



Redução de nitrato por processo eletrolítico com eletrodo de cobre **Thiago F. Beltrame¹, Vanessa R. Coelho², Diogo C. dos Santos³, Luciano Marder⁴, Andrea M. Bernardes⁵**

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (t_thiago@hotmail.com)

² Universidade Federal do Rio Grande do Sul (vanessa.rcoelho@hotmail.com)

³ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (carvalhodiogo@hotmail.com)

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (lucmarder@yahoo.com.br)

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Sul (amb@ufrgs.br)

Resumo

Altas concentrações de nitrato podem ocasionar danos à saúde e meio ambiente. Este estudo objetiva realizar a redução de nitrato em efluentes sintéticos com concentrações de 200 mg/L e 600 mg/L de NO_3^- , através de redução eletrolítica com eletrodo de cobre. Os experimentos foram realizados em um *stack* com compartimentos catiônicos e aniônicos separados por uma membrana catiônica. Foram realizados ensaios de 6 horas usando uma densidade de corrente de 1,1 mA/cm². Durante os experimentos monitorou-se o potencial da célula, o pH e a condutividade em ambos os compartimentos. Coletou-se alíquotas da solução de NaNO_3 , em intervalos de tempos, para análise de nitrato, nitrito e amônio, por cromatografia iônica. Os resultados demonstram que para ambas as concentrações a redução de nitrato foi de 24%, após as 6 horas de experimento. O potencial da célula reduz de 11 V até 7,8 V para a solução com 200 mg/L de nitrato, enquanto que para a de 600 mg/L, o potencial reduz de 7,2 V para 5,9 V. A condutividade das duas soluções de trabalho, nos dois compartimentos, aumenta no decorrer do tempo. O pH do compartimento catódico aumenta, enquanto que no anódico diminui, nas duas concentrações testadas, devido às reações ocorridas nos eletrodos.

Palavras-chave: Nitrato. Processo eletrolítico. Cobre.

Área Temática: Águas residuárias

Nitrate reduction by electrolytic process with copper electrode

Abstract

High concentrations of nitrate can cause damage to health and the environment. This study aims to reduce nitrate, concentrated at 200 and 600 mg/L of NO_3^- in synthetic wastewater, through electrolysis with a copper electrode. The experimental design was carried out in a stack with cationic and anionic compartments, separated by a cationic membrane. Six hours assays were conducted using current density of 1,1 mA/cm². The cell potential, the pH, and the conductivity in both compartments were monitored during the experiments. Furthermore, aliquots of NaNO_3 solution were taken at some intervals for analysis of nitrate, nitrite and ammonium, by ion chromatography. The results showed that in both concentrations, the nitrate reduction was 24% in six hours of experiments. The cell potential decreases from 11 V to 7.8 V to the solution with 200 mg/L of nitrate, while the 600 mg/L reduces the potential of 7.2 V to 5.9 V. The conductivity for the two solutions in both compartments increased over the same time. The pH of the cathode compartment increased over the time, while the anode compartment showed a reduction of it, in the two concentrations tested, because the reactions that occur at the electrodes.



Key words: Nitrate. Electrolytic process. Copper.

Theme Area: Wastewater

1 Introdução

Devido ao crescimento populacional, às exigências de consumo e à necessidade de ter-se uma qualidade nas águas, nos mais diversos setores, torna-se necessário utilizar as mais variadas tecnologias para o tratamento das mesmas (BUSS et al., 2015). Há processos de tratamento de efluentes que removem poluentes em águas contaminadas, dentre os quais se destacam os compostos nitrogenados, os quais estão presentes em efluentes industriais, águas subterrâneas, rios, entre outros. Altas concentrações de nitrato em fontes de água potável podem ocasionar danos ao meio ambiente e à saúde pública (ROMANO e ZENG et al., 2009). O nitrato é um poluidor de lagos, poços e rios e processos vêm sendo estudados a fim de reduzir a sua concentração em águas e solos. A osmose reversa e a eletrodialise (ED) são algumas formas de desnitrificação de efluentes, porém, as mesmas geram um concentrado de compostos nitrogenados, os quais, posteriormente podem necessitar de tratamento. Neste contexto, o objetivo deste estudo é remover nitrato de uma solução sintética (solução de NaNO_3) utilizando eletrodos de cobre, através do processo de redução eletrolítica. A partir da redução de nitrato pode-se obter nitrogênio, nitrito (NO_2^-), amônia/amônio ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) e outros compostos gasosos, sendo que o gás nitrogênio é o composto desejado.

