forma parcial, por óxidos ligados ao anodo (Reação 57).

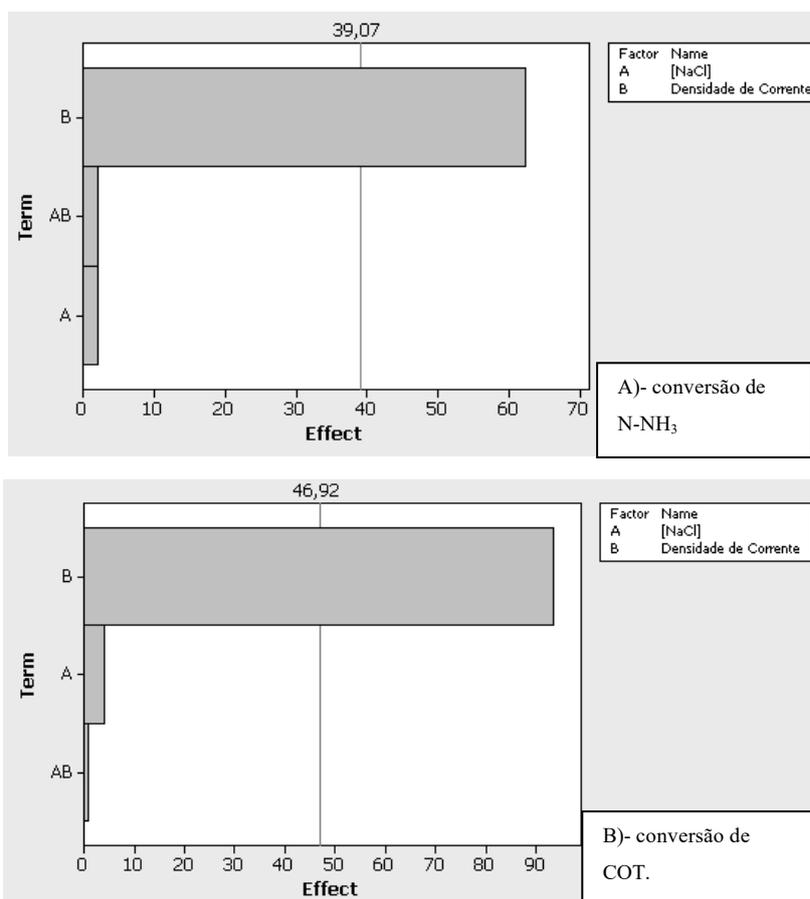


Figura 27– Gráficos de Pareto da conversão de nitrogênio amoniacal (A) e conversão de matéria orgânica (B) com alfa 0,05. Eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂, célula em batelada, densidade de corrente: 32-98 mA.cm⁻², tempo: 240 min, [NH₃]_{inicial}: 5.485 mg.L⁻¹ N, [NaCl]_{inicial}: 48000-58000 mg.L⁻¹, pH_{inicial}: 9,0, 25 °C.

5.2.5 Conversão de N-NH₃ com diferentes materiais catódicos

Vanlangendonck (2005), Cabeza *et al.* (2007), Deng e Englehardt (2007), Li e Liu (2009) e Garcia-Segura (2015) utilizaram catodos de aço inoxidável por ser um material de menor custo quando comparado ao Ti/RuO₂ e BDD. Contudo, nenhum destes pesquisadores descrevem a influência do material catódico na eletroxidação do N-NH₃. No presente estudo foi empregado efluente bruto, reator de batelada com reciclo, e alternância ente os materiais catódicos. No primeiro experimento foi utilizado anodo de

Ti/RuO₂ e catodo de Ti/RuO₂. No segundo teste foi utilizado anodo de Ti/RuO₂ e catodo de aço inoxidável. Os resultados desses ensaios são apresentados na Figura 28.

Pode ser observado que a melhor eficiência para conversão de NH₃ foi obtida com catodo de Ti/RuO₂ que levou a 35% após 250 min de eletrólise. Neste mesmo período, a conversão do N-NH₃ utilizando catodo de aço inoxidável foi apenas 12%. Esta diferença pode ser explicada pelo aparecimento de depósito na superfície do catodo de aço inoxidável, indicando bloqueio das reações catódicas e/ou possível corrosão em solução salina. O consumo energético específico empregando catodo de Ti/RuO₂ foi 0,72 kWh.kg⁻¹, bem inferior aos 3,68 kWh.kg⁻¹ consumidos utilizando o aço inoxidável.

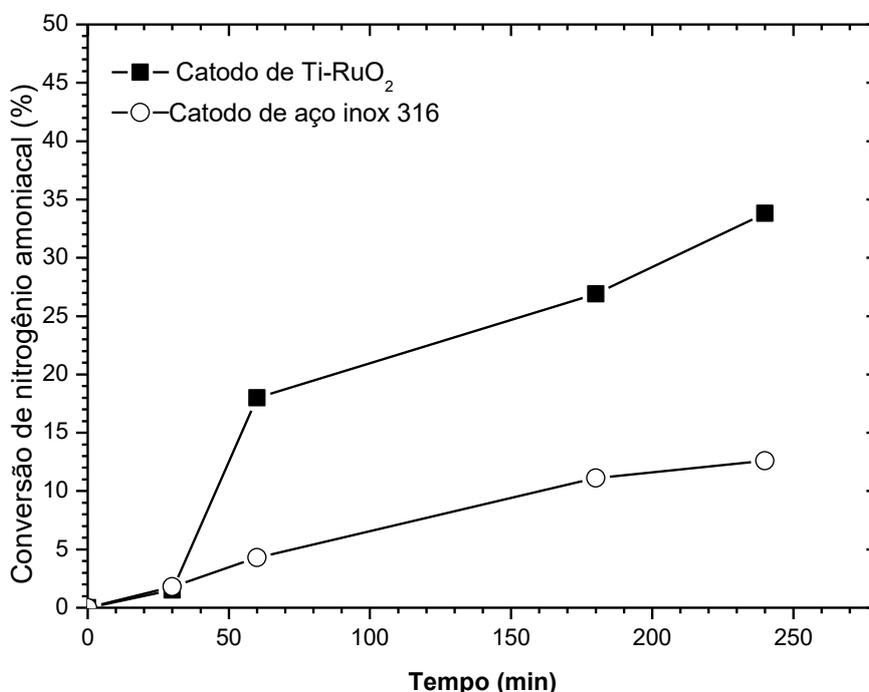


Figura 28: Comparação da influência de diferentes materiais de catodo na eficiência de conversão de N-NH₃ utilizando célula em batelada com reciclo. Densidade de corrente de 40 mA.cm⁻², vazão: 60 mL.min⁻¹, tempo: 240 min, [NH₃]_{inicial}: 41.118 mg.L⁻¹ N [Cl⁻]_{inicial}: 8.600 mg.L⁻¹, pH inicial: 9,0, 25 °C.
Fonte: próprio autor

Ao longo do experimento com catodo de Ti/RuO₂ foi monitorado o pH e observou-se que durante a redução da concentração do N-NH₃ o pH passou da faixa básica para a ácida, conforme é mostrado na Figura 29. Esse comportamento pode estar associado à conversão indireta da amônia, ou seja, no seio da solução, por meio de agentes oxidantes, além da geração de íon hidrogênio de acordo com a Equação (58). Juntamente com a diminuição da conversão de N-NH₃, o valor do pH aumentou de 2,5 para 8,0 a partir 6h de eletrólise.

Isso pode estar associado à possível conversão do N-NH₃ a outros compostos nitrogenados, principalmente o NO₂⁻. Esses compostos nitrogenados ao serem reduzidos no catodo podem formar N_{2(g)} e liberar OH⁻ tornando o meio básico, como pode ser observado na Equação (59).

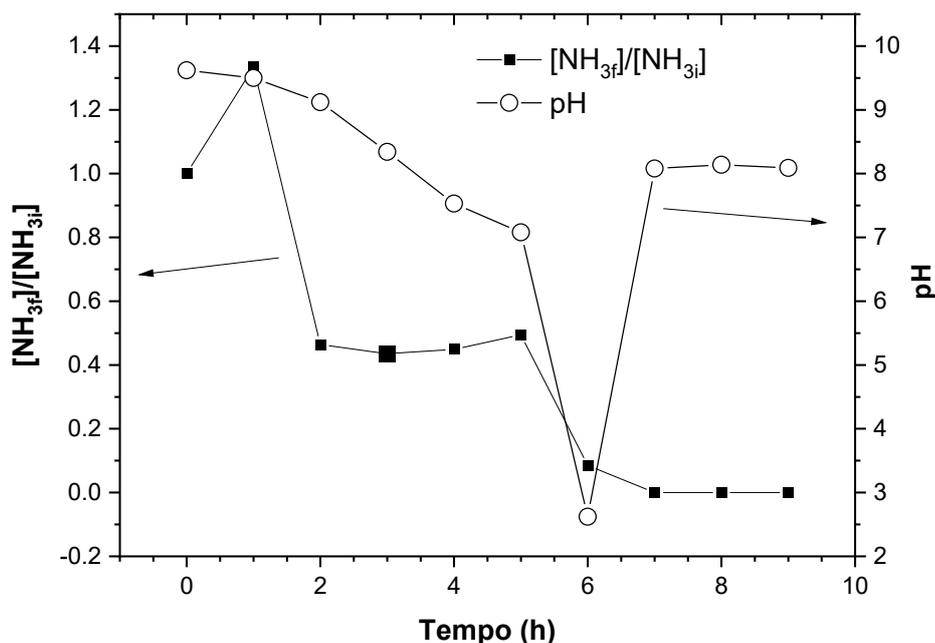
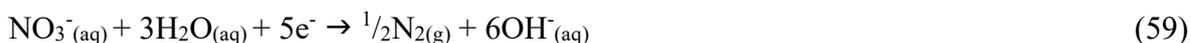
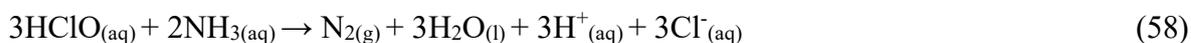
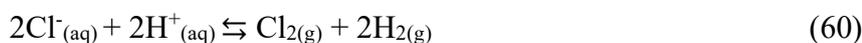


Figura 29 - Variação da concentração adimensional de N-NH₃ e do pH em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂ e utilizando célula em batelada com reciclo. Densidade de corrente: 40 mA.cm⁻², vazão: 60 mL.min⁻¹, tempo: 8,0 horas, [NH₃]_{inicial}: 6.100 mg.L⁻¹ N [Cl⁻]_{inicial}: 22.500 mg.L⁻¹, pH inicial: 9, 25 °C. Fonte: próprio autor.

