

## TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA USANDO $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$

Crislânia Carla de Oliveira Morais<sup>1</sup>, André Jailson Cabral da Silva<sup>1</sup>, Williane Simões Dantas<sup>1</sup>,  
Artur Jesus Motheo<sup>2</sup>, Suely Souza Leal Castro<sup>1\*</sup>

1 Departamento de Química, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, CP 70, CEP 59625-620, Mossoró, RN, Brasil.

2 Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Avenida Trabalhador Sancarlense, 400, CEP 13566-590, São Carlos, SP, Brasil.

### RESUMO

A oxidação eletroquímica é uma alternativa promissora para o tratamento de matrizes complexas, como é o caso da água produzida (AP). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do ânodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  no tratamento eletroquímico de efluentes reais da indústria de produção de petróleo (AP doce, salobra e salina). Para todas as matrizes foram avaliadas três densidades de corrente (10, 20 e 30  $\text{mA cm}^{-2}$ ) à temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  °C); para acompanhar o processo de degradação foi utilizado a demanda química de oxigênio (DQO), que foi medida a cada 30 minutos de eletrólise; o pH foi registrado antes e após as eletrólises. O processo foi dependente da densidade de corrente aplicada e da matriz do efluente, que apresentou diferentes concentrações de cloreto e DQO. A maior remoção de carga orgânica foi obtida no tratamento da AP salobra, cuja remoção foi de 100% após 120 minutos de eletrólise em 30  $\text{mA cm}^{-2}$ , com um consumo energético de 13,77  $\text{kWh dm}^{-3}$ ; para a AP doce, a remoção média foi de 96% quando foi aplicada a densidade de corrente de 20  $\text{mA cm}^{-2}$  durante 240 minutos de eletrólise, consumindo 83,95  $\text{kWh dm}^{-3}$  de energia; e para a AP salina, a remoção foi de 70%, tendo sido obtida após 10 horas de eletrólise na densidade de corrente de 30  $\text{mA cm}^{-2}$  (50,68  $\text{kWh dm}^{-3}$ ). As diferentes concentrações de  $\text{Cl}^-$  presentes nos efluentes promoveram a eletrogeração de espécies de cloro ativo (oxidantes fortes), favorecendo a eficiência do tratamento. A eficiência e a rapidez da oxidação eletroquímica

\*E-mail: [suelycastro@uern.br](mailto:suelycastro@uern.br)

estimulam a sua aplicabilidade como uma alternativa no tratamento das águas de produção de petróleo.

**Palavras-Chave:** Tratamento eletroquímico, Ânodos dimensionalmente estáveis, Oxidação, Água produzida.

## EFFLUENT TREATMENT OF PETROCHEMICAL INDUSTRY USING $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$

### ABSTRACT

The electrochemical oxidation is a promising alternative for the treatment of complex matrices such as produced water (PW). The objective of this study was to evaluate the performance of the  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  anode in electrochemical treatment of real effluents from the oil production industry (fresh, brine and saline PW). For all matrices were performed three current densities (10, 20 and 30  $\text{mA cm}^{-2}$ ) at room temperature ( $25 \pm 1$  °C); to track the degradation process was used the chemical oxygen demand (COD), which was measured every 30 minutes of electrolysis; the pH was recorded before and after electrolysis. The process was dependent on the applied current density and the effluent matrix, which had different concentrations of chloride and COD. The largest removal of organic was obtained in the treatment of brine PW, whose removal was 100% after 120 minutes electrolysis at 30  $\text{mA cm}^{-2}$  with an energy consumption of 13.77  $\text{kWh dm}^{-3}$ ; to fresh PW, the average removal rate was 96% when the current density of 20  $\text{mA cm}^{-2}$  was applied during 240 minutes of electrolysis, consuming 83.95  $\text{kWh dm}^{-3}$  of energy; and the saline PW, the removal was 70% and was obtained after 10 hours of electrolysis at current densities of 30  $\text{mA cm}^{-2}$  (50.68  $\text{kWh dm}^{-3}$ ). The different concentrations of  $\text{Cl}^-$  present in the effluents promoted the electrogeneration of active chlorine species (strong oxidants), favoring treatment efficiency. The efficiency and speed of electrochemical oxidation stimulate its applicability as an alternative in the treatment of petroleum production waters.

**Keywords:** Electrochemical treatment, Dimensionally stable anode, Oxidation, Produced water.

## INTRODUÇÃO

A água produzida (AP) é um efluente gerado durante as atividades de exploração, perfuração e produção de petróleo. Em média, para cada m<sup>3</sup>/dia de petróleo produzido são gerados cerca de 3 a 4 m<sup>3</sup>/dia de AP, podendo chegar a mais de 7 m<sup>3</sup>/dia; portanto, é considerada como o principal agente poluidor das atividades petrolíferas, tanto pelo elevado volume de efluente que é gerado diariamente quanto pela sua toxicidade (RAMALHO, MARTINEZ-HUITLE e SILVA 2010; DIYA'UDDEN, DAUD e AZIZ, 2011; ROCHA *et al.*, 2012).