2 Tratamento de efluentes

Os tratamentos de efluentes podem ser divididos em preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar possui a finalidade de proporcionar uma preparação para o efluente que será tratado, pois seu principal objetivo é remover materiais grosseiros, mediante processos que envolvam caixas de areia, peneiramento e gradeamento, por exemplo. O tratamento secundário é destinado, principalmente, para a remoção de matéria orgânica em suspensão fina, remanescente do tratamento primário e matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos. O princípio baseia-se nos micro-organismos que se alimentam dos materiais presentes no efluente, e enquanto fazem essa alimentação realizam as atividades básicas de respiração e produção, proporcionando, assim, a redução da matéria orgânica. Alguns dos meios de tratamento biológicos são: filtros biológicos, processo de lodos ativados, lagoas de estabilização, etc. O tratamento terciário proporciona um refino do efluente e é utilizado para favorecer o reuso de água, além de proporcionar que o efluente tenha padrões ideais para descarte. Uma das formas de tratamento terciário são os processos de separação por membranas. Para Dias (2006) membranas são meios filtrantes que apresentam poros das mais diferentes dimensões. Esses poros tornam as membranas úteis em diversas aplicações, tanto para separar partículas como fracionar moléculas de diferentes massas molares. Um tratamento que utiliza membranas é a eletrodialise, a qual é um processo de separação por membranas de troca iônica – catiônica e aniônica, sendo a força motriz um potencial elétrico (ΔE) ou uma corrente elétrica (BERNARDES, 2013). As membranas são íons-seletivas e os íons são transportados através das mesmas. Esse transporte de íons origina duas novas soluções, uma mais diluída e outra mais concentrada, em comparação com a solução original. Esse processo gera um concentrado, sendo que se este não for reutilizado, o mesmo consiste em um novo efluente que necessita de tratamento.



3 Compostos nitrogenados

Os níveis de compostos nitrogenados em corpos d'água tornou-se uma preocupação, pois, além de ocasionar danos à saúde, potencializa a eutrofização e pode vir a deteriorar ecossistemas de água doce (CHANG et al., 2013; HOWARTH et al., 2002; RABALAIS, 2002). Nitrato é a principal fonte de nitrogênio para plantas e é a forma de dissolver o nitrogênio que ocorre naturalmente em solo e água (KIKHAVANI et al., 2014). Devido à possibilidade do nitrato ser convertido em nitrito, o qual causa doenças no sistema digestivo, a água com nitrato contaminado é um sério problema em redes de tratamento de efluentes (KIKHAVANI et al., 2014). Outro composto nitrogenado, que pode estar presente no meio ambiente, é a amônia/amônio. A mesma pode se fazer presente em águas superficiais ou subterrâneas, sendo que de maneira geral a sua concentração é baixa, pois a mesma é adsorvida por partículas do solo ou oxidada a nitrito e nitrato (ALABURDA e NISHIHARA, 1998), porém, deve-se atentar para a geração de efluentes com esse composto.

Há diversas formas de desnitrificação de água (MAHMOUD et al., 2015), podendo serem divididos em processos de degradação, redução biológica ou catalítica, e processos de separação, como a eletrodialise (ED), a destilação, a troca iônica, e osmose reversa (ROCCA et al., 2007). Lacasa et al. (2011) diz que o uso de tecnologias convencionais para a remoção do poluente de nitrogênio inorgânico pode vir a possuir desvantagens, dentre as quais a necessidade da regularização contínua de certos parâmetros como pH e fonte de carbono, para por exemplo, o tratamento de efluentes industriais. Ainda, o mesmo autor diz que o a redução eletroquímica também pode ser utilizada para a redução do nitrato a nitrogênio na forma de gás (LACASA et al., 2011).