A variação das concentrações de cloro total e de cloro livre durante a conversão de N-NH₃ empregando eletrodos de Ti/RuO₂ é apresentada na Figura 30. Verificou-se que após 6 h de eletrólise o cloro livre aumenta exponencialmente. Este comportamento pode estar associado à conversão de tricloraminas (NCl_{3(aq)}) em dicloramina (NHCl_{2(aq)}) e ácido hipocloroso (HClO_(aq)), como será mostrado na Equação (33). O cloreto e o cloro total em 8h de teste alcançam as maiores concentrações, com 3500 mg.L⁻¹ e 2500 mg.L⁻¹ respectivamente. Porém ambos sofrem redução em suas concentrações após 8h indicando que estão sendo oxidados a cloro gasoso, como é apresentado na Equação (60).



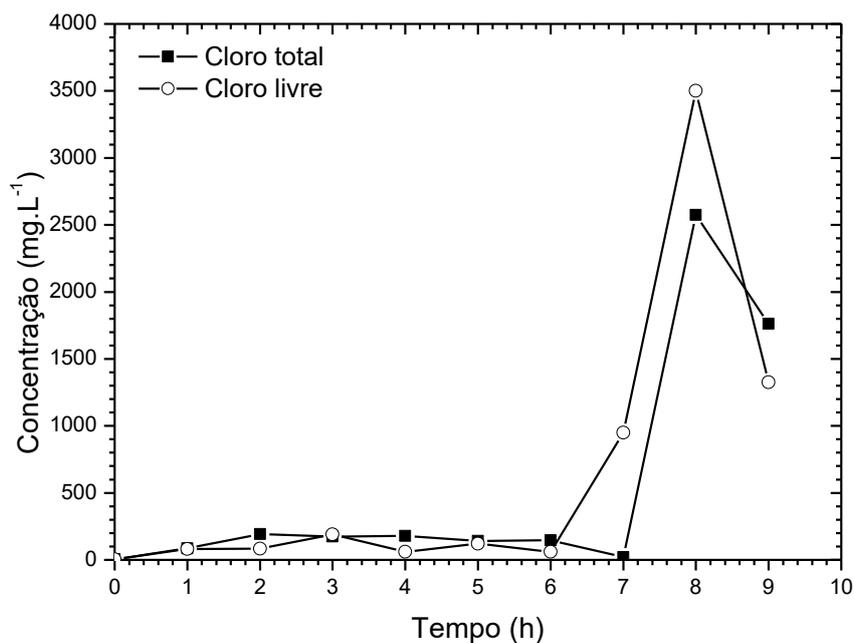


Figura 30 - Variação da concentração de cloreto e cloro livre (ácido hipocloroso + ácido hipoclorito) na conversão de N-NH₃ em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂ em célula em batelada com reciclo. Densidade de corrente: 40 mA.cm⁻², vazão: 60 mL.min⁻¹, tempo: 8h, [NH₃]_{inicial}: 6.100 mg.L⁻¹N, [Cl⁻]_{inicial}: 22.500 mg.L⁻¹, pH inicial: 9, 25 °C. Fonte: próprio autor

Ao empregar eletrodos de Ti/RuO₂ no reator em batelada sem reciclo (Figura 31) foi possível observar a variação da concentração adimensional de N-NH₃ e a variação da concentração de nitrato em função do tempo de eletrólise. Neste teste ocorreu a conversão quase que total da amônia após 6h de eletrólise. A concentração de nitrato foi 7 vezes superior a concentração do início do processo, indicando que a amônia não sofre apenas a conversão a gás nitrogênio, mas também à nitrato, de acordo com a Equação (61). A redução da concentração do nitrato na última hora de eletrólise pode estar associada à sua redução no catodo para nitrito, como indicado anteriormente na Equação (12), ou de nitrato a gás nitrogênio (Equação 59).



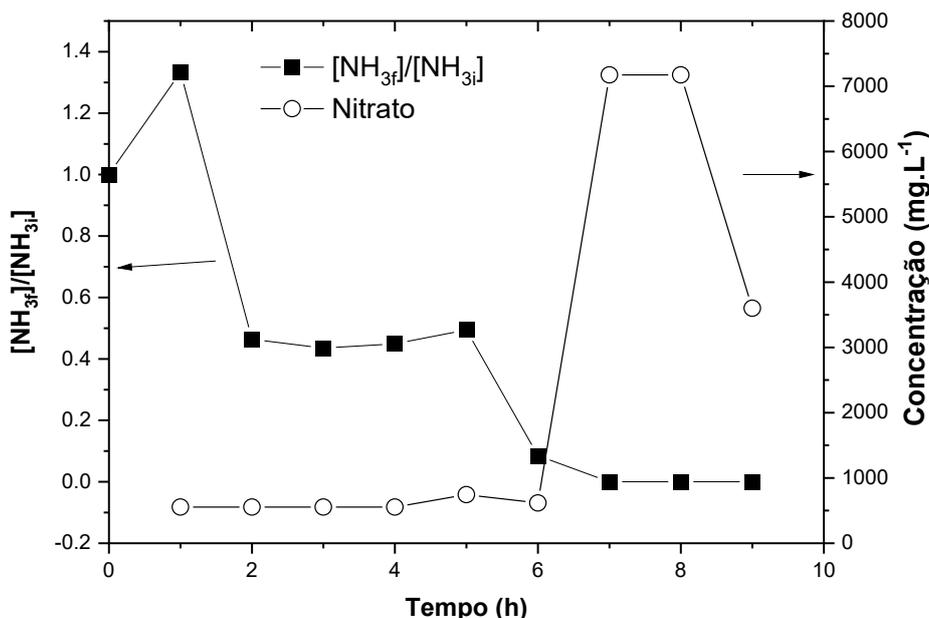


Figura 31 - Variação da concentração adimensional de N-NH₃ e variação da concentração de nitrato em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂ e usando reator em batelada e sem reciclo. Densidade de corrente: 40 mA.cm⁻², vazão: 60 mL.min⁻¹, tempo: 8h, [NH₃]_{inicial}: 6.100 mg.L⁻¹ N, [Cl⁻]_{inicial}: 22.500 mg.L⁻¹, pH inicial: 9, 25 °C. Fonte: próprio autor.

5.2.6 Influência da razão de amônia e íon cloreto (NH₃/Cl⁻) e do pré-tratamento com carvão ativado na conversão de nitrogênio amoniacal

Foram realizados dois grupos de testes eletroquímicos. O primeiro se tratou de um pré-tratamento da amostra com carvão ativado e o segundo ocorreu sem o pré-tratamento. Em cada grupo houve uma variação da razão de amônia e íon cloreto (NH₃/Cl⁻) em soluções de 48.500 mg.L⁻¹ e 58.500 mg.L⁻¹ de NaCl. Durante os testes eletroquímicos foram avaliados os comportamentos de alguns parâmetros, tais como pH, nitrato, COT, condutividade e a conversão do nitrogênio amoniacal.

Na Figura 32 observa-se que nos testes com e sem carvão ativado foram obtidas remoções de nitrogênio amoniacal acima de 70% durante 8h de eletrólise. A Figura 32A apresenta a conversão de nitrogênio amoniacal sem carvão ativado em duas razões de NH₃/Cl⁻. Em ambos os testes houve uma remoção de amônia mais acentuada de 7h a 8h. Na razão de NH₃/Cl⁻ com 0,75 a conversão foi superior, alcançando uma remoção acima de 90%. Isso pode estar atrelado à menor oxidação de íon cloreto a gás cloro, o que pode levar ao maior consumo de energia para a oxidação da amônia a nitrogênio gasoso (BRIGIDO *et al.*, 2022).

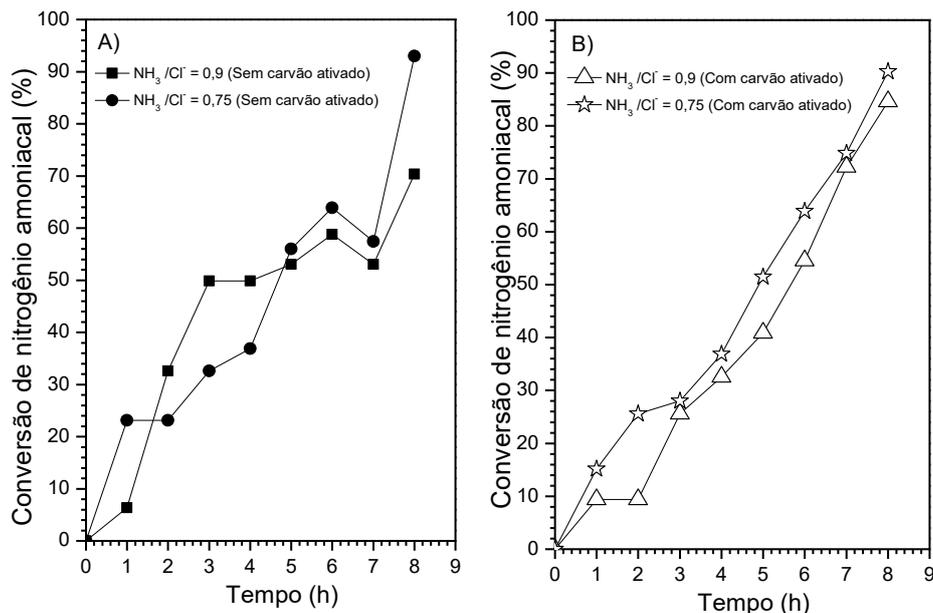


Figura 32– Influência do pré-tratamento com carvão ativado na variação da conversão de N-NH₃ em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂, célula em batelada, densidade de corrente: 35 mA.cm⁻²; tempo: 8h, [NH₃]_{inicial}: 5.485 mg.L⁻¹ N, [NaCl]_{inicial}: 48000-58000 mg.L⁻¹, pH_{inicial}: 9,0, 25°C. A) amostra bruta e B) amostra bruta com pré-tratamento em carvão ativado. Fonte: próprio autor.