A composição da AP é muito complexa, contendo alto teor de sais dissolvidos, óleo disperso, metais dissolvidos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, fenóis, entre outros (DIYA'UDDEN, DAUD e AZIZ, 2011; RASHEED, PADIAN e MUTHUKUMAR, 2011); de forma que o seu descarte *in natura* ou o seu reuso inadequado implica em efeitos nocivos ao meio ambiente e à saúde da população. Portanto, para a sua disposição final, o efluente deve ser adequadamente tratado, atendendo à legislação vigente, CONAMA 430/2011, que dispõe sobre os parâmetros, condições e padrões de lançamento de efluentes em um corpo receptor.

Várias técnicas de tratamento de AP têm sido propostas na literatura. Entretanto, muitas apresentam limitações operacionais, tais como: geração de gases tóxicos, transferência de fase do poluente, produção de lodo residual, seletividade na oxidação de compostos refratários, demanda por grande área territorial, dentre outras limitações (DA SILVA *et al.*, 2013).

Uma alternativa bastante promissora para o tratamento de efluentes de várias matrizes ambientais, inclusive os da indústria petrolífera, tem despertado o interesse da comunidade científica. Essa técnica é conhecida como Processos de Oxidação Avançada (POA) que têm como base a geração *in situ* de um poderoso agente oxidante e não seletivo, denominado de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ),  $E^\circ = 2,8 \text{ V vs. EPH}$ , capaz de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio reacional, podendo levar à formação de intermediários mais biodegradáveis ou à total mineralização, tendo como produtos ao final do tratamento o CO<sub>2</sub>, a H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (COMINELLIS 1994, PANIZZA e CERISOLA, 2009; REZENDE *et al.*, 2010; DA SILVA *et al.*, 2013; MORAIS *et al.*, 2013).

Dependendo da forma como esse oxidante é gerado os POA são classificados como homogêneos e heterogêneos. Os homogêneos ocorrem em uma única fase e envolvem reações com ozônio ( $O_3$ ) e/ou peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), por exemplo, e os sistemas heterogêneos empregam semicondutores como catalisadores, ambos com ou sem radiação UV ou visível. Dentre os processos heterogêneos, os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA) têm demonstrado alta eficiência na degradação de poluentes orgânicos altamente persistentes (DA SILVA *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2016). Estes processos são caracterizados pela eletrogeração de espécies oxidantes fortes (por exemplo, radicais  $\bullet OH$ , cloro ativo, peróxido de hidrogênio e outros), sendo a sua produção fortemente dependente do meio reacional e da natureza do material eletrocatalítico, o que promove a conversão/combustão da matéria orgânica, por diferentes mecanismos (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015). Os PEOA são considerados tecnologias limpas em ascensão; além de terem o elétron como reagente principal e apresentarem alta eficiência na remoção da carga orgânica, têm como vantagens o uso de equipamentos simples e compactos, de fácil controle e manuseio (PANIZZA e CERISOLA, 2009; DA SILVA *et al.*, 2013; MORAIS *et al.*, 2013).

Atualmente, vários materiais eletródicos têm sido usados para tratar águas e efluentes, e dentre estes, os eletrodos tipo Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) têm apresentado excelentes desempenhos e longo tempo de vida (WU *et al.*, 2014; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015). Os ADE consistem de uma base metálica, frequentemente de titânio, revestida com óxidos de metais nobres (por exemplo:  $TiO_2$ ,  $RuO_2$  e  $IrO_2$ ) para catalisar a geração de radicais  $\bullet OH$  por meio da oxidação de moléculas de água na superfície eletródica pela passagem de corrente elétrica. A adsorção destes radicais sobre o eletrodo conduz à formação de óxidos metálicos com estados de oxidação superiores ( $MO_{x+1}$ ), que são os responsáveis pela oxidação do material orgânico presente no meio eletrolítico, assim como pela reação de evolução de oxigênio (REO, reação paralela que ocorre via decomposição química dos óxidos superiores), competindo com a degradação da matéria orgânica.

Entretanto, os mecanismos de oxidação dos compostos orgânicos são influenciados não somente por reações a partir da geração dos radicais  $\bullet OH$ , mas também pela presença de outras espécies contidas nos efluentes (como a AP) e que geram outros oxidantes. Este é o caso dos íons cloreto ( $Cl^-$ ) que durante as eletrólises são convertidos à espécies de cloro ativo,

que são agentes oxidantes fortes, auxiliando no processo de degradação da matéria orgânica (REZENDE *et al.*, 2010). Porém, atenção deve ser dada à possível formação de compostos organoclorados (em geral muito tóxicos) no meio reacional. Neste sentido, devido à baixa sobrevoltagem para as reações de evolução de oxigênio e de cloro (RECI), os eletrodos tipo ADE são particularmente atrativos, uma vez que o uso de condições operacionais adequadas evita a produção de íons clorato e perclorato no meio (PALMAS *et al.*, 2007; MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2015).

Vários estudos têm sido desenvolvidos usando os PEOA para degradar compostos orgânicos, como os presentes em efluentes têxteis (MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA, 2011; MORAIS *et al.*, 2013), de carcinicultura (MENEZES *et al.*, 2016) e petroquímicos (SANTOS, *et al.*, 2006; RAMALHO, MARTINEZ-HUITLE e SILVA, 2010; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013), os fármacos (SIRÉS e BRILLAS, 2012; HUSSAIN *et al.*, 2015), os compostos fenólicos (GARG, MISHRA e CHAND, 2010; REZENDE *et al.*, 2010; FORNAZARI *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2016), o ácido húmico (PINHEDO *et al.*, 2005; LIAO *et al.*, 2008), a celulose (BUZZINI *et al.*, 2007), os micro-organismos (TRIGUEIRO *et al.*, 2016), os agrotóxicos como atrazina (MALPASS *et al.*, 2007; MALPASS *et al.*, 2013) e carbamatos (MIWA *et al.*, 2006; MALPASS *et al.*, 2009), entre outros.