Em processos eletroquímicos o material do eletrodo é um item que necessita ser avaliado. Dentre os materiais que podem ser testados no cátodo, com o intuito de obter-se uma desnitrificação, dentre eles Fe, Cu ou Ti (LI et al., 2009).

4 Metodologia

Para a realização do experimento foi utilizada uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana catiônica (Figuras 01 e 02). O eletrodo de trabalho no compartimento catódico foi de cobre e no anódico $Ti/70TiO_2/30RuO_2$. Utilizou-se uma densidade de corrente de $1,1 \text{ mA/cm}^2$ e os experimentos foram realizados durante um período de 6 horas. Sinha (2005) indica que uma densidade de corrente de no mínimo $0,8 \text{ mA/cm}^2$ já é satisfatório para a redução de nitrato na presença de eletrodo de cobre.

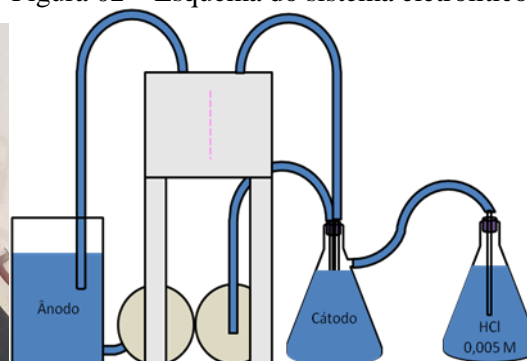
Os valores de redução de nitrato foram obtidos através de cromatografia iônica, por meio de alíquotas coletadas a cada duas horas. Além disso, foi monitorada a variação de pH, condutividade e o potencial da célula, a cada hora. A concentração de NO_3^- na solução sintética utilizada foi de 200 e 600 mg/L e a mesma foi colocada no compartimento catódico. No compartimento anódico foi usada solução de Na_2SO_4 . Nos experimentos foi utilizado um lavador de gases com HCl (0,05M), assim, capta-se o gás amônia que, eventualmente, possa ser formado; a análise do ácido do lavador de gases foi realizada por cromatografia iônica. Os experimentos foram realizados em triplicata.



Figura 01 – Foto do sistema eletrolítico.



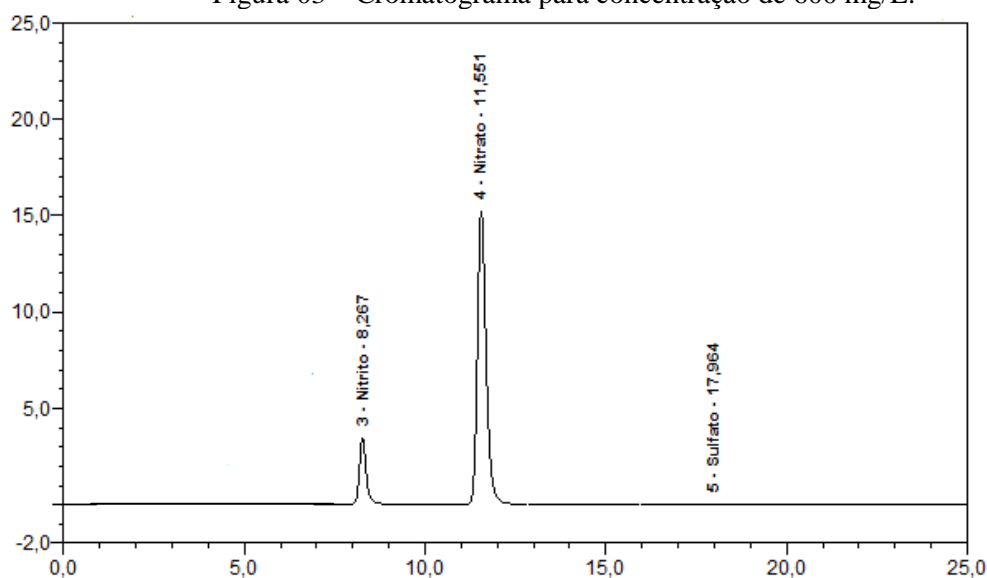
Figura 02 – Esquema do sistema eletrolítico.



