

## **OXIDACIÓN ANÓDICA DE AMONÍACO CON UN ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO**

**Aranda Mauro**

*Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Área de Ingeniería Electroquímica, Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química*

**Área:** Ingeniería  
**Sub-Área:** Química  
**Grupo:** X

**Palabras clave:** Efluentes, Amoníaco, Electroquímica.

### **INTRODUCCIÓN**

Las reglamentaciones sobre el vertido de efluentes han ido aumentando en severidad, buscando como objetivo minimizar la contaminación ambiental. Ello exige el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan alcanzar los valores establecidos. En años precedentes, en este grupo de trabajo, se ha analizado el tratamiento de efluentes conteniendo metales pesados o el procesado de corrientes gaseosas. En la presente propuesta se pretende extender la investigación al caso de contaminantes nitrogenados inorgánicos, por ejemplo amonio-amoniaco.

El amoniaco en el medio ambiente se origina a partir de procesos metabólicos, agrícolas e industriales, y de la desinfección con cloraminas. La presencia de  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$  en agua es un indicador de posible contaminación bacteriana, por aguas residuales o desechos animales. Además, el amoniaco puede comprometer la eficiencia de desinfección, dar lugar a la formación de nitrito en los sistemas de distribución, provocar el fracaso de filtros para la eliminación de Mn, y causar problemas de sabor y olor (WHO, 2011).

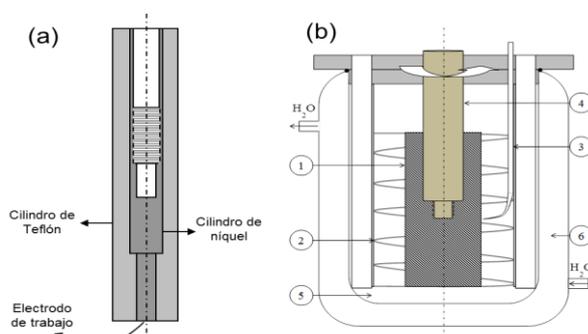
### **METODOLOGÍA**

**Metodología experimental:** Las curvas de polarización fueron obtenidas utilizando electrodos de disco rotatorio (EDRs) de Ni o Pt, 3 mm de diámetro, o de grafito, 5.5 mm de diámetro, embebidos en un cilindro de teflón de 10 mm de diámetro. Un alambre de Pt, 1 mm de diámetro y 100 mm de largo, fue utilizado como contra-electrodo (CE). Un electrodo de calomel saturado (ECS) sirvió como referencia, y todos los potenciales están referidos a este electrodo. La superficie del electrodo de trabajo (ET) fue pulida a espejo con suspensiones conteniendo polvo de alúmina de  $0.3 \mu\text{m}$ , lavada copiosamente con agua destilada y sonicada en etanol durante 5 min. La solución test fue preparada usando  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , agua destilada y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , para dar concentraciones finales de  $15 \text{ mmol dm}^{-3}$  en  $\text{NH}_3$  y  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  en  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a pH 10 o 13 como electrolito soporte. La temperatura ( $T$ ), velocidad de rotación ( $\omega$ ) y velocidad de barrido ( $\nu$ ) fueron  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1000 rpm y  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , respectivamente. Los experimentos fueron llevados a cabo potenciodinámicamente, y se burbujeó  $\text{N}_2$  en el reactor durante

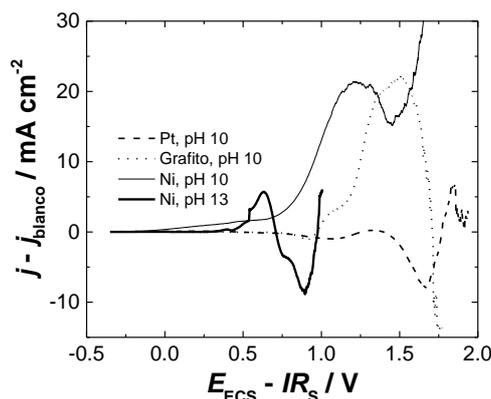
30 min antes de cada experiencia para remover el  $O_2$  disuelto.