Nos trabalhos envolvendo o tratamento eletroquímico de efluentes da indústria petroquímica, vários materiais eletródicos têm sido testados com vistas a obter uma metodologia que atenda às legislações ambientais, mas que também apresente custo economicamente viável para sua aplicação industrial. A eficiência do ADE  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  foi avaliada por Santos *et al.* (2006) na eletro-oxidação de resíduos oleosos produzidos durante a extração e o refinamento de petróleo da planta da Petrobras/UN-SEAL (Pilar, AL, Brasil). Neste trabalho, a remoção da carga orgânica foi dependente tanto da carga aplicada, quanto da temperatura e do tempo de eletrólise, sendo que a melhor condição foi obtida aplicando uma densidade de corrente ( $j$ ) de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de 70 h.

Ramalho *et al.* (2010) aplicaram a tecnologia eletroquímica na remoção de hidrocarbonetos da AP gerada pela exploração de petróleo na planta da Petrobras/Plataforma de Curimã, RN, Brasil, utilizando um reator de fluxo (volume de  $5 \text{ dm}^3$ ) e um ADE de  $\text{Ti/Ru}_{0,23}\text{Ti}_{0,66}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_2$ . Os resultados mostraram que a eficiência de remoção da carga orgânica

(98, 97, 95 e 84%) foi inversamente proporcional à taxa de fluxo (0,25; 0,5; 0,8 e 1,3 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>). O tratamento eletroquímico da AP (planta da Petrobrás, RN, Brasil) também foi feito utilizando ânodos de platina suportado em titânio (Ti/Pt), que removeu 80% de DQO, e diamante dopado com boro (DDB), que apresentou os melhores resultados, removendo 98% de DQO nas mesmas condições operacionais (60 mA cm<sup>-2</sup>); porém, o custo energético foi consideravelmente elevado, sendo de 139,52 kWh dm<sup>-3</sup> para o Ti/Pt e 109,80 kWh dm<sup>-3</sup> para o DDB (ROCHA *et al.*, 2012).

Considerando que, a depender das características do solo onde o petróleo está confinado, diferentes tipos de AP podem ser encontradas, DA SILVA *et al.* (2013) avaliaram o desempenho dos eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e DDB em reator de fluxo, durante o tratamento das APs doce, salobra e salina geradas pela indústria petroquímica (Bacia Potiguar/Petrobrás, RN, Brasil). Quando ambos materiais eletródicos foram comparados sob as mesmas condições operacionais, maior eficiência nas remoções de COT e DQO foi obtida usando o eletrodo de DDB, apesar de ter apresentado maior consumo energético. Os autores verificaram, também, que a eficiência do tratamento eletroquímico foi fortemente dependente da natureza do efluente e do material de eletrodo utilizado, além das condições experimentais; para a AP doce e salobra obteve-se a remoção completa de DQO, enquanto que para a AP salina a remoção de DQO foi de cerca de 50%, para ambos o eletrodos.

Apesar dos diversos materiais testados como ânodo no tratamento da AP, uns foram aplicados apenas a um tipo de AP e outros ainda não estão disponíveis comercialmente a um custo compatível para aplicação em grande escala. Assim, considerando as vantagens descritas anteriormente sobre os ADE; a sua ampla utilização em eletrolisadores das indústrias de cloro-soda, corroborando com trabalhos que relatam sobre o seu longo tempo de vida; e a sua fácil disponibilidade em escala industrial, o ADE Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub> pode ser uma alternativa para o tratamento de AP com diferentes concentrações de cloreto. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o desempenho deste ADE-Cl<sub>2</sub> em um sistema eletroquímico de batelada, no tratamento das três classes de AP (doce, salobra e salina) *in natura*, oriundas da Base da PETROBRAS-Mossoró, RN/Brasil, no que diz respeito à remoção da carga orgânica, tempo e consumo energético.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Reagentes e amostras de água de produção

Todas as análises foram realizadas utilizando reagentes químicos de padrão analítico e água deionizada. As amostras de AP *in natura* foram fornecidas pela Base da PETROBRAS, localizada em Mossoró, no Estado do Rio Grande do Norte/Brasil. Como as AP ainda apresentavam resíduos de óleo bruto (petróleo), as amostras foram primeiro submetidas a um processo de filtração em algodão e depois acondicionadas sob refrigeração para posterior caracterização físico-química e tratamento eletroquímico.

Com base no teor de salinidade de cada amostra, as AP foram classificadas como doce, salobra e salina (CONAMA 357/2005). As características físico-químicas das amostras dos efluentes foram determinadas usando metodologias padrão (APHA, 2005) e encontram-se apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Resultados das análises físico-químicas das amostras de água produzida doce, salobra e salina.