5 Resultados e discussões

Os valores de redução de nitrato e consequente formação de nitritos e compostos gasosos foram obtidos por cálculos algébricos, através dos resultados fornecidos por cromatogramas (Figura 03) oriundos das análises por cromatografia iônica.

Figura 03 – Cromatograma para concentração de 600 mg/L.



Os resultados para a concentração de 200 mg/L mostram que há uma maior formação de compostos gasosos ao invés de nitrito (Tabela 01). Não foi detectada a formação de amônia/amônio. Lacasa (2011) evidencia que o nitrito se comporta como um produto intermediário e o seu estado de oxidação permite que o mesmo seja oxidado ou reduzido aos diversos outros elementos (nitrato, amônio/amônia e óxidos).

Tabela 01 – Redução e formação de compostos nitrogenados para 200 mg/L .

| Tempo (h) | Redução de nitrato | Formação de nitrito | Formação de compostos gasosos |
|-----------|--------------------|---------------------|-------------------------------|
| 2 | 11% | 7% | 4% |
| 4 | 18% | 8% | 10% |
| 6 | 24% | 9% | 15% |



O potencial da célula máximo foi de 11 V, sendo reduzido até o mínimo de 7,8 V.

Para a concentração de 600 mg/L é perceptível (Tabela 02) que a formação de compostos gasosos é similar a de nitritos. Não foi detectada a formação de amônia/amônio. O potencial inicial da célula do processo eletrolítico para esta concentração foi de 7,2 V, sendo que o mesmo reduziu até 5,90 V. Bosko et al. (2014) avaliou a redução de nitrato em plantas de desanilização e obteve uma redução de 40,4% de nitrato em uma concentração de 549,6 mg/L, durante 24 horas, com o potencial da célula fixo em 7 V.

Tabela 02 – Redução e Formação de compostos nitrogenados para 600 mg/L.

| Tempo (h) | Redução de nitrato | Formação de nitrito | Formação de compostos gasosos |
|-----------|--------------------|---------------------|-------------------------------|
| 2 | 11% | 7% | 4% |
| 4 | 19% | 11% | 8% |
| 6 | 24% | 13% | 11% |

Prasad et al. (2005) evidencia que o método eletrolítico mostrou-se com potencial para a remoção de nitrato, visto que com o mesmo o autor obteve até 70% de remoção de nitrato com efluente em concentrações de 190 mg/L, utilizando eletrodo de cobre, aplicando uma corrente de 40 mA e fixando o pH em 8, durante 6 horas.

A seguir são apresentados os valores de condutividade e pH nas concentrações de 200 mg/L e 600 mg/L, durante o tempo de 6 horas. Em ambas as concentrações (Figura 04), o valor de condutividade aumenta no decorrer do tempo. Referente ao pH, no cátodo o mesmo terminou básico, enquanto que no ânodo ácido (Figura 05).

Figura 04 – Condutividade para as concentrações de 200 mg/L e 600 mg/L.

