

## **RELATÓRIO TÉCNICO ITV MI**

# **PROJETO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DO ARMAZÉM DE FERTILIZANTES DO PORTO DE TUBARÃO/ES E DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO (ELETRO-AMIDO-AMINA)**

### **Relatório Final do Projeto Eletrooxidamônia**

**Achilles Junqueira Bourdot Dutra<sup>1</sup>**

**Caroline Brígido<sup>2</sup>**

**Flávio Lemos<sup>3</sup>**

**Iranildes Santos<sup>4</sup>**

**Santa Luzia-MG**

**Setembro/2021**

Título: Projeto desenvolvimento de processo eletroquímico para tratamento de efluente do armazém de fertilizantes do porto de tubarão/ES e de rejeito de minério de ferro (eletro-amido-amina)

PROD. TEC. ITV MI – N0014/2021

Revisão

Classificação: ( ) Confidencial ( ) Restrita ( x ) Uso Interno ( ) Pública

01

**Informações Confidenciais** - Informações estratégicas para o Instituto e sua Mantenedora. Seu manuseio é restrito a usuários previamente autorizados pelo Gestor da Informação.

**Informações Restritas** - Informação cujo conhecimento, manuseio e controle de acesso devem estar limitados a um grupo restrito de empregados que necessitam utilizá-la para exercer suas atividades profissionais.

**Informações de Uso Interno** - São informações destinadas à utilização interna por empregados e prestadores de serviço.

**Informações Públicas** - Informações que podem ser distribuídas ao público externo, o que, usualmente, é feito através dos canais corporativos apropriados.

#### Nota de capa

1 - COPPE/UFRJ

2 - COPPE/UFRJ

3 - Pós-Doc ITV/CAPES

**Citar como:** Dutra, Achilles Junqueira Bourdot *et al.* **Projeto desenvolvimento de processo eletroquímico para tratamento de efluente do armazém de fertilizantes do porto de tubarão/ES e de rejeito de minério de ferro (eletro-amido-amina)**; Ouro Preto: ITV, 2021. (Relatório Técnico N0014/2021).

#### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

D978p

Dutra, Achilles Junqueira Bourdot

Projeto desenvolvimento de processo eletroquímico para tratamento de efluente do armazém de fertilizantes do porto de tubarão/ES e de rejeito de minério de ferro (eletro-amido-amina). Ouro Preto, MG: ITV, 2021.

113 p.: il.

Relatório Técnico (Instituto Tecnológico Vale) 2021

PROD. TEC. ITV MI - N0014/2021

DOI: 10.29223/PROD.TEC.ITV.MI.2021.14.Dutra

1. Efluente. 2. Fertilizantes. 3. Nitrogênio Amonical. 4. Cloreto. 5. Eletro-Oxidação. I. Brígido, Caroline. II. Lemos, Flávio. III. Santos, Iranildes. IV. Título.

CDD.23. ed. 669

Bibliotecária responsável: Nisa Gonçalves – CRB 2 - 525

## RESUMO EXECUTIVO

Dentre as diversas operações que ocorrem no Porto de Tubarão, tem-se o manuseio de produtos fertilizantes. As atividades de descarregamento de navios, transporte de produtos para os armazéns e o carregamento de trens para escoamento dos produtos leva à perda de produtos. A água utilizada para lavagem de equipamentos e do píer, associada à água pluvial, gera efluente contendo elevada concentração de nitrogênio amoniacal, cuja concentração varia em função da sazonalidade da operação portuária e da área onde o efluente é gerado. Em geral, o efluente gerado no píer tem menor concentração de nitrogênio amoniacal que o gerado nos armazéns. Em função da composição química, o efluente precisa ser tratado para atender as especificações exigidas pelos órgãos ambientais antes do descarte. Desta forma, o principal objetivo do trabalho foi desenvolver rota de processo para tratamento de efluente do Porto de Tubarão por eletro-oxidação. Os resultados obtidos, em escala de bancada, mostraram que é possível realizar o tratamento do efluente e equandr-lo dentro das especificações exigidas pela legislação nacional (CONAMA 430/2011) e municipal (CONDEMA 02/1991), independente da concentração de nitrogênio amoniacal. Entretanto, foi observado que quanto maior a concentração de nitrogênio amoniacal maior será o tempo de tratamento necessário e, maior a possibilidade de geração de subprodutos, tais como nitrato e cloraminas. Para reduzir esses efeitos indesejáveis, a solução seria fazer diluição antes do tratamento utilizando efluente com menor concentração de nitrogênio amoniacal, o originado no píer. Degradação de 100% foi atingida utilizando efluente diluído (1:6 com solução salina) depois de 8h a uma densidade de corrente de  $40 \text{ mA.cm}^{-1}$ . O pré-tratamento de rejeito de minério de ferro por eletro-oxidação antes da flotação direta levou ao aumento da recuperação metálica de 72 para 84%. O teor de Fe no concentrado aumentou de 267 para 45%, enquanto que o teor de Si reduziu de 63 para 33% depois do pré-tratamento do rejeito.