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	ÁGUA DE PRODUÇÃO		
	Doce	Salobra	Salina
pH	7,7	6,8	5,9
DQO (mg/L de O <sub>2</sub> )	1.070	1.600	9.980
Condutividade (mS/cm)	0,6	8,0	208,4
Salinidade (mg/L)	40,0	2.018	103.671
Cloretos (mg/L)	24,3	1.225	62.907

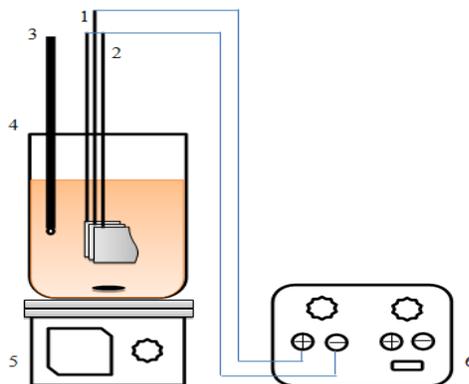
### Construção dos Eletrodos

O ânodo foi construído a partir de telas de ADE de uso industrial, fornecido pela De Nora do Brasil, de 0,5 mm de espessura, com composição em mol de 34% de óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) e 66 % de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), representado por Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub>. As placas foram cortadas em formato retangular, com área geométrica de 13 cm<sup>2</sup>. Como cátodo foi utilizado duas placas de aço inox-316 totalizando uma área geométrica de 30 cm<sup>2</sup>.

### Sistema Eletrolítico

O tratamento eletroquímico foi conduzido em uma célula eletroquímica de compartimento único, contendo 250,0 mL de amostra de AP. Os eletrodos, cátodo e ânodo, foram montados em paralelo (ADE entre duas placas de aço inox), de forma que a distância entre eles se mantivesse em torno de 0,5 cm. Em seguida, os eletrodos foram conectados à uma fonte de alimentação de marca MINIPA, modelo MLP-3303, de 3A/5V, e as eletrólises foram efetuadas sob agitação constante, mantida com um agitador magnético de marca QUIMIS, e aplicação de corrente constante (Figura 1).

**Figura 1:** Esquema do sistema eletroquímico, 1) ADE; 2) cátodo; 3) eletrodo de pH; 4) célula eletrolítica; 5) agitador magnético e 6) fonte de alimentação.



Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados à temperatura de  $25 \pm 1$  °C, nas densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA cm<sup>-2</sup>. Para avaliar a eficiência do tratamento na remoção da carga orgânica do efluente petrolífero, a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) foi monitorada durante as eletrólises, retirando-se alíquotas de 1 mL a cada 30 minutos, por um período de 300 minutos para os experimentos com as amostras de AP doce; a cada 15 minutos na primeira hora e 30 minutos posteriormente, por um período de 150 minutos para AP salobra; e de 1 mL a cada hora durante 600 minutos para AP salina. As análises de DQO foram feitas usando um fotômetro modelo HI 83099, da marca HANNA, após as amostras terem passado por um processo de digestão à temperatura de 150 °C, em um meio contendo reagente faixa HI 93754B-25, por um período de duas horas, em um reator modelo HI 839800, ambos também da marca HANNA. O potencial da célula ( $\Delta E_C$ ) foi

registrado a cada 30 minutos para avaliação do consumo energético e o pH foi registrado antes e após as eletrólises, utilizando um medidor multiparamétrico modelo 5 Star, de marca Orion.

Após cada eletrólise foi feita uma limpeza dos eletrodos, pois foi observado uma deposição de material no cátodo. Para o processo de limpeza e reativação, os eletrodos foram imersos em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e, em seguida, foi aplicado uma corrente de  $0,5 \text{ A}$  durante cinco minutos (PARRA *et al.*, 2015).

### Consumo Energético

A quantidade de energia consumida por unidade de volume de efluente tratado, comumente expressa como consumo energético (CE), em  $\text{kWh dm}^{-3}$ , foi determinada utilizando-se a seguinte equação (ROCHA *et al.*, 2012):

$$CE = \frac{\Delta E_C I t}{3.600 V} \quad (1)$$

onde  $t$  é o tempo de eletrólise (s),  $\Delta E_C$  é a média do potencial da célula (V),  $I$  é a corrente de eletrólise (A) e  $V$  é o volume da amostra ( $\text{dm}^3$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