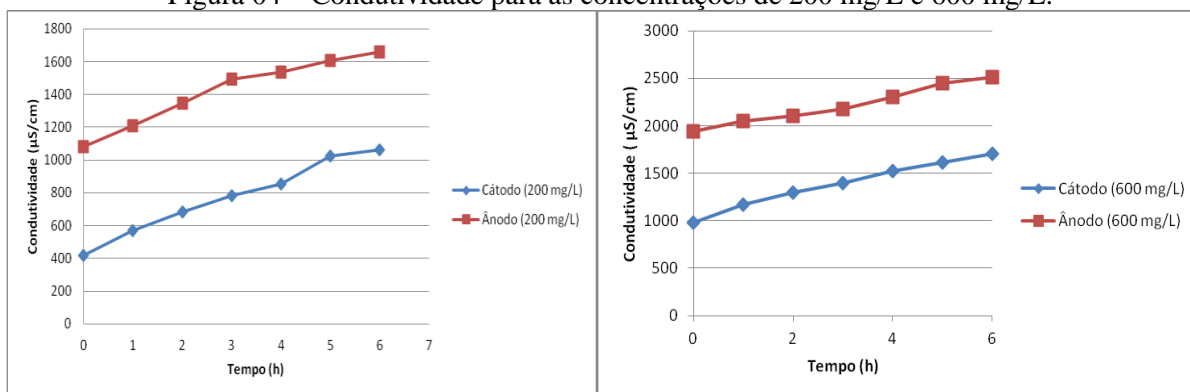
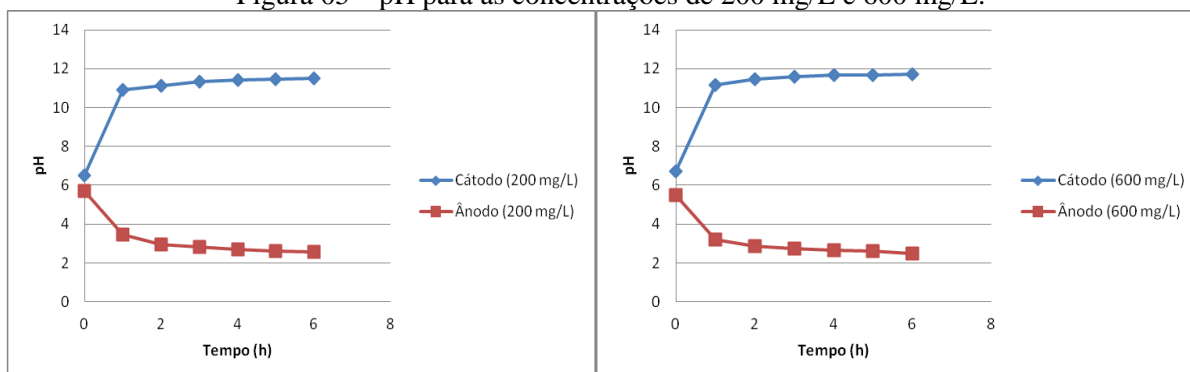


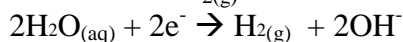
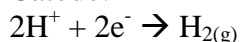
Figura 05 – pH para as concentrações de 200 mg/L e 600 mg/L.



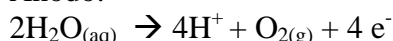


Essas variações de condutividade ocorrem por causa de íons H^+ e OH^- , decorrentes das reações que ocorrem nos eletrodos, e essas reações, ainda, justificam a mudança de pH nos compartimentos. Bosko et al. (2014) obteve o mesmo comportamento em seu estudo para concentrações de 549,6 mg/L de nitrato. Abaixo as reações que ocorrem nos eletrodos:

Cátodo:



Ânodo:



6 Conclusões

Conclui-se que o processo eletrolítico de redução de nitrato utilizando eletrodo de cobre mostra-se eficiente. Para a concentração de 200 mg/L, 24% de nitrato foi reduzido, sendo que destes, 15% foi convertido a compostos gasosos; não foi detectada a formação de amônia/amônio. Em 600 mg/L houve, também, uma redução de 24% de nitrato, em seis horas de experimento, sendo 11% convertido para compostos gasosos e não foi detectada a formação de amônia/amônio.

A condutividade para as duas soluções de trabalho, em ambos os compartimentos, catódico e anódico, aumentaram ao longo das 6 horas, enquanto o pH do compartimento catódico aumentou ao longo do tempo e do compartimento anódico diminuiu, devido às reações ocorridas no eletrodo.