Las electrólisis prolongadas fueron realizadas en un reactor batch sin separadores entre compartimentos, 95 mm de diámetro interno y 140 mm de altura, termostatzado con camisa de calefacción. El ET fue un cilindro rotatorio (ECR) de Ni, 26.5 mm de diámetro y 100 mm de longitud, conectado al eje de un motor de velocidad variable en su parte superior. El cátodo fue un alambre helicoidal de Ni, 2 mm diámetro y 300 mm de largo, colocado concéntricamente alrededor del ET. El espacio inter-electrodo fue 11 mm. Próximo a la cara externa del electrodo cilíndrico se colocó un capilar Haber-Luggin con el fin de medir el potencial del ET. Los experimentos fueron realizados galvanostáticamente a 30 °C y 1000 rpm. Durante la experiencia se midió el voltaje de celda y el potencial anódico en función del tiempo ( $t$ ). La solución fue 7.5 mmol  $dm^{-3}$   $(NH_4)_2SO_4$  en 0.1 mol  $dm^{-3}$   $K_2SO_4$  a pH 13 como electrolito soporte. El volumen de electrolito fue 0.95  $dm^3$ . Al final de los experimentos, las concentraciones de nitrato, nitrito, amonio-amoniaco e hidroxilamina fueron determinadas espectroscópicamente. Las concentraciones de  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  y  $NH_4^+ - NH_3$  fueron medidas de acuerdo a métodos estandarizados (Clesceri et al., 1999). La determinación de  $NH_2OH$  está basada en su oxidación a nitrito utilizando arsenato de sodio en condiciones alcalinas como proponen Deepa et al. (2004), y el  $NO_2^-$  formado fue medido como se mencionó anteriormente. Las **Figuras 1(a) y 1(b)** muestran esquemáticamente los arreglos experimentales completos del EDR y del ECR.

**Resultados y discusión:** La **Figura 2** ilustra las curvas de polarización para soluciones alcalinas conteniendo 15 mmol  $dm^{-3}$   $NH_3$  en 0.1 mol  $dm^{-3}$   $K_2SO_4$ . En estas gráficas, el eje de abscisas corresponde a los valores de potencial ( $E_{ECS}$ ) ajustados por caída óhmica ( $IR_S$ ) y el eje de ordenadas a la diferencia de densidades de corriente del electrolito en presencia ( $j$ ) y ausencia de amoniaco ( $j_{blanco}$ ). Se observa que Ni es el material más adecuado para llevar a cabo la oxidación de  $NH_3$  bajo las condiciones experimentales aquí estudiadas, teniendo una densidad de corriente cercana a 20 mA  $cm^{-2}$  para potenciales de 1.2-1.4 V, siendo aproximadamente igual a la mostrada por grafito pero a potenciales mayores. Candido y Gomes (2011) también han mostrado que Ni y grafito son materiales adecuados para la oxidación de amoniaco. Experimentos posteriores a diferentes velocidades de rotación del ET mostraron que no existe linealidad entre  $j - j_{blanco}$  y  $\omega^{1/2}$  para  $1.2 V \leq E_{ECS} \leq 1.4 V$ , indicando que el sistema se encuentra parcialmente controlado por la transferencia de materia del  $NH_3$  hacia la superficie del ET. Similar conclusión ha sido obtenida por Kapařka et al. (2010). Así, los aspectos cinéticos deberían ser considerados en la evaluación de los resultados obtenidos con el cilindro rotatorio. También se observa que dicha reacción no se encuentra favorecida cinéticamente sobre Pt.

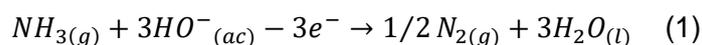


**Figura 1.** (a) Electrodo de disco rotatorio. (b) Electrodo de cilindro rotatorio. 1, Ánodo cilíndrico rotatorio; 2, CE helicoidal; 3, capilar Haber-Luggin; 4, eje del electrodo; 5, recipiente; 6, camisa de calefacción.



**Figura 2.** Curvas de polarización para una solución conteniendo  $7.5 \text{ mmol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{K}_2\text{SO}_4$  a pH 10 o 13 como electrolito soporte.  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ ,  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Las electrólisis prolongadas fueron realizadas galvanostáticamente con el cilindro rotatorio de níquel. El valor de corriente fue estimado con la ecuación de Eisenberg (1954), considerando un coeficiente de difusión de  $\text{NH}_3$  igual a  $2.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Leaist, 1987) y que la reacción corresponde a la oxidación de amoníaco a nitrógeno gas en medio alcalino:



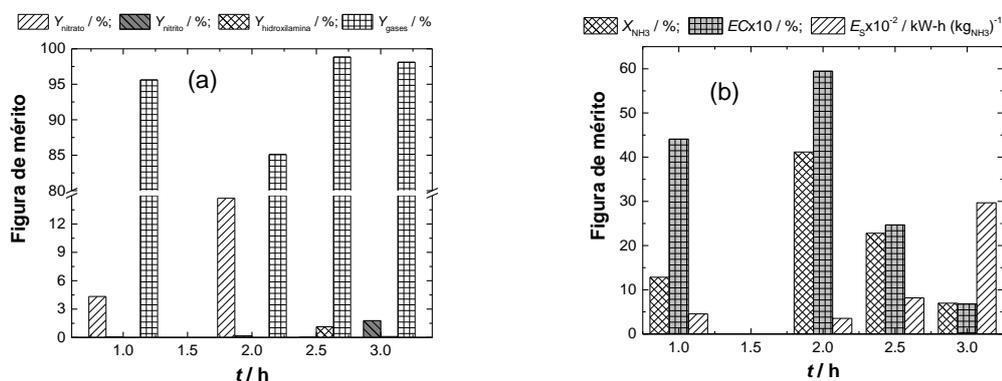
por lo que el número de electrones intercambiados es igual a 3. De esta manera, para  $1000 \text{ rpm}$  y  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , el valor de corriente límite teórico para el cilindro rotatorio es  $3.74 \text{ A}$ . Así, se estableció la corriente igual a  $4 \text{ A}$ , variando el tiempo de electrólisis. Los valores de concentraciones inicial y finales de  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_2\text{OH}$  son mostrados en la **Tabla**, y las figuras de mérito correspondientes se ilustran en la **Figura 3**.