**Obs.:** *a implantação da unidade piloto (Anexo 3) foi paralisada em nov/2018 por iniciativa da área de Meio Ambiente do Porto de Tubarão. Motivo: contratação de empresa terceirizada devido à urgência do tema para as operações portuárias. A etapa do projeto referente ao tratamento de rejeito de minério de ferro antes da flotação direta também foi paralisada, a pedido da área, devido à instalação de concentradores magnéticos para rejeito.*

## RESUMO

O Porto de Tubarão, localizado em Vitória/ES, recebe diferentes tipos de produtos fertilizantes. As operações de manuseio: descarregamento de navios, armazenamanto e carregamento de trens para escoamento dos produtos, inevitavelmente, causa perda de produtos. Entre o manuseio dos diferentes fertilizantes ocorre limpeza de equipamentos e do píer. Desta forma, o uso de água, assim como a água pluvial, promove a solubilização dos produtos gerando um efluente contendo elevada concentração de nitrogênio amoniacal e cloreto cujas concentrações variam, em função da intensidade das chuvas e sazonalidade da operação portuária, e podem ser superiores a 41 e 8 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O efluente gerado é armazenado em lagoas e tanques e; devido à composição química deve ser tratado antes do descarte. O principal objetivo do trabalho foi identificar as melhores condições para tratamento deste efluente do Porto de Tubarão por eletro-oxidação para descarte, de acordo com a legislação nacional e municipal. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da densidade de corrente e da concentração de cloreto favoreceram à eletro-oxidação do N-NH<sub>3</sub>. A conversão de N-NH<sub>3</sub> a subprodutos (nitrito, nitrato e cloraminas), a partir da amostra real, mostrou-se mais eficiente com o anodo de Ti/RuO<sub>2</sub> quando comparado com o anodo de aço inoxidável 304. Uma conversão de NH<sub>3</sub> de 49% foi obtida depois de 3h de tratamento usando o eletrodo de T/RuO<sub>2</sub>. A conversão aumentou de 49 para 69% quando o tempo de eletrólise foi aumentado de 4 para 8h. Uma degradação de 100% foi atingida com efluente diluído (1:6 com solução salina) depois de 8h numa densidade de corrente de 40 mA.cm<sup>-2</sup>. Os resultados obtidos para o tempo de vida acelerado mostraram que o anodo de Ti/RuO<sub>2</sub> apresentou resistência de 285 h na presença do efluente diluído (1:6 com solução salina), pH 9 e a uma densidade de corrente aplicada de 100.000 mA.cm<sup>-2</sup>. Considerando que a densidade de corrente aplicada nos ensaios de eletro-oxidação foi de 40 mA.cm<sup>-2</sup>, isto indica que, nessas condições, o anodo teria um tempo de vida útil, sem perda da atividade eletrocatalítica, de aproximadamente 20.000 h. O pré-tratamento do rejeito de minério de ferro por eletro-oxidação antes da flotação direta levou ao aumento da recuperação metálica de 72 para 84%, enquanto o teor de Fe no concentrado aumentou de 25,4 para 45%, e o de SiO<sub>2</sub> foi reduzido de 63 para 33% depois do pré-tratamento.

**Palavras-chave:** Efluente. Fertilizantes. Nitrogênio amoniacal. Cloreto. Eletro-oxidação.

## ABSTRACT

The Port of Tubarão, located in Vitória/ES, receives different types of fertilizer products. Handling operations: unloading ships, storing and loading trains, to transport products, inevitably cause loss of products. Between handling the different fertilizers there is cleaning of equipment and the pier. In this way, the use of water, as well as rainwater, promotes the solubilization of the products, generating an effluent containing a high concentration of ammoniacal nitrogen and chloride whose concentrations vary, depending on the intensity of rainfall and the seasonality of the port operation, and can be greater than 41 and 8 g.L<sup>-1</sup>, respectively. The effluent generated is stored in ponds and tanks and, due to its chemical composition, it must be treated before disposal. The main objective of the work was to identify the best conditions for the treatment of this Port of Tubarão effluent by electro-oxidation for disposal, in accordance with national and municipal legislation. The obtained results showed that the increase of current density and chloride concentration favored the electro-oxidation of NH<sub>3</sub>-N. The conversion of NH<sub>3</sub>-N to by-products (nitrite, nitrate and chloramines) from the real sample was more efficient with the Ti/RuO<sub>2</sub> anode when compared to the AISI 304 stainless steel anode. An NH<sub>3</sub>-N conversion of 49 % was obtained after 3h of treatment using the T/RuO<sub>2</sub> electrode. The conversion increased from 49 to 69% when the electrolysis time was increased from 4 to 8h. A 100% degradation was achieved with diluted effluent (1:6 with saline solution) after 8h with a current density of 40 mA.cm<sup>-2</sup>. The results obtained for the accelerated lifetime test showed that the Ti/RuO<sub>2</sub> anode presented a resistance of 285 h in the presence of diluted effluent (1:6 with saline solution), pH 9 and at an applied current density of 100,000 mA.cm<sup>-2</sup>. Considering that the current density applied in the electro-oxidation tests was 40 mA.cm<sup>-2</sup>, this indicates that, under these conditions, the anode would have a useful lifetime, without loss of electrocatalytic activity, of approximately 20,000 h. The pre-treatment of iron ore tailings by electro-oxidation before direct flotation led to an increase of metallic recovery from 72 to 84%; while the Fe content in the concentrate increased from 25.4 to 45%, and that of SiO<sub>2</sub> was reduced from 63 to 33% after the pre-treatment.

**Keywords:** Effluent. Fertilizers. Ammoniacal nitrogen. Chloride. Electro-oxidation.