As amostras no início do processo continham 0,37 mg.L⁻¹ de cloraminas e 87,5 mg.L⁻¹ de fósforo total. No experimento sem carvão ativado, com razão de 0,9 NH₃/Cl⁻, foi alcançada uma concentração de 0,91 mg.L⁻¹ de cloraminas e 0,78 mg.L⁻¹ de fósforo total. As cloraminas aumentaram possivelmente pela presença de cloreto no seio da solução que reagiu com o nitrogênio amoniacal. Na eletroxidação sem carvão ativado e com razão de 0,75 NH₃/Cl⁻ obteve-se uma concentração de cloraminas inferior a 0,1 mg.L⁻¹ e fósforo total de 0,07 mg.L⁻¹. Ou seja, na razão 0,75 de NH₃/Cl⁻ houve menor formação de cloraminas e maior remoção de fósforo total, todavia a conversão de NH₃ não foi tão eficiente. Esse comportamento indica que há uma relação direta entre concentração de íons cloreto e remoção de nitrogênio amoniacal, como também observado por Kim *et al.* (2005), Cabeza *et al.* (2007) e Cândido, Gomes e Jambo (2013). Contudo quanto maior a concentração de Cl⁻ maior é a formação de cloraminas no final do processo. Apesar da concentração de cloraminas ter aumentado no primeiro teste realizado com razão de 0,9 NH₃/Cl⁻, não houve elevação acima dos limites estabelecidos na legislação brasileira (4 mg.L⁻¹) regida pela Portaria n° 888 de 2021 (BRASIL, 2021).

A Figura 32B mostra a conversão de nitrogênio amoniacal nas razões de 0,9 e 0,75 de NH₃/Cl⁻ com o pré-tratamento da amostra em carvão ativado. Diferentemente da

Figura 32A, a remoção de N-NH₃ teve um aumento ao decorrer do tempo. Esse resultado pode ser associado à remoção de espécies contidas no efluente pela adsorção no carvão ativado. O pré-tratamento possibilitou a menor competição pela superfície do eletrodo entre a amônia e outros compostos, principalmente matéria orgânica (HAN *et al.* 2020). Outro ponto relevante é a maior conversão da amônia em uma menor razão de nitrogênio amoniacal e íons cloreto, ou seja, o excesso de íons cloreto, além de um determinado limite na solução podem impedir uma maior eficiência no processo, como observado por Deng e Englehardt (2007).

Após a eletrólise a amostra com a menor razão NH₃/Cl⁻ (0,75) ficou com 0,11 mg.L⁻¹ de cloraminas e 0,07 mg.L⁻¹ de fósforo total. Em relação às cloraminas encontradas sem o pré-tratamento com carvão ativado, apresentou-se inferior, contudo, a remoção de fósforo total foi aproximadamente a mesma. Na amostra de 0,75 de NH₃/Cl⁻ foi alcançada uma concentração inferior a 0,1 mg.L⁻¹ de cloraminas e 92,24 mg.L⁻¹ de fósforo total, indicando uma adsorção de fósforo no carvão ativado. Na menor razão de NH₃/Cl⁻ houve menor formação de cloraminas e menor remoção de fósforo total, contudo a conversão de NH₃ em ambas as razões de NH₃/Cl⁻ foram eficientes (BRIGIDO *et al.*, 2022).

A concentração de nitrato (NO₃⁻) no decorrer do tratamento eletroquímico aumentou em todos os testes. Na Figura 33 são mostrados os dois grupos de experimentos, onde se destaca no teste com carvão ativado e razão 0,9 de NH₃/Cl⁻, o aumento da concentração de nitrato em 5 h da eletrólise. Posteriormente neste teste, houve uma redução da concentração de nitrato em 7h e uma elevação de 68 a 79 mg.L⁻¹ após 8h de eletrólise. Kim *et al.* (2005) associaram o aumento da concentração de nitrato à oxidação da amônia a nitrato. Cândido *et al.* (2010) relacionaram a menor concentração de nitrato durante a eletrólise devido redução catódica do nitrato a nitrogênio gasoso, como também pode ser observado na Equação (59).

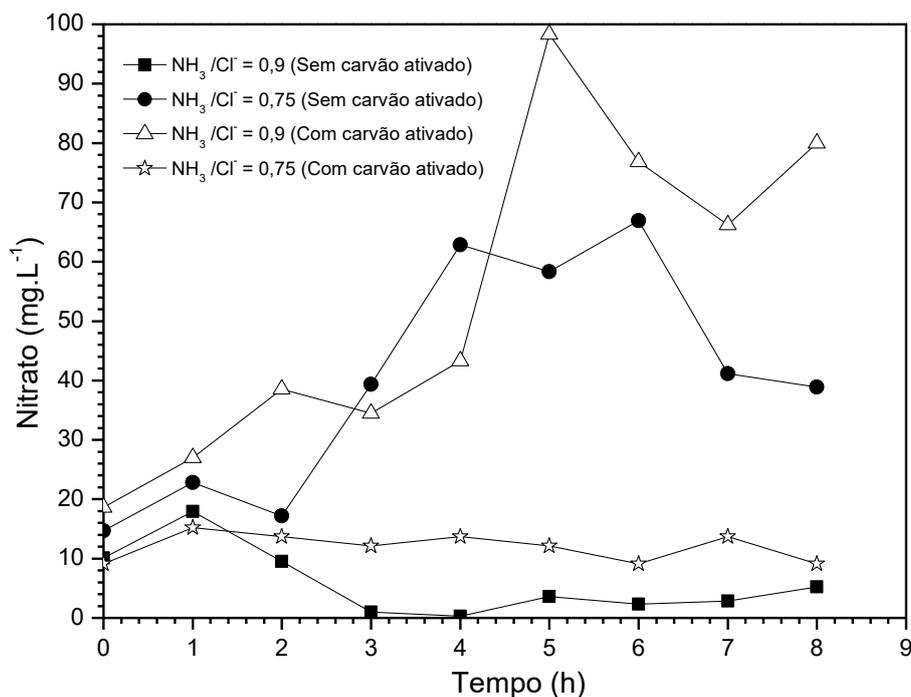


Figura 33– Variação da concentração de nitrato em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂, célula em batelada, densidade de corrente: 35 mA.cm⁻², tempo: 8h, [NH₃]_{inicial}: 5.485 mg.L⁻¹ N, [NaCl]_{inicial}: 48000-58000 mg.L⁻¹, pH_{inicial}: 9,0, 25°C. Fonte: próprio autor.

Durante os testes eletroquímicos foi avaliado o comportamento da matéria orgânica (COT), como apresentado na Figura 34. Ao final de todos os grupos de testes, a matéria orgânica decaiu até uma concentração próxima a 20 mg.L⁻¹, o que demonstra que o método de eletroxidação é eficiente para a remoção de COT, tornando mais difícil a formação de organoclorados no seio da solução. Este comportamento também foi verificado por Cândido *et al.* (2010) e Barrios *et al.* (2015). Além disso, no início do teste pode ser verificado que a matéria orgânica foi removida durante o pré-tratamento da amostra com o carvão ativado, com uma redução na sua concentração inicial de aproximadamente 100 mg.L⁻¹.

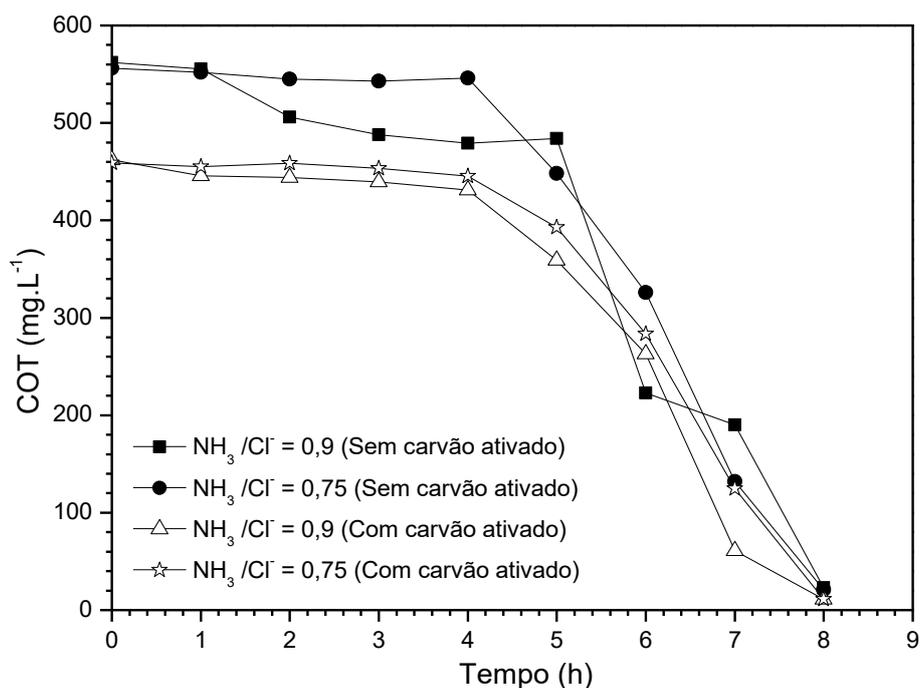


Figura 34 – Variação da concentração de COT em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂, célula em batelada, densidade de corrente: 35 mA.cm⁻²; tempo: 8h, [NH₃]_{inicial}: 5.485 mg.L⁻¹ N, [NaCl]_{inicial}: 48000-58000 mg.L⁻¹, pH inicial: 9,0, 25°C. Fonte: próprio autor.

A variação do pH durante todos os testes eletroquímicos são apresentados na Figura 35. A queda no valor do pH pode estar associada à liberação de íons H⁺ durante o processo de conversão do nitrogênio amoniacal, igualmente observado por Cabeza *et al.* (2007) e Lahav, Asher e Gendel (2015) e Bengisu *et al.* 2021.