$t / \text{h}$	$[\text{NH}_3]_i / \text{mM}$	$[\text{NH}_3]_f / \text{mM}$	$[\text{NO}_3^-]_f / \text{mM}$	$[\text{NO}_2^-]_f / \mu\text{M}$	$[\text{NH}_2\text{OH}]_f / \mu\text{M}$
1	18.00	15.69	0.10	1	-
2	15.28	9.05	0.92	10.37	0
2.5	14.18	10.95	0	0.54	36.85
3	15.34	14.27	0	19.05	1.12

**Tabla.** Composición del electrolito para diferentes tiempos de electrólisis, en h, utilizando el ECR.  $I = 4 \text{ A}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ . Electrolito soporte:  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{K}_2\text{SO}_4$  a pH 13. Subíndices: i = inicial, f = final.

La **Tabla** presenta que, en experimentos prolongados, la oxidación de  $\text{NH}_3$  sobre electrodos de Ni genera en escasa proporción los oxi-aniones de nitrógeno; además, la producción de hidroxilamina es insignificante. De este modo debe inferirse que la oxidación produce preferentemente  $\text{N}_2$  o sus gases derivados, no analizados en este trabajo, **Figura 3(a)**. Ello es promisorio para aplicar el procedimiento

electroquímico para tratar este contaminante dado que el efluente líquido no contiene especies perjudiciales.



**Figura 3.** Figuras de mérito para la oxidación de NH<sub>3</sub> sobre un ECR de níquel a diferentes tiempos de electrólisis. (a) Y<sub>p</sub>: rendimiento molar para la producción de P. (b) X<sub>NH<sub>3</sub></sub>: conversión de amoníaco. EC: eficiencia de corriente para la producción de nitrógeno gaseoso. E<sub>s</sub>: consumo energético específico. I = 4 A, T = 30 °C, ω = 1000 rpm. Electrolito soporte: 0.1 mol dm<sup>-3</sup> K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 13.

Los resultados indican que una carga eléctrica de 28800 C, es decir I = 4 A y t = 2 h, es la más apropiada para tratar este efluente. Los valores bajos de eficiencia de corriente y, por ende, altos valores de consumo energético, podrían estar asociados al uso de una corriente mayor a la corriente límite calculada para el ECR, **Figura 3(b)**. Así, se recomiendan realizar nuevas electrólisis para I ≤ 3.74 A, variando el tiempo de electrólisis o el electrolito soporte.

**Conclusiones:** Níquel demostró ser electro-activo frente a la oxidación de amoníaco y es una alternativa al uso de materiales como platino. El ECR mostró una performance promisorio para la oxidación de NH<sub>3</sub> en medio alcalino. El uso de corrientes por debajo de la corriente límite teórica podría mejorar las figuras de mérito que caracterizan a este reactor.

## BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Candido L., Gomes J. A. C. P.**, 2011. Evaluation of anode materials for the electro-oxidation of ammonia and ammonium ions, Mater. Chem. Phys., 129, 1146-1151.
- Clesceri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D.**, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20ma ed., Public Health Association, Washington.
- Deepa B., Balasubramanian N., Nagaraja K. S.**, 2004. Spectrophotometric determination of hydroxylamine and its derivatives in pharmaceuticals, Chem. Pharm. Bull., 52, 1473-1475.
- Eisenberg M., Tobías C. W., Wilke C. R.**, 1954. Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrode, J. Electrochem. Soc., 101, 306-320.
- Kapařka A., Cally A., Neodo S., Comninellis Ch., Wächter M., Udert K. M.**, 2010. Electrochemical behavior of ammonia at Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> electrode, Electrochem. Commun., 12, 18-21.
- Leaist D. G.**, 1987. Diffusion of aqueous carbon dioxide, sulfur dioxide, sulfuric acid, and ammonia at very low concentrations, J. Phys. Chem., 91, 4635-4638.
- World Health Organization**, 2011. "Guidelines for drinking-water quality", Geneva, World Health Organization, p. 313.