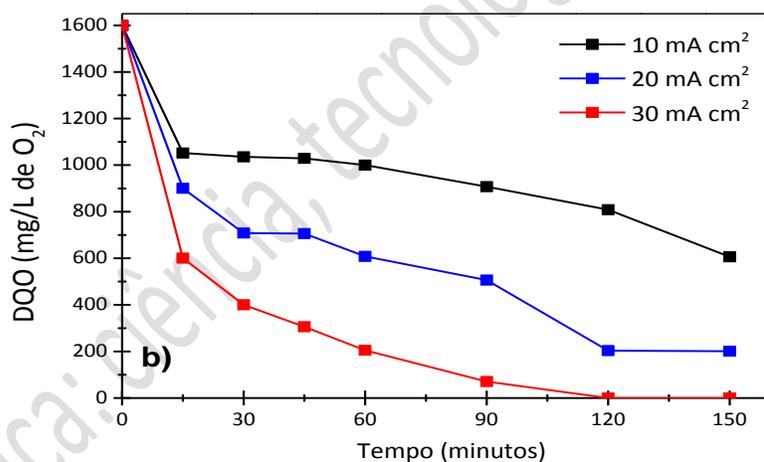
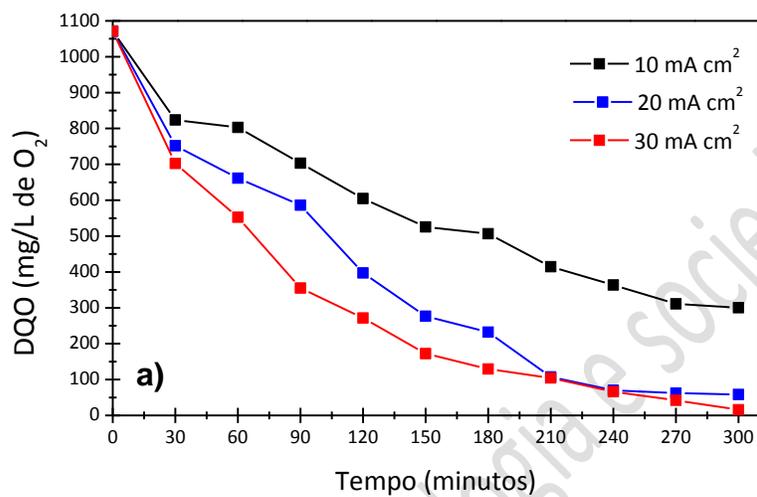
### Processo de Degradação Eletroquímica

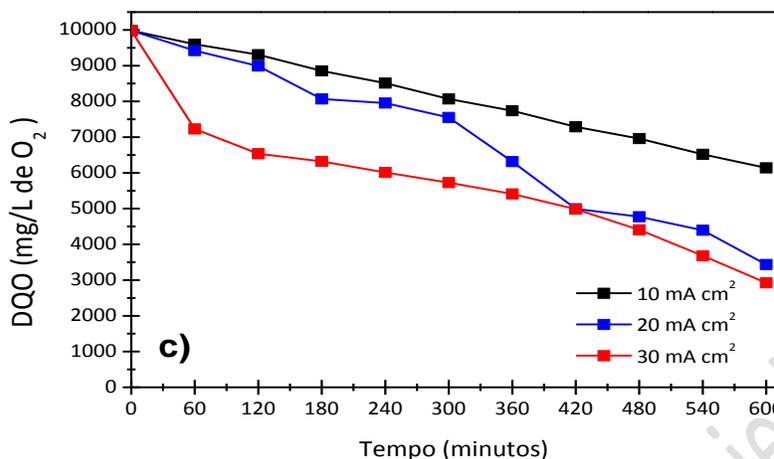
Os dados apresentados na Tabela 1 mostraram que os efluentes da indústria de petróleo são muito diferentes em sua natureza físico-química, devido ao fato de que a sua composição depende da geologia do local de exploração e dos produtos químicos adicionados durante o processo de perfuração. Como consequência, as respostas ao tratamento eletroquímico também são diferentes.

A Figura 2 mostra o efeito da densidade de corrente aplicada ( $10, 20$  e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ ) sobre a remoção de DQO como uma função do tempo de eletrolise, usando o eletrodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , para as AP doce (2a), salobra (2b) e salina (2c); a DQO foi utilizada para monitorar a evolução do processo de degradação durante as eletrólises, pois este parâmetro

reflete a quantidade de matéria orgânica (biodegradável e refratária) removida durante o tratamento de efluentes.

**Figura 2:** Remoção da DQO em função do tempo de eletrólise durante o tratamento da AP doce (a), salobra (b) e salina (c), em diferentes densidades de corrente aplicada.





De acordo com os resultados representados na Figura 2, a velocidade da reação de degradação aumenta na medida em que a densidade de corrente aplicada é aumentada, independentemente do tipo de AP tratada. Porém, a maior remoção de carga orgânica foi obtida no tratamento da matriz de AP salobra, que foi de 100% após 120 minutos de eletrólise em 30 mA cm<sup>-2</sup> (Figura 2b). No caso da AP doce (Figura 2a), a remoção alcançou 98% quando a densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup> foi aplicada durante 300 minutos de eletrólise; e para a AP salina (Figura 2c), a maior remoção (70%) foi obtida somente após 600 min (10 horas) de eletrólise na mesma densidade de corrente. Nos tratamentos da AP doce e salina (Figura 2a e 2c) observou-se também que o aumento da densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> para 30 mA cm<sup>-2</sup> não resultou em um aumento significativo na remoção de DQO durante o tempo de eletrólise utilizado, demonstrando favorecimento da RDO na maior densidade de corrente aplicada. Além disso, os resultados apresentados na Figura 2 mostram que quando as densidades de corrente maiores foram aplicadas no tratamento das diferentes matrizes de AP, maiores taxas de remoção de DQO foram atingidas na primeira hora de eletrólise, e no decorrer da mesma, a cinética de remoção da carga orgânica tornou-se mais lenta, indicando formação de subprodutos refratários no meio eletrolítico. Isto significa que a eficiência de degradação foi limitada pelo transporte de massa do material orgânico para a superfície do eletrodo, ou seja, os subprodutos formados foram o fator limitante, reduzindo a eficiência do tratamento eletroquímico.