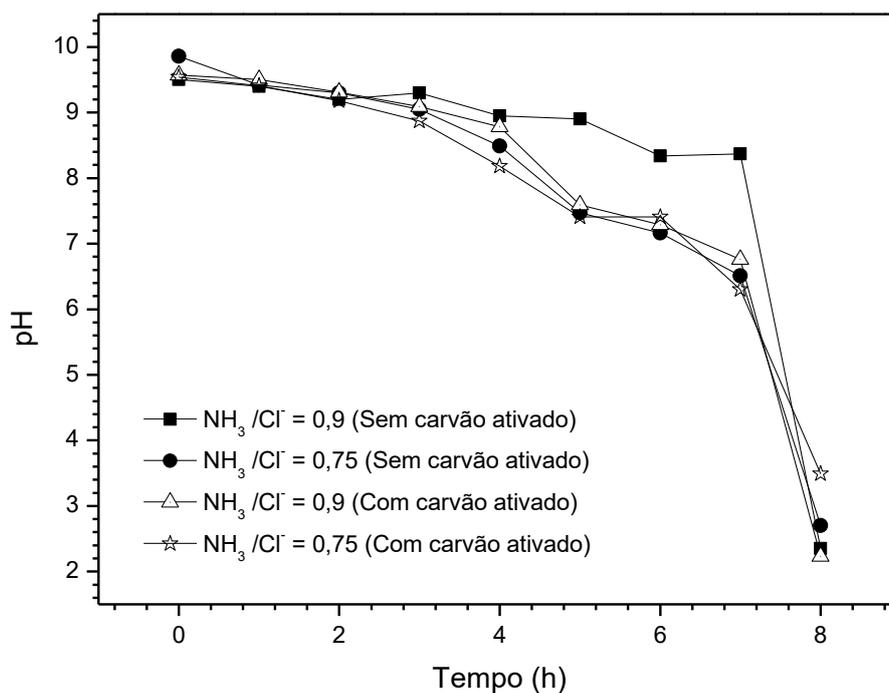


Figura 35 – Variação do pH em função do tempo de eletrólise empregando eletrodos de Ti/RuO₂, célula em batelada, densidade de corrente: 35 mA.cm⁻²; tempo: 8h, [NH₃]_{inicial}: 5.485 mg.L⁻¹ N, [NaCl]_{inicial}: 48000-58000 mg.L⁻¹, pH_{inicial}: 9,0, 25°C. Fonte: próprio autor.

5.3 Teste de tempo de vida acelerado (TVA) do eletrodo de Ti/RuO₂.

A Figura 36 mostra a variação do potencial anódico em função do tempo de eletrólise de uma solução 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄. Quando houve a diferença de 5 V entre o potencial inicial e final encerrou-se o teste eletrolítico. O tempo de vida acelerado do anodo de Ti/RuO₂ foi de 65 horas. Esse baixo valor de tempo de eletrólise pode ser explicado pelo mecanismo de formação de RuO₂ não ser estável em meio ácido, o que promoveu a desativação do anodo no período de 65h.

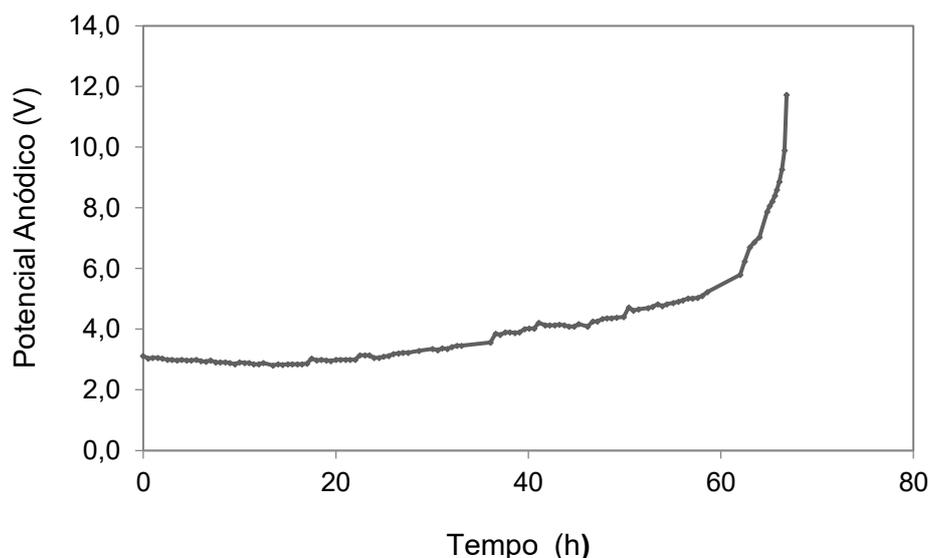


Figura 36 - Variação do potencial anódico (vs. Ag/AgCl, sat) em função do tempo de eletrólise. Eletrodos de Ti/RuO₂, densidade de corrente 10.000 mA.cm⁻², pH 0, 35°C. Fonte: próprio autor.

A redução do teor de rutênio (Ru) no revestimento do anodo após o ensaio de tempo de vida acelerado, como apresentado na Tabela 7, indica que ocorreu desgaste do revestimento do anodo de Ti/RuO₂. Contudo, as imagens de micrografias eletrônicas de varredura, antes e após o teste de conversão acelerada (Figura 37) não indicam a presença de danos visíveis na superfície do anodo.

Tabela 7 – Análises por EDS antes e após o ensaio de tempo de vida acelerado.

Elemento (%)	Antes do Ensaio	Após o Ensaio
O	30,5	31,9
Ti	39,9	34,1
Ru	16,9	12,9

Fonte: Próprio autor

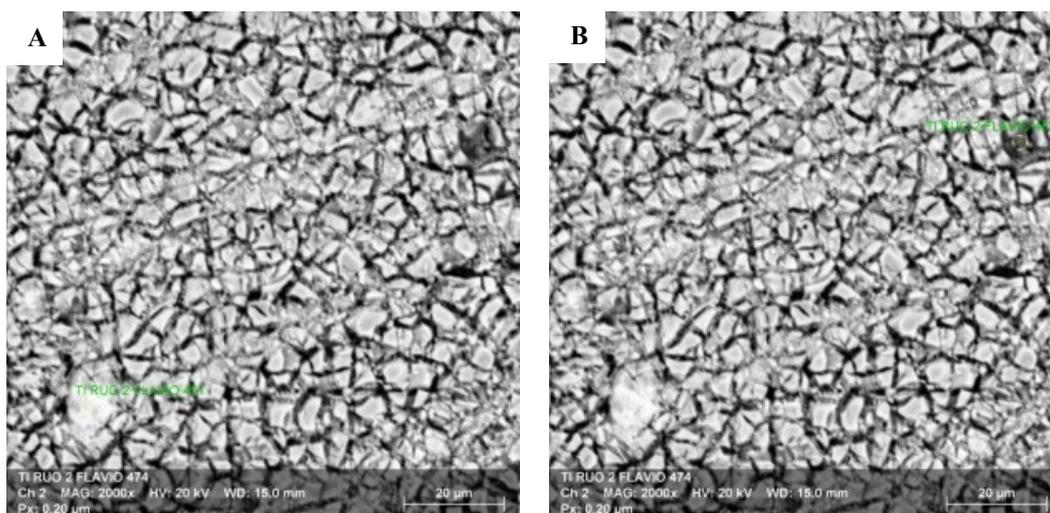


Figura 37– Micrografias eletrônicas de varredura dos anodos de Ti/RuO₂ antes (A) e após (B) teste de tempo de vida acelerado em solução 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Fonte: Próprio autor.

Foram realizados ensaios de tempo de vida acelerado empregando solução 1,0 mol L⁻¹ de NaCl em pH inicial 9,0 e com o efluente amoniacal diluído em solução 1,0 mol L⁻¹ de NaCl, ambos com densidades de corrente de 10.000 mA cm⁻². Nos dois ensaios após 285 e 304 horas de eletrólise, respectivamente, não foram observadas acréscimos de 5 V no potencial anódico em relação ao potencial inicial. Neste caso, não tendo sido evidenciado a desativação do anodo. Cabe salientar, que o maior tempo de vida acelerada em meio de NaCl, quando comparado ao meio sulfúrico, também foi observado por Hoseinieh e Ashrafizadeh (2010).

A Figura 38 mostra a variação do potencial anódico com o tempo de eletroxidação de N-NH₃. Quando houve completa oxidação do N-NH₃ na eletrólise uma nova amostra do efluente era adicionada. Este procedimento pode ter ocasionado a oscilação no potencial anódico. Esse procedimento foi realizado para simular os testes eletroquímicos que serão realizados na chegada de novas amostras do efluente aos tanques de armazenamento do píer do porto de Tubarão. Não foi observada nenhuma variação superior a 5 V em relação ao potencial anódico inicial, nem mesmo variações abruptas no valor do potencial medido, portanto a desativação do anodo não foi evidenciada.

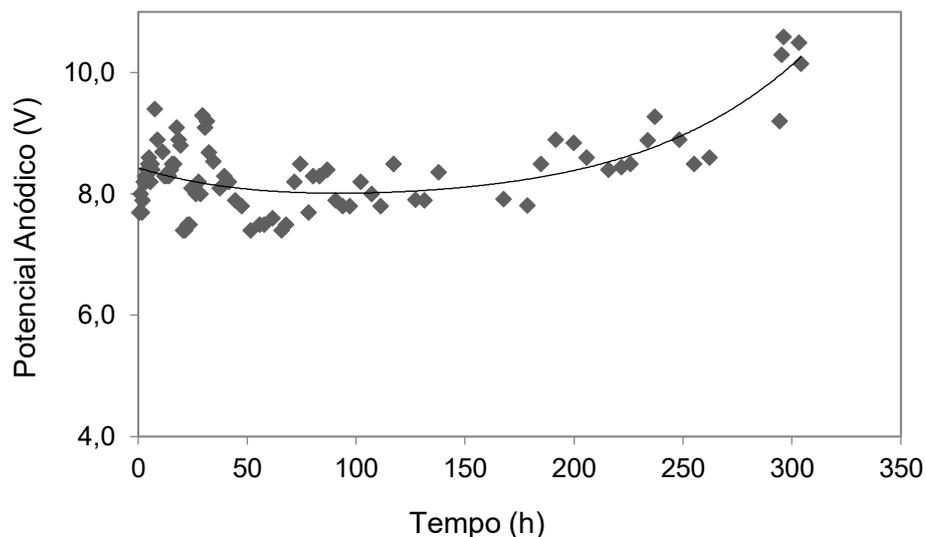


Figura 38 – Variação do potencial anódico (*vs.* Ag/AgCl, *sat*) em função do tempo empregando efluente amoniacal diluído a 15% em solução 1,0 mol.L⁻¹ de NaCl. Fonte: Próprio autor

Na Figura 39A pode ser vista a micrografia eletrônica de varredura do anodo antes dos ensaios. Na figura 39B é apresentada a micrografia após o ensaio com solução de NaCl 1,0 mol.L⁻¹ em meio alcalino. Na figura 39C é apresentada a micrografia após o ensaio com efluente amoniacal diluído em solução 1,0 mol.L⁻¹ de NaCl. Em ambas as Figuras 39B e 39C podem ser vistos sulcos na superfície do eletrodo, que podem indicar uma erosão causada pelas bolhas de oxigênio e cloro formadas no processo de eletroxidação.