Referências

ALABURDA, J., NISHIHARA, L. *Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços*. **Rev. Saúde Pública**, V. 32, 1998, p. 160-165.

BERNARDES, A.M., RODRIGUES, M.A.S., FERREIRA, J.Z. **Electrodialysis and Water Reuse**. Novel Approaches, Springer, 2013.

BOSKO, M.L., RODRIGUES, M.A.S., FERREIRA, J.Z., MIRÓ, E.E., BERNARDES, A.M. *Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis*. **Journal of Membrane Science**. V. 451, 2014, p. 276-284.

BOUZEK, K., PAIDAR, M., SADILKOVA, A., BERGMANN, H. *Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions*. **J. Appl. Electrochem.**, v. 31, 2001, p. 1185–1193.

BUSS, M.V., RIBEIRO, E.F., SCHNEIDER, I.A.H., MENEZES, J.C.S. dos S. *Tratamento dos efluentes de uma lavanderia industrial: avaliação da capacidade de diferentes processos de tratamento*. **Revista de Engenharia Civil IMED**, V.2(1), 2015, p. 2-10.

CHANG, J-J.; WU, S-Q., DAI, Y-r., LIANG, W., WU, Z-b. *Nitrogen removal from nitrate-laden wastewater by integrated vertical-flow constructed wetland systems*. **Ecological Engineering**. V. 58, 2013, p. 192–201.

DIAS, T. *Membranas: Meio Filtrante de Tecnologia Avançada*. **Revista e Portal Meio Filtrante**. Ano V, n. 23, 2006.



HOWARTH, R.W., SHARPLEY, A., WALKER, D. *Sources of nutrient pollution to coastal waters in the United States: implications for achieving coastal water quality goals.* **Estuaries**, V.25, 2002, p. 656–676.

KIKHAVANI, T., ASHRAFIZADEH, S.N. BRUGGEN, B., Van der. *Nitrate selectivity and transport properties of a novel anion Exchange membrane in electrodialysis.* **Electrochimica Acta**, V.144, October, 2014, p. 341–351.

LACASA, E., CAÑIZARES, P., LLANOS, J., RODRIGO, M.A. *Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: Effect of the anode material.* **Separation and Purification Technology**. V.80, n. 3, August 2011, p. 592–599.

LI, M., FENG, C., ZHANG, Z., SUGIURA, N. *Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂–Pt anode and different cathodes.* **Electrochimica Acta**, V.54, August 2009, p. 4600–4606.

MAHMOUD, M.H.H., AAL, E.A.A., MADED, R.M.A., KANDIL, A.T. *Denitration of coke plant wastewater using a bench-scale electrodialysis unit via statistical design.* **Int. J. Electrochem. Sci.**, V.10, 2015, p. 1478–1493.

PRASAD, P.K.R., PRIYA, M.N., PALANIVELU, K. *Nitrate removal from groundwater using electrolytic reduction method.* **Indian Journal of Chemical Technology**. V.12, march 2005, p. 164-169.

RABALAIS, N.N. *Nitrogen in aquatic ecosystems.* **Ambio**, V. 31, 2002, pp. 102–112.

REYTER, D., BÉLANGER D., ROUÉ, L. *Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes – Influence of the anode/cathode surface area ratio.* **Water Res.**, 2010, p. 1918-1926.

ROMANO, N., ZENG, C. *Evaluating the newly proposed protocol of incorporated potassium in nitrate toxicity experiments at different salinities: a case study with the tiger prawn, *Penaeus monodon*, juveniles.* **Aquaculture**, V.289, 2009, pp. 304–309.

ROCCA, C.D., BELGIORNO, V. MERIC, S. *Overview of in-Situ Applicable Nitrate Removal Processes.* **Desalination**, V.204, No. 1-3, 2007, pp. 46-62.

SINHA, Xhavin. *The electrochemical reduction of nitrate in low conductivity aqueous solutions.* Master's Theses. Paper 2786, 2005.