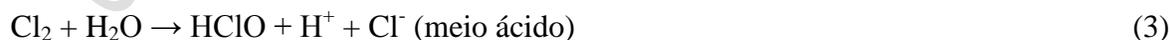
Para compreender a performance do tratamento eletroquímico da AP usando o eletrodo Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub>, duas características devem ser consideradas: a primeira é que o ADE é um

ânodo ativo, e portanto, depende principalmente do mecanismo de óxido superior; e a outra, de grande relevância, é que os efluentes petroquímicos contém íons cloreto, que são oxidados durante as eletrólises, gerando cloro ativo.

No primeiro caso, a superfície do ânodo ativo ( $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ ,  $\text{MO}_x$ ) interage fortemente com os radicais  $\bullet\text{OH}$  produzidos durante a eletrólise da água ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) formando os óxidos superiores ( $\text{MO}_x(\bullet\text{OH}) \rightarrow \text{MO}_{x+1} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ), que participam como mediadores na oxidação da matéria orgânica ( $\text{R} + \text{MO}_{x+1} \rightarrow \text{RO} + \text{MO}_x$ ), que por sua vez, compete com a reação paralela de evolução de oxigênio ( $\text{MO}_{x+1} \rightarrow \text{MO}_x + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ). No entanto, uma parte dos radicais  $\bullet\text{OH}$  também podem permanecer livres sobre a superfície do ânodo degradando a matéria orgânica nas vizinhanças do eletrodo (DA SILVA *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2016). Assim, tanto os radicais  $\bullet\text{OH}$  quanto os óxidos superiores, cujas concentrações dependem da densidade de corrente aplicada, promovem a degradação eletroquímica da matéria orgânica à outros compostos oxidados.

Por outro lado, devido à variedade de compostos presentes na AP, reações químicas secundárias ocorrem no meio eletrolítico tornando o processo de degradação muito mais complexo, favorecendo, ou não, o tratamento. Neste sentido, considerando a quantidade de íons cloreto presente nas AP doce, salobra e salina (Tabela 1) e o fato de que estes geram cloro ativo (como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ ) em solução, o aumento na densidade de corrente aplicada promove, principalmente, a oxidação mediada por espécies de cloro ativo (SANTOS *et al.*, 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2009; ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013).

O mecanismo de eletrogeração destas espécies começa quando os íons cloreto são oxidados formando gás cloro (Equação 2), que por sua vez difunde-se, tanto em meio ácido como alcalino, formando grandes quantidades de ácido hipocloroso ou hipoclorito, conforme Equações 3 e 4, respectivamente (SANTOS *et al.*, 2006):



Analisando o pH das soluções de eletrólise, inicialmente de 7,7 e 6,8 para as AP doce e salobra, respectivamente, e 5,9 para a AP salina (Tabela 1), os valores aumentaram para até 9,3 e 8,3 para as AP doce e salobra, respectivamente, enquanto que para a AP salina o pH foi

reduzido para 3,1 quando a densidade de corrente aplicada foi de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , e aumentou para até 6,1 na densidade de corrente aplicada de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  (Tabela 2).

A formação de cada espécie de cloro ativo é bastante influenciada pelas condições do meio, principalmente pelo pH (CHENG e KELSALL, 2007). No presente trabalho, os dados de pH são indicativos de que a espécie de cloro ativo predominante durante as eletrólises da AP doce foi o íon  $\text{OCl}^-$  ( $E = 1,47 \text{ V vs. EPH}$ ), apesar de que o  $\text{HOCl}$  ( $E = 1,63 \text{ V vs. EPH}$ ) também podia estar ativo devido ao equilíbrio existente entre estas espécies ( $\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+$ ) e a grande acidez na superfície do eletrodo devido a concomitante evolução de oxigênio; para a AP salobra o predomínio foi do  $\text{HOCl}$ ; e para o tratamento da AP salina, aplicando-se a densidade de corrente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , a espécie predominante no meio reacional foi o  $\text{Cl}_2$  ( $E = 1,36 \text{ V vs. EPH}$ ), e para 20 e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  foi o  $\text{HOCl}$  ( $E = 1,63 \text{ V vs. EPH}$ ). Estes dados de potencial sugerem uma contribuição considerável das espécies de cloro ativo na remoção da DQO para as AP doce e salobra, e no aumento da remoção da DQO para a AP salina em densidades de corrente aplicadas maiores, via oxidação indireta da matéria orgânica. Por outro lado, os resultados indicam que compostos recalcitrantes foram formados, muito provavelmente organoclorados, quando a AP salina foi tratada via eletro-oxidação.

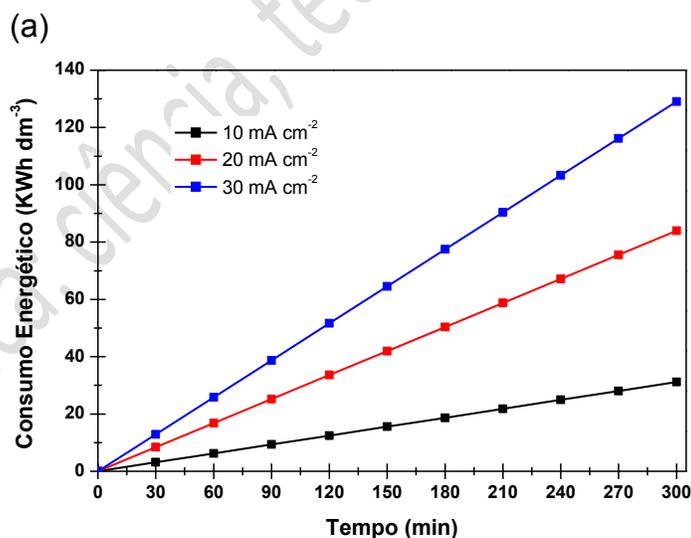
**Tabela 2:** Parâmetros avaliados após o tratamento eletroquímico das amostras de água produzida doce, salobra e salina, em diferentes densidades de corrente ( $10, 20$  e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ ).