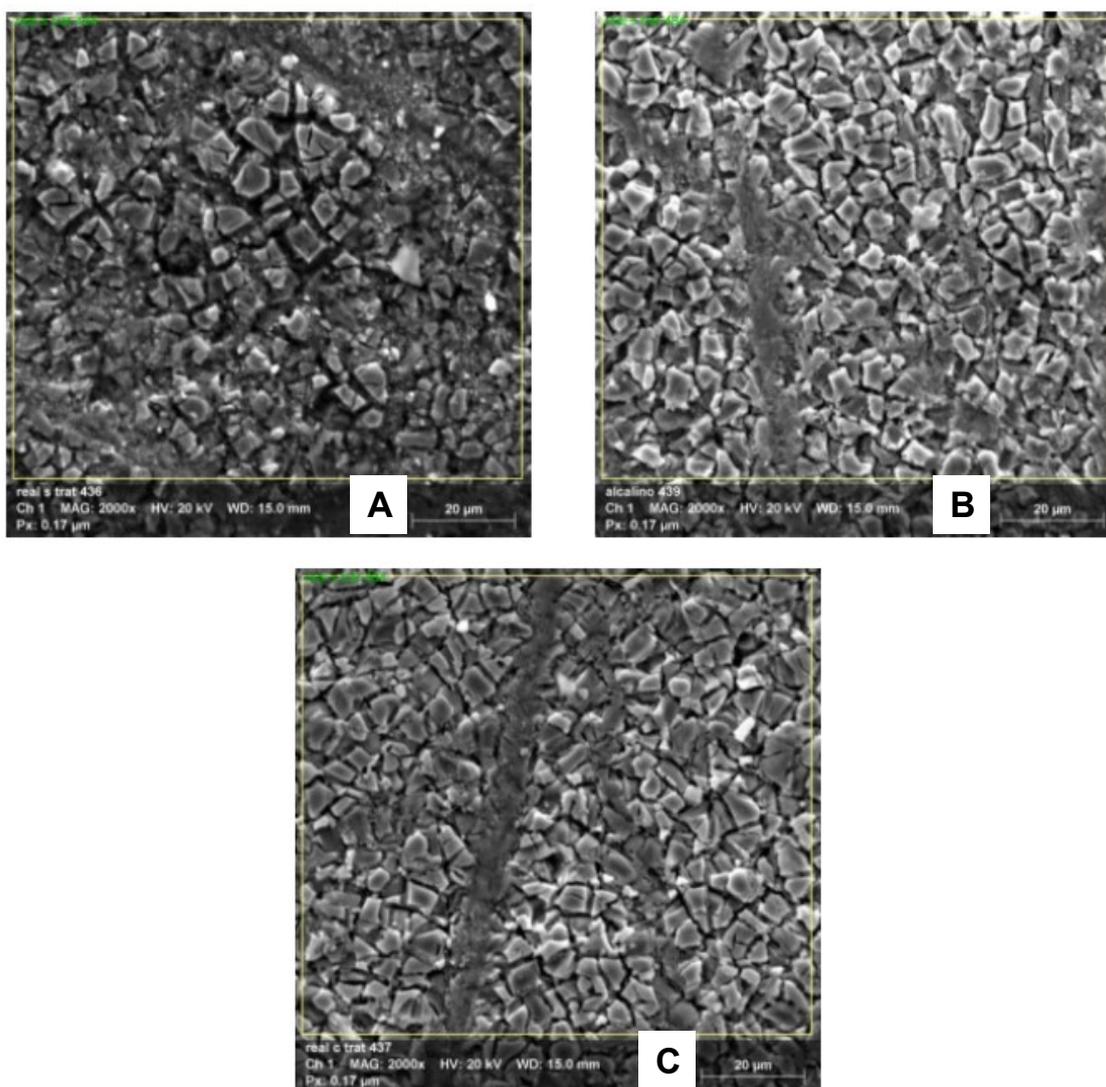


Figura 39 – Micrografias eletrônicas de varredura dos anodos de Ti/RuO₂, antes do ensaio de tempo de vida acelerado (A), após o ensaio de TVA em solução 1,0 mol.L⁻¹ de NaCl (B) e após o ensaio de TVA em efluente amoniacal diluído em solução 1,0 mol.L⁻¹ de NaCl (C). Fonte: próprio autor.

As micrografias apresentadas na Figura 40 foram realizadas numa seção transversal do anodo antes (Figura 40A) e depois (Figura 40B) do teste com o efluente. Elas indicam perda da espessura do revestimento de RuO₂. Pode ser constatada a redução do teor de rutênio (Ru) no revestimento anódico na Tabela 8. Contudo, não ficou evidenciado a oxidação do substrato de titânio (Ti).

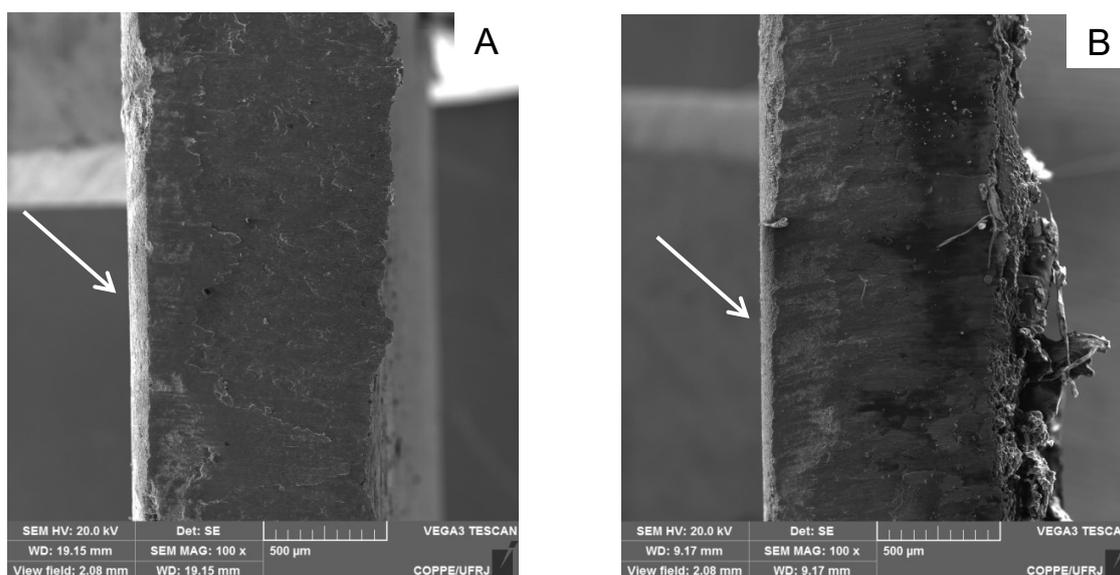


Figura 40 – Micrografias eletrônicas de varredura dos perfis dos anodos de Ti/RuO₂, antes do ensaio de tempo de vida acelerado (A), e após o ensaio de TVA em efluente amoniacal diluído em solução 1,0 mol.L⁻¹ de NaCl (B). Fonte: próprio autor.

Tabela 8 – Análise por EDS dos anodos de Ti/RuO₂ antes e após os testes de tempo de vida acelerado.

Anodos	Ti (%)	Ru (%)	O (%)
Antes do ensaio de TVA	39,23	16,74	33,56
Após ensaio de TVA (NaCl 1,0 mol.L ⁻¹)	43,22	14,91	37,49
Após ensaio de TVA (efluente diluído)	45,49	13,25	38,35

5.4 Comparação dos resultados experimentais no efluente e em solução de NH₄Cl.

5.4.1 Conversão de N-NH₃ na amostra e em solução de 1,0 mol.L⁻¹ NH₄Cl

Tendo em vista o resultado observado anteriormente, onde a melhor eficiência de conversão da amônia é com materiais anódicos e catódicos de Ti/RuO₂, foram realizados experimentos para comparar a conversão do N-NH₃ em solução de 1,0 mol.L⁻¹ NH₄Cl e amostra do efluente amoniacal, ambos diluídos a 1:6 com solução de 0,6 mol.L⁻¹ de NaCl, com reator eletrolítico em batelada com reciclo. Os resultados podem ser observados na Figura 41. Verificou-se que nas duas primeiras horas ocorre baixa conversão do N-NH₃ em ambos os casos (< 20%) devido ao fato da eletroxidação direta ser predominante, pois os agentes oxidantes ainda foram formados no seio da solução.

Após 3 horas na solução de cloreto de amônia (NH₄Cl) ocorreu um aumento da conversão de amônia seguida de uma estabilização na remoção entre 4 e 5 horas. Na amostra do

efluente a estabilização da conversão ocorreu entre 4 e 6 horas. Este fato pode ser atribuído pela presença de matéria orgânica na amostra que foi adsorvida na superfície do eletrodo conjuntamente com a amônia. Outro fato a ser considerado, é a ausência de membrana catiônica na célula eletroquímica, pois ela impede que o nitrato oxidado no anodo também seja reduzido para amônia na superfície catódica, como descrito anteriormente na semirreação da Equação (18), este comportamento também foi observado por Kim *et al.* (2005) e Cabeza *et al.* (2007).



A conversão de amônia mais elevada ocorreu quando foi utilizado a solução de cloreto de amônia. No teste com a amostra do efluente, a presença de matéria orgânica pode ter interferido na oxidação direta da amônia, visto que ambas ocorrem na superfície do eletrodo, o que reduz a eficiência do processo.

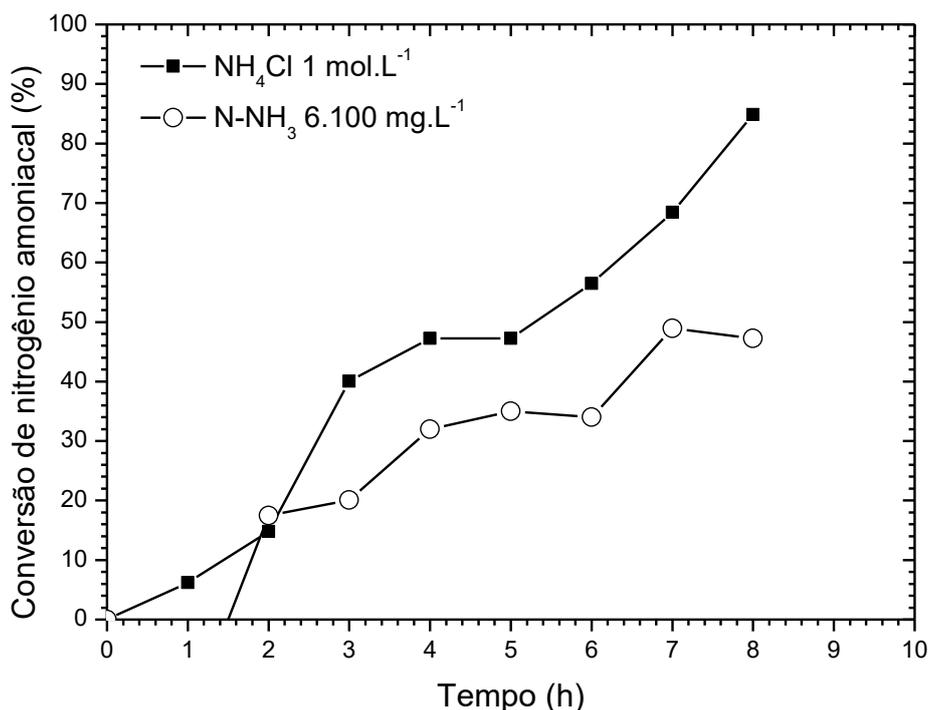


Figura 41 – Comparação da conversão de N-NH₃ em solução sintética de 1 mol. L⁻¹ de NH₄Cl e efluente diluído de 1:6. Ambos diluídos em solução salina [NH₃]_{inicial}: 6.100 mg.L⁻¹ N, [Cl⁻]_{inicial}: 22.500 mg.L⁻¹. Célula em batelada com agitação com reciclo, com eletrodos de Ti/RuO₂ e Ti/RuO₂ vazão: 60 mL.min⁻¹, densidade de corrente: 40 mA.cm⁻², pH inicial: 9,0, tempo: 8 h, vazão: 60 mL.min⁻¹, 25 °C. Fonte: próprio autor.

5.4.2 Comportamento do pH na conversão de nitrogênio- amoniacal.

Durante o processo de eletroxidação do N-NH₃ foi monitorado o pH tanto da solução de cloreto de amônia como da amostra do efluente diluído, como pode ser visto na Figura 42. O decaimento do pH na solução de 1 mol.L⁻¹ de NH₄Cl ocorreu exponencialmente na primeira hora do teste, atingido valores próximos a pH 2 no final da eletrólise. Resultados similares foram encontrados por Bengisu *et al.* 2021. Por outro lado, no efluente diluído essa queda foi menos expressiva, tendo sido atingido ao final do experimento valores de pH em torno de 8. A queda do pH está ligada ao aumento da concentração de H⁺ no seio da solução, como observado anteriormente nas Equações (20) - (22) e (24), devido a eletroxidação indireta do nitrogênio amoniacal (CHEN, SHI, LU, 2007, YAO *et al.* 2016; ZOU *et al.* 2017; YAO *et al.* 2019). Contudo a redução menos acentuada do pH na amostra pode ser atribuída a reações secundárias entre o íon hidrogênio e outros compostos presentes no efluente.

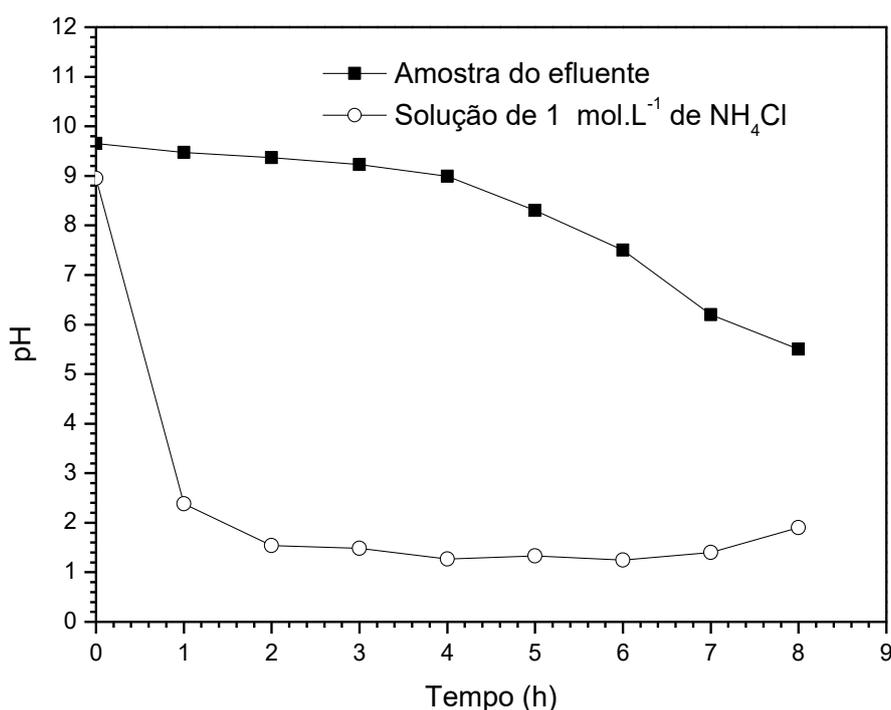


Figura 42 – Comportamento do pH nos testes eletroquímicos com amostra do efluente e solução de 1 mol.L⁻¹ NH₄Cl, ambos diluídos a 1:6 com solução salina de 1 mol.L⁻¹ de NaCl. Célula com reciclo, [NH₃]_{inicial}: 6.100 mg.L⁻¹ N, [Cl⁻]_{inicial}: 22.500 mg.L⁻¹, pH inicial: 9,0, densidade de corrente: 40 mA.cm⁻², tempo: 8 h, vazão: 60 mL.min⁻¹, 25 °C. Fonte: próprio autor.

6. CONCLUSÕES

O tratamento por eletroxidação do efluente de fertilizantes apresentou-se eficaz para a remoção do poluente de amônia, que apesar de concentrações iniciais elevadas alcançou os limites indicados pelo CONAMA. Foi observado que a elevação da densidade de corrente e o aumento da concentração de cloreto favoreceram a eletroxidação do N-NH₃. Testes eletroquímicos com maior tempo de residência possibilitaram remoções mais significativas de nitrogênio amoniacal.

Os testes de eletroxidação realizados em reatores eletroquímicos, com eletrodos de Ti/RuO₂ e efluente diluído a 1:6 em solução salina, reduziram a concentração de N-NH₃ a um valor inferior a 20 mg.L⁻¹, o que torna o efluente compatível com os padrões de descarte segundo a resolução n° 430 do CONAMA. Nos ensaios realizados com adição de NaCl houve completa remoção da amônia, contudo, paralelamente, houve formação de cloraminas.

Os valores de consumo energético específicos encontrados estão dentro de valores compatíveis aos obtidos por outros autores. Nos testes eletroquímicos com variação do material catódico houve melhor desempenho do Ti/RuO₂, tanto na remoção de nitrogênio amoniacal quanto no menor consumo energético. Os ensaios para análise do comportamento do pH apresentaram uma redução para a faixa ácida. Na solução de cloreto de amônia o pH final foi de 2. Na amostra do efluente o pH final chegou a 6, se enquadrando dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos ambientais vigentes.

Os testes de tempo de vida acelerado demonstraram que a resistência do anodo de Ti/RuO₂ foi quatro vezes mais elevada em solução 1,0 mol.L⁻¹ NaCl do que em solução 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄.

A maior eficiência de conversão da solução sintética em relação ao efluente bruto diluído sugere que a adoção de processos para remover quantidades expressivas da matéria orgânica, como a adsorção em carvão ativado, pode vir a ser uma alternativa promissora. O pré-tratamento com carvão ativado apresentou-se eficiente para a remoção de matéria orgânica antes do teste de eletrólise.

7. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTUROS

- Analisar a eficiência de remoção do nitrogênio amoniacal com eletrodos em chapa e grade;
- Investigar a formação de $N_{2(g)}$ e $Cl_{2(g)}$ durante o processo de remoção do nitrogênio amoniacal;
- Analisar a eficiência da conversão de nitrogênio amoniacal com diferentes células eletroquímicas em batelada e em fluxo contínuo com eletrodos dispostos no fundo da cuba eletrolítica;
- Analisar a formação de organoclorados durante a conversão de nitrogênio amoniacal.