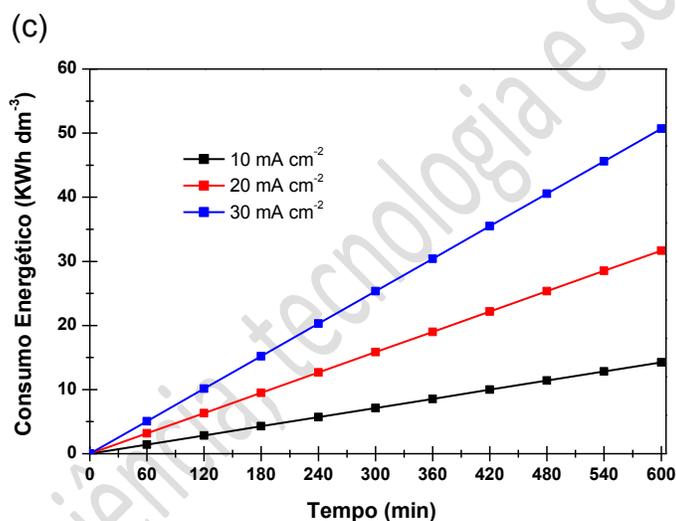
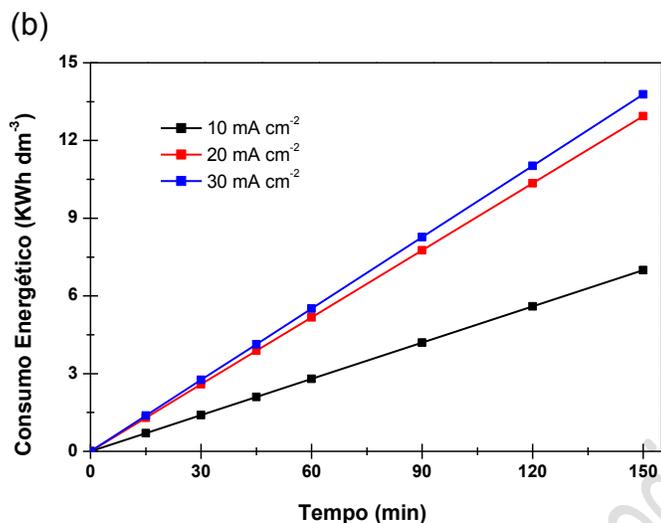
Água produzida	j ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Parâmetros avaliados		
		pH	$\Delta E_C$ (V)	Tempo de eletrólise (minutos)
Doce	10	8,0	11,8	300
	20	9,0	15,9	300
	30	9,3	16,3	300
Salobra	10	7,9	4,10	150
	20	8,1	4,90	150
	30	8,3	5,30	150
Salina	10	3,1	2,70	600
	20	5,7	3,10	600
	30	6,1	3,30	600

### Estimativa do Consumo Energético

Na Figura 3 encontram-se representados os valores de consumo de energia calculados para o tratamento das diferentes classes de AP (doce, salobra e salina), quando diferentes densidades de corrente foram aplicadas. Os resultados mostram que o consumo energético para cada tipo de AP foi dependente da densidade de corrente aplicada e do tempo de eletrólise. Comparando-se as três classes de AP, percebe-se que o maior consumo energético foi usado para tratar a AP doce, o que pode ser atribuído à baixa condutividade elétrica do meio reacional ( $0,6 \text{ mS cm}^{-1}$ ) quando comparada com as demais classes de AP (Tabela 1), dificultando o fluxo de carga no meio eletrolítico, aumentando a resistência ôhmica e, conseqüentemente, elevando o consumo de energia (ROCHA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2013). Para esta classe de AP, o melhor desempenho foi obtido aplicando-se a densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , que removeu cerca de 96% de DQO após 240 minutos, demandando um consumo de energia de  $83,9 \text{ kWh dm}^{-3}$ .

**Figura 3:** Consumo de energia em função do tempo de eletrólise para o tratamento eletroquímico da AP doce, salobra e salina, em diferentes densidades de corrente.





Por outro lado, o tratamento da AP salobra demandou um consumo de energia menor, o que pode ser atribuído à quantidade de sais presente na amostra, o que garante uma condutividade elétrica significativa durante o tratamento eletrolítico, além de que, segundo BONFATTI *et al.* (2000), o tratamento eletroquímico em meio contendo íons cloreto é feito usando potenciais menores que aqueles requeridos para a oxidação anódica direta, diminuindo o consumo energético. Para essa matriz de efluente, o melhor desempenho foi obtido com a densidade de corrente de 30 mA cm<sup>-2</sup>, que removeu 100% de DQO em 120 minutos, consumindo 13,8 kWh dm<sup>-3</sup> de energia.

Para o tratamento da AP salina, apesar das eletrólises terem requerido um potencial de célula menor (Tabela 2), foi necessário um tempo maior para o tratamento. Para uma remoção de

70% de DQO foram necessários 600 minutos de eletrólise a  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ , consumindo  $50,68 \text{ kWh dm}^{-3}$  de energia; enquanto que aplicando uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , durante o mesmo tempo de eletrólise, obteve-se uma remoção de 65% de DQO, com um consumo de energia de  $31,68 \text{ kWh dm}^{-3}$ .

## **CONCLUSÕES**

O processo eletroquímico usando o ânodo  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  mostrou-se eficiente no tratamento das águas de produção de petróleo, provendo uma alta taxa de remoção de DQO, principalmente para o tratamento da AP doce e salobra, confirmando o potencial de aplicabilidade dos PEOA no tratamento de efluentes da indústria petroquímica. A eficiência do processo foi dependente da densidade de corrente aplicada ( $10, 20$  e  $30 \text{ mA/cm}^2$ ) e da natureza das amostras (AP doce, salobra e salina); os resultados mostraram que quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior foi a remoção da carga orgânica independentemente da AP estudada, sendo que este resultado foi mais expressivo na degradação da AP salobra. Como a eficiência do processo de tratamento foi fortemente dependente das condições operacionais, estas também afetaram os requerimentos de energia, que foram elevados. Vale salientar que os efluentes são diferentes, com concentrações de cloreto diferentes e, portanto, intermediários organoclorados diferentes podem ser produzidos, de forma que as condições operacionais devem ser considerados durante o tratamento de diferentes AP.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à De Nora do Brasil pelo fornecimento dos eletrodos e à PETROBRAS pelo fornecimento das amostras de águas produzidas. C.C.O.M agradece ao CNPq pela bolsa de iniciação científica (Processo 148027/2013-0).

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

APHA, American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, 21th ed., 2005.

BONFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M.; LODI, G.; DE BATTISTI, A.; Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147, 592.

BUZZINI, A. P.; PATRIZZI, L. J.; MOTHEO, A. J.; PIRES, E. C.; Journal of Environmental Management, 2007, 85, 847.

CHENG, C. Y.; KELSALL, G. H.; Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37, 1203.

DA SILVA, A. J. C.; DOS SANTOS, E. V.; MORAIS, C. C. O.; MARTÍNEZ-HUILTLE, C. A.; CASTRO, S. S. L.; Chemical Engineering Journal, 2013, 233, 47.

DIYA'UDDEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A.; Process Safety and Environmental Protection, 2011, 89 (2), 95.

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J.; Water, Air and Soil Pollution, 2012, 223, 4895.

GARG, A.; MISHRA, I. M.; CHAND, S.; Clean - Soil, Air, Water, 2010, 38 (1) 27.

HUSSAIN, S.; GUL, S.; STETER, J. R.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J.; Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22, 15004.

LIAO, A. A.; SPITZER, M.; MOTHEO, A. J.; BERTAZZOLI, R.; Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38, 721.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J.; Environmental Science Technology, 2007, 41 (20), 7120.

MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA, A. C. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J.; Journal of Hazardous Materials, 2009, 167, 224.

MALPASS, G. R. P.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J.; *Environmental Technology*, 2013, 34, 1043.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ROCHA, J. H. B.; *Exploration and Production: Oil and Gas Review*, 2011, 9 (2), 110.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O.; *Chemical Review*, 2015, 115, 13362.

MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J.; *Water Research*, 2006, 40, 3281.

MORAIS, C. C. O.; DA SILVA, A. J. C.; FERREIRA, M. B.; ARAÚJO, D. M.; ZANTA, C. L. P. S.; CASTRO, S. S. L.; *Electrocatalysis*, 2013, 4 (4), 312.

PALMAS, S.; POLCARO, A. M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; FERRARA, F.; *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 37 (11), 1357.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; *Chemical Review*, 2009, 109 (12) 6541.

PARRA, K. N.; GUL, S.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W. ; MOTHEO, A. J.; *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 1, 1.

PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R.; MOTHEO, A. J.; *Applied Catalysis. B, Environmental*, 2005, 57 (2), 75.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R.; *Fuel*, 2010, 89 (2), 531.

RASHEED, Q. J.; PADIAN, K.; MUTHUKUMAR, K.; Ultrasonics Sonochemistry, 2011 18 (5), 1138.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P.; LANZA, M. R. V.; Química Nova, 2010, 33 (5), 1088.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; Fuel Processing Technology, 2012, 96, 80.

SANTOS, M. J. R.; MEDEIROS, M. C.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MORAIS, C. C. O.; MAZZETTO, S. E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L.; Electrochimica Acta, 2016, 212, 95.

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; Chemosphere, 2006, 64 (3), 393.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; Environment International, 2012, 40, 212.

TRIGUEIRO, L. F.; SILVA, L. M.; ITTO, L. A. B. D.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MOTHEO, A. J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ALVES, J. J. F.; CASTRO, S. S. L.; Environmental Science and Pollution Research International, 2016. DOI: 10.1007/s11356-016-7243-7.

WU, W.; HUANG, Z.-H.; LIM, T.-T.; Applied Catalysis A, 480 (2014) 58.