REFERÊNCIAS

- ADLI, N.M. *et al.*, 2018, "Review-ammonia oxidation electrocatalysis for hydrogen generation and fuel cells", *Journal of The Electrochemical Society*, v. 65, pp. 3130-3147.
- AFSHAR, R.K. *et al.*, 2018, "Agronomic effects of urease and nitrification inhibitors on ammonia volatilization and nitrogen utilization in a dryland farming system: field and laboratory investigation", *Journal of Cleaner Production*, v. 172, pp. 4130-4139.
- AGOSTINHO, S.M.L. *et al.*, 2004, "O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo", *Química Nova*, v. 27, pp. 813-817.
- AKYOL, A. *et al.*, 2013, "A comparative study of electrocoagulation and electro-Fenton for treatment of wastewater from liquid organic fertilizer plant", *Separation and Purification Technology*, v. 112, pp. 11-19.
- ALVES, P.A., 2010, *Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na conversão de efluentes da indústria têxtil*. Msc, Dissertação, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- ANDRES JUNIOR, D.A., 2015, *Tratamento de águas residuais de indústrias de bebidas utilizando tratamento convencional e processos de separação com membrana*. Msc. Dissertação. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erichim, RS.
- ANGLADA, A. *et al.*, 2010, "Electrochemical oxidation of saline industrial wastewaters using boron-doped diamond anodes", *Catalysis Today*, v. 151, pp. 178-184.
- ANGLADA, A. *et al.*, 2011, "Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products", *Water research*, v. 45, pp. 828-838.
- ANGLADA, A, URTIAGA, A., ORTIZ, I., 2010, "Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate", *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, pp. 729-735.
- AQUINO NETO, S., 2009, *Conversão do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos*. Msc. Dissertação, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.
- AQUINO, S.F., SILVA, S.Q., CHERNICHARO, C.A.L., 2006, "Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, pp. 295-304.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA), 2021. *Principais Indicadores do setor de fertilizantes*. Disponível em: https://anda.org.br/wp-content/uploads/2022/03/Principais_Indicadores_2021.pdf. Acessado: 03 abril de 2022.

BARBIERI, E. *et al.*, 2014, "Concentrações do nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato em áreas de engorda de ostras no município de Cananeia-SP", *Mundo da Saúde*, v. 38, pp. 105-115.

BARD, A.J. *et al.*, 1985, *Standard potentials in aqueous solution*. International Union of Pure and Applied Chemistry, New York, M. Dekker.

BARD A.J., STRATMANN M., 2007, *Encyclopedia of Electrochemistry: electrochemical Engineering*. v. 5, Nova Jersey, Wiley.

BARRIOS, J.A. *et al.*, 2015, "Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge", *Journal technology of Fuel and Energy*, v. 149, pp. 26-33.

BEJAN, D., GRAHAM, T., BUNCE N.J., 2013, "Chemical methods for the remediation of ammonia in poultry rearing facilities: a review", *Biosystems engineering*, v. 115, pp. 230-243.

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

BENEKOS, A.K. *et al.* 2021, "Nitrate removal from groundwater using a batch and continuous flow hybrid Fe-electrocoagulation and electrooxidation system", *Journal of Environmental Management*, v. 297, pp. 113387.

BENGISU, C.G. *et al.* 2021, "Efficient removal of ammoniacal nitrogen from textile printing wastewater by electrooxidation considering the effects of NaCl and NaOCl addition", *Water Scienc Technology*, v. 84, pp. 752-762.

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

BORIN, A.C., 1986, *Reator eletroquímico de Bancada para remoção de íons de metal a partir de efluentes industriais*. Msc, Dissertação, Universidade de São Paulo, SP.

BRASIL, 1981, *Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981*. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF: câmara dos deputados [1981]. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/1980-1987/lei-6938-31-agosto-1981-366135-normaatualizada-pl.pdf>. Acessado em: 03 de março de 2022.

BRASIL, 2021, Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *In: Diário oficial da união*: seção 1: Ministério da Saúde/Gabinete do Ministro, Brasília, DF, v. 85, 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acessado em: 03 abr. 2022.

BRASIL, 2022, Decreto nº 10.991, de 11 de março de 2022. Institui o Plano Nacional de Fertilizantes 2022-2050 e o Conselho Nacional de Fertilizantes e Nutrição de Plantas. *In: Diário oficial da união: seção 1: poder executivo*, Brasília, DF, v. 48, 2022. Disponível em: <https://in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-10.991-de-11-de-marco-de-2022-385453056>. Acessado em 03 abr. 2022.

BRIGIDO, C.R.S., 2017, *Eletro-oxidação de amônia na presença de cloreto*. Msc, Dissertação, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

BRIGIDO, C.R.S. *et al.*, 2022 “Electrochemical treatment of a wastewater with a very high ammoniacal nitrogen and chloride concentrations”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 1, pp. 1-12.

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

CABEZA, A. *et al.*, 2007, “Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, pp. 715-719.

CÂNDIDO, L.C., 2010, *Oxidação Eletroquímica de Compostos Amoniacais em Água Industrial Gerada em Unidades de Refino*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

CÂNDIDO, L.C., GOMES, J.A.C.P., JAMBO, H.C.M., 2013, "Electrochemical Treatment of Oil Refinery Wastewater for NH₃-N and COD Removal", *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, pp. 9187-9200.

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

CHAUHAN, R., SRIVASTAVA, V.C., 2019, “Electrochemical denitrification of highly contaminated actual nitrate wastewater by Ti/RuO₂ anode and iron cathode”, *Chemical Engineering Journal*, v. 386, pp. 122065.

CHEN, G., *et al.*, 2004, "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, n. 38, pp. 11–41.

CHEN, J.; SHI, H. LU, J., 2007, “Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂ – IrO₂- TiO₂/Ti electrodes”, *Journal Appl Electrochemical*, v. 37, pp. 1137-1144.

CHEN, X., CHEN, G., YUE, P.L., 2002, “Novel electrode system for eletroflotation of wastewater”, *Environmental science e technology*, v. 36, pp. 778-783.

CHIANG, L.C, CHANG, J.E, WEN, T.C., 1995, Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate, *Water Research*, v. 29, pp. 671-678.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB), 2011, "Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos." *In: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo*.

Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/contaminantes/amonia/pp>>. Acessado em 20 de Abr. de 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB), 2017, “Ficha de informação toxicológica.” *In: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo*. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Amonia.pdf>>. Acessado em 19 de fevereiro de 2020.

COMNINELLIS, C. *et al.*, 2008 “Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D”, *Journal Chemistry Technology Biotechnology*, v. 83, pp. 769-776.

CONNELLY, N.G. *et al.* 2005, “*Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005*” International union of pure and applied chemistry, Reino Unido, rscpublishing.

CONSELHO MUNICIPAL DE DEFESA DO MEIO AMBIENTE (CONDEMA), 1991, resolução nº 02: estabelece critérios e padrões para o controle da poluição dos recursos hídricos no município de Vitória.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2005, Resolução nº 357 de 2005". *In: Diário Oficial da União*, pp. 58. Disponível em: <https://www.jusbrasil.com.br/diarios/501408/pg-58-secao-1-diario-oficial-da-uniao-dou-de-18-03-2005> Acessado em 12 de jun. de 2018.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA), 2011, "Resolução nº 430 de 2011". *In: Diário Oficial da União*. pp. 8. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em 12 de jun. de 2018.

COOPER, M., BOTTE, G.G., 2005, “On the use of ammonia electrolysis for hydrogen production”, *Journal power sources*, v. 142, pp. 26-32.

COSTA, E.M.F., 2022, *Tratamento físico, químico e biológico de lixiviado de aterro sanitário e vinhaça de cana-de-açúcar*. Ms. Dissertação, Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, PB.

DENG, Y., ENGLEHARDT, J.D., 2007, “Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment”, *Waste Management*, v. 27, pp. 380-388.

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

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

- DU, X. *et al.*, 2021, "An electro-oxidation reactor for treatment of nanofiltration concentrate towards zero liquid discharge", *Science of the Total Environment*, v. 783, pp. 146990.
- DUARTE, L.C. *et al.*, 2003, "Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros", *The Journal of biological chemistry*, v. 30, pp. 3-15.
- DUTRA, A.J.B. *et al.*, 2002, "O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos", *Revista escola de Minas*, v. 55, pp. 267-272.
- EATON, A.D, 2005, *Standard methods for the examination of water & wastewater*. 25 ed. Carolina do Norte, Baker e Taylor Inc.
- ELNENAY, A.E.M.H *et al.*, 2017, "Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation", *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 26, pp. 203-208.
- ESPINOZA, E.M., "Practical aspects of cyclic voltammetry: how to estimate reduction potentials when irreversibility prevails", *Journal of the electrochemical society*, v. 166, pp. 3175-3187.
- FONSECA, A. *et al.*, 2019, "Removal of organic matter from pre-treated domestic sewage in anaerobic biological reactor by a combined system of electrolytic and biological aerobic treatment", *Revista Ambiente e Água*, v. 14, pp. 1-15.
- FORMENTINI, D.F., 2012, *Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários*. Msc, Dissertação, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, PR.
- FREIRE, D.D.C., SANT'ANNA, G.L., 1998, "A proposed method modification for the determination of COD in saline Waters", *Environmental Technology*, n. 119, pp. 5- 12.
- FREIRE, R.S. *et al.*, 2000, "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas", *Química nova*, v. 23, pp. 504-511.
- GARCIA-SEGURA, S. *et al.*, 2015, "Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment", *Journal Hazard Materias*, v. 283, pp. 551-557.
- GENDEL, Y., LAHAV, O., 2012, "Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation", *Electrochimica Acta*. v. 63, pp. 209-219.
- GLOBALFERT, 2002, *Conflito entre Rússia e Ucrânia: análise do mercado de fertilizantes*. [S. l.]: fev. 2022. Disponível em: <https://globalfert.com.br/analises/conflito-entre-russia-e-ucrania-analise-do-mercado-de-fertilizantes-globalfert/> Acessado em: 03 abr. 2022.
- GRACEPAVITHRA, K. *et al.*, 2019, "A review on cleaner strategies for chromium industrial wastewater: present research and future perspective", *Journal of Cleaner Production*, v. 228, pp. 580-593.

- GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., 1984, *Chemistry of the elements*. 2º ed. Oxford/USA. Elsevier Butterworth- Heinemann,
- HAN, B. *et al.*, 2021, “Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: a review”, *Journal of Cleaner Production*, v. 283, n, 10, pp. 124611.
- HE, J. *et al.*, 2019, “Ceramic-based membranes for water and wastewater treatment” *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v. 578, pp. 1-19.
- HOSEINIEH, S.M., ASHRAFIZADEH, F., MADDAHI, M., 2010, “Increasing the service lifetime of coated titanium anodes”. *International Conference on oilfield corrosion held in Aberdeen*, pp. 1-9, Reino Unido, 24-25 maio 2010.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM), 2022, *Governo Federal lança Plano Nacional de Fertilizantes para reduzir importação dos insumos*. Disponível em: <https://ibram.org.br/noticia/governo-federal-lanca-plano-nacional-de-fertilizantes-para-reduzir-importacao-dos-insumos/>. Acessado em: 03 de Abr. de 2021.
- INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE (INEA), 1986, *Norma técnica 202*, Resolução 10: critérios e padrões de lançamento de efluentes líquidos. Rio de Janeiro. Disponível em: < <http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/NT-202-R-10.pdf>. Acessado em: 23 de janeiro de 2020.
- JARDIM, W.F., 2014, "Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais", *Química nova*. v. 37, pp. 1233-1235.
- KAMALI, M. *et al.*, 2019, “Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities”, *Water Resources and Industry*, v. 21, pp. 100-109.
- KAPAŁKA, A., *et al.*, 2010, "Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtOx-IrO₂", *Electrochemistry Communications*, v. 12, pp. 1203-1205.
- KEDWELL, K. C. *et al.*, 2019 “Effect of reverse sodium flux and pH on ammoniacal nitrogen transport through biomimetic membranes”, *Separation and Purification Technology*, v. 217, pp. 40-47.
- KIM, K.W. *et al.*, 2005, "The electrolytic decomposition mechanism of ammonia to nitrogen at an IrO₂ anode", *Electrochimica Acta*. v. 50, pp. 4356-4364.
- KIM, K.W. *et al.*, 2006, "Electrochemical conversion characteristics of ammonia to nitrogen", *Water Research*, v. 40, pp. 1431-1441.
- KIM, T. *et al.*, 2002, “Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation)”, *Water Research*, v. 36, pp. 3979-3988.

- LACASA, E. *et al.*, 2011, "Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: effect of the anode material", *Separation and Purification Technology*, v. 80, pp. 592-599.
- LAHAV, O., ASHER, R.B, GENDEL, Y., 2015, "Potential applications of indirect electrochemical ammonia oxidation within the operation of freshwater and saline-water recirculating aquaculture systems", *Aquacultural Engineering*, v. 65, pp. 55-64.
- LI, L., LIU, Y., 2009, "Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, pp. 1010- 1016.
- LI, Z.F., WANG, Y., BOTTE, G.G., 2017, "Revisiting the electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported metal nanoparticle catalysts", *Electrochimica Acta*, v. 228, pp. 351-360.
- LIMA, R.M.G. *et al.*, 2009, "Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process", *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, pp. 1560-1564.
- LITTLE, D. J., SMITH, M.R., HAMANN, T.W., 2015, "Electrolysis of liquid ammonia for hydrogen generation", *Energy Environmental Science*, v. 8, p. 2775-2781.
- LOMOCSO, T.L., BARANOVA, E.A, 2011, "Electrochemical oxidation of ammonia on carbon-supported bi-metallic PtM (M = Ir, Pd, SnOx) nanoparticles", *Electrochimica Acta*, v.56, pp. 8551-8558.
- MAGRI, T. C., 2009, *Eletroxidação do corante Preto Ácido 210 na presença de ions cloreto*. Msc. Dissertação, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP.
- MAHVI, A. H. *et al.*, 2011, "Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent", *Journal of Hazardous Materials* , v. 192, pp. 1267–1274.
- MENESES, J.M. *et al.*, 2012, "Tratamento do Efluente do Biodiesel Utilizando a Eletrocoagulação/Flotação: investigação dos Parâmetros Operacionais", *Química nova*, v. 35, pp. 235-240.
- MEYER, S.T., 1994, "Use in water disinfection, trihalomethane formation, and potential risks to public health", *Cadernos de Saúde Pública*. v. 10, pp. 99-110.
- MILHANO, C.; PLETCHER, D., 2009, "The electrochemistry and electrochemical technology of nitrate", *Half modern aspects*, v. 45, pp. 1-55.
- MOURA, D.A.G., 2008, *Remoção de Amônia por Arraste com Ar de Lixiviados de Aterros Sanitários*. Ms. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- MOURA, D.C., *et al.*, 2014, "Active chlorine species electrogenerated on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ surface: electrochemical behavior, concentration determination and their application", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 731, pp. 145-152.

MUTHUVEL, M., BOTTE, G.G., 2009. "Trends in Ammonia Electrolysis". In: WHITE, R. E., VAYENAS, C. G., GAMBOA-ALDEGA, M. E. (eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, n. 45, New York, Springer.

NAVAL, L.P., COUTO, T.C., 2005, "Remoção De Nitrogênio Amoniacal Em Efluentes De Sistemas Anaeróbios", *Asociacion Interamericana de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, v. 2, pp. 5-13.

OLIVEIRA, G.R., 2012, *Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica*. Msc, Dissertação, Universidade do Rio grande do Norte, Natal, RN.

ÖZYONAR, F., KORKMAZ, M.U., 2022, "Sequential use of the electrocoagulation-electrooxidation processes for domestic wastewater treatment", *Chemosphere*, v. 290, pp. 133172.

PANIZZA M., CERISOLA G., 2009, "Direta e mediada a oxidação anódica de poluentes orgânicos", *Chemistry Revist*, v.109 , pp. 6541-6569.

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

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

PÉREZ, G. *et al.*, 2012, "Assessment of the formation of inorganic oxidation by-products during the electrocatalytic treatment of ammonium from landfill leachates", *Water research*, v. 46, pp. 2579-2590.

PLETCHER, D., 1984, *Industrial Electrochemistry*. New York, Springer.

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

SANGEETHA, S. *et al.*, 2011, "Acute toxicity of some agriculture fertilizers to fingerlings of *Catla catla*", *Indian Journal of Science and Technology*, v. 4, pp. 770-772.

SANTOS, I.D., AFONSO, J.C., DUTRA, A.J.B., 2011, "Electrooxidation of phenol on a Ti/RuO₂ anode: effect of some electrolysis parameters", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, pp. 875-883.

SARKKA, H., SILLANPAA, M., 2020, "Electrooxidation treatment of pulp and paper mill circulating waters and wastewaters", *Advanced Water Treatment*, n. 5 pp.311-362.

- SCHEEREN, M.B. *et al.*, 2011, "O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuais, contendo alta concentração de nitrogênio", *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 15, pp. 1289-1297.
- SCOTT, M., MILLAR, G., ALTAEE, A., 2019, "Process design of a treatment system to reduce conductivity and ammoniacal nitrogen content of landfill leachate", *Journal of Water Process Engineering*, v. 31, pp. 1-14.
- SHALINI, S., JOSEPH, K., 2018, "Combined sharon and anammox processes for ammoniacal nitrogen stabilisation in landfill bioreactors", *Bioresource Technology*, v. 250, pp. 723-732.
- SILVA, G. S., 2004, *Avaliação do estado de conversão e capacidade de suporte da Bacia do rio Atibaia, Região de campinas/ Paulínia*. Tese de doutorado, Universidade estadual de campinas, SP.
- SILVA, K.M.L. *et al.*, 2015, "Influência do excesso de nitrogênio amoniacal no tratamento de efluente têxtil em reator de bateladas sequenciais com *Aspergillus niger* N 400", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, pp. 635-643.
- SUSREE, M. *et al.*, "Studies on various mode of electrochemical reactor operation for the treatment of distillery effluent", *Journal of Environmental Chemical Engineering* n.1, pp.552-558.
- SZPYRKOWICZ, L. *et al.*, 2006 "Application of electrochemical oxidation for treatment of industrial wastewater: the influence of reactor hydrodynamics on direct and mediated processes", *Journal Chemistry Technology Biotechnology*, v.81, pp. 1375-1383.
- URTIAGA, A. *et al.*, 2009 "Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale", *Journal of Hazardous Materials*, n.166, pp. 1530-1534.
- VANLANGENDONCK, R. *et al.*, 2005, "Laparoscopic uretrocalicostomy: development of a technique simplified by application of Nitinol clips and a wet monopolar electrosurgery device", *Journal of Endourology*, v. 19, pp.225-229.
- VIDAL-IGLESIAS, F.J. *et al.*, 2007, "Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(1 0 0) nanoparticles", *Journal of Power Sources*, v. 171, pp. 448-456.
- VOLTAN, P.E.N. *et al.*, 2016, "Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida", *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21, p. 1-10.
- WANG, F. *et al.*, 2003 "Application of advanced oxidation methods for landfill leachate treatment: a review", *Journal. Enviromental. Engenary Science*, v. 2, pp. 413-427.

XIAO, S. *et al.*, 2009, "Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions", *Water research*, v. 43, pp. 1432-1440.

YANG, X. *et al.*, 2012, "Precursors and nitrogen origins of trichloronitromethane and dichloroacetonitrile during chlorination/chloramination.", *Chemosphere*, v. 88, pp. 25-32.

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

YAO, J., 2019, "Process optimization of electrochemical oxidation of ammonia to nitrogen for actual dyeing wastewater treatment", *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 16, pp. 2931.

ZHANG, C. *et al.*, 2019, "Effects of a pulsed electric field on nitrogen removal through the ANAMMOX process at room temperature", *Bioresource Technology*, v. 275, pp. 225-231.

ZHENHAI, L. *et al.*, 2011, "The Kinetics for Electrochemical Removal of Ammonia in Coking Wastewater", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 19, pp.570-574.

ZHONG, C., HU, W.B., CHENG, Y.F., 2013, "Recent advances in electrocatalysts for electro-oxidation of ammonia", *Journal Materials Chemistry*, v. 10, pp. 3216–3238.

ZOLLIG, H., MORGENROTH, E., UDERT, K.M., 2015, "Inhibition of direct electrolytic ammonia oxidation due to a change in local pH", *Electrochimica Acta*, v. 165, pp. 348-355.

ZOU, J. X. *et al.*, 2017, "Electrochemical oxidation of COD from real textile wastewaters: kinetic study and energy consumption.", *Chemosphere*, v. 171, pp. 332-338.