

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS – PPGCN**  
**MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS – MCN**

**ANDRÉ JAILSON CABRAL DA SILVA**

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA  
DE PETRÓLEO**

**MOSSORÓ - RN**

**2013**

ANDRÉ JAILSON CABRAL DA SILVA

**TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA  
DE PETRÓLEO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, área de concentração em Recursos Naturais e linha de pesquisa Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Suely Souza Leal de Castro (UERN).

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle (UFRN).

MOSSORÓ - RN

2013

**Catálogo da Publicação na Fonte.**  
**Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Silva, André Jailson Cabral da.

Tratamento eletroquímico de efluentes da indústria de petróleo. / André Jailson Cabral da Silva. – Mossoró, RN, 2013.

77 f.

Orientador(a): Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Suely Souza Leal de Castro

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais.

1. Tratamento eletroquímico - Dissertação. 2. Degradação eletrocatalítica - Dissertação. 3. Indústria de petróleo - Efluentes - Dissertação. I. Castro, Suely Souza Leal de. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 363.7

André Jailson Cabral da Silva

## TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, sob orientação da Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro.

Dissertação Aprovada em: 28 de Fevereiro de 2013.

### BANCA EXAMINADORA



---

Profa. Dra. Suely Souza Leal de Castro – UERN (orientador)



---

Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle – UFRN (co-orientador)



---

Profa. Dra. Nedja Suely Fernandes – UFRN



---

Prof. Dr. Bergson da Cunha Rodrigues – UERN

MOSSORÓ-RN  
2013

Aos meus pais, Djalma e Maria.  
Ao meu irmão, Anderson.  
Ao Professor Régis Bernardo de Souza (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos dá força e nos instiga a descobrir os seus mistérios.

À Professora Dra. Suely Souza Leal de Castro que me ofereceu a oportunidade de realização deste trabalho. Agradeço aos ensinamentos ao longo desta jornada.

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle pela gentil disponibilidade e pelos esclarecimentos e aconselhamentos que facilitaram o desenvolvimento do trabalho.

À Professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves pelo toque refinado e alegre de suas colocações admiráveis.

À Professora Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta pelas contribuições durante as verificações deste trabalho.

Ao Professor Dr. Luiz Di Souza, um ser humano admirável do qual adquiri grandes princípios.

Aos companheiros de trabalho e discussões, Alriberto Silva e Leonardo Menezes. Senhores! Foi uma honra!

À Adriana Wandermurem pelas horas de paciência e compreensão ímpar.

Aos grupos de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica e do Laboratório de Físico-Química da UERN que contribuíram para realização das análises. Em especial, a Crislânia Morais e Williane Simões que foram magníficas.

Aos grupos de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica Aplicada, do Laboratório de Química Analítica e Meio Ambiente e do Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás da UFRN que colaboraram para realização das análises. Em especial, a Elisama Santos e Jéssica Rocha pelas valorosas contribuições.

À Secretaria de Planejamento e Gestão do Estado do Ceará pela liberação deste profissional.

À Secretaria de Educação do Estado do Ceará pelo incentivo na qualificação deste profissional.

À 10.<sup>a</sup> Coordenadoria Regional de Desenvolvimento da Educação, em especial ao Prof. Raimundo Célio Pereira de Carvalho, pelos cuidados quanto à documentação.

À PETROBRAS pelo fornecimento das amostras de efluentes.

À Comissão de Apoio de Pessoal do Ensino Superior pelo suporte financeiro.

A todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

OBRIGADO.

*"Não existe tal coisa como uma arte patriótica ou uma ciência patriótica. Arte e ciência pertencem, como todo bem maior, a todo o mundo e pode ser promovida apenas pelo fluxo livre de influência mútua entre todos os contemporâneos, em relação constante com tudo o que temos e sabemos do passado."*

Johann Wolfgang von Goethe

## RESUMO

A indústria de petróleo lida com problemas de difícil solução em relação às atividades voltadas para a proteção ambiental, devido à geração de enormes quantidades de resíduos de alta complexidade e toxidez, como as águas de produção (AP) de petróleo. O descarte ou o reúso destes efluentes industriais contendo compostos orgânicos pode causar sérios problemas ambientais e de saúde, pois, em sua maioria, são compostos tóxicos e refratários aos tratamentos comumente utilizados. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho dos eletrodos de DDB e Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na degradação eletrocatalítica de poluentes orgânicos dos diferentes tipos de águas de produção de petróleo (doce, salobra e salina), com ênfase nas condições eletroquímicas que promovam uma maior eficiência de corrente com menor custo de energia. Durante as eletrólises foram monitorados alguns parâmetros, como o potencial, temperatura, pH, condutividade e DQO, e a eficiência do processo foi avaliada em termos de eficiência de corrente, consumo energético e custo operacional. A caracterização das amostras mostrou que os efluentes apresentam uma carga muito alta de matéria orgânica e inorgânica. Dentre os processos de remoção de DQO da água produzida doce, o material eletrodico que apresentou o melhor desempenho foi o ânodo ativo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a 5 mA cm<sup>-2</sup>, a 40 °C. A análise dos parâmetros operacionais revelou o menor consumo energético (2,38 kW h m<sup>-3</sup>) e o menor valor agregado para o tratamento do efluente (0,69 R\$ m<sup>-3</sup>). Para a água produzida salobra, o melhor desempenho foi obtido com o sistema de reatores combinados DDB-Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que removeu 100% da DQO na primeira hora de eletrólise, a 20 mAcm<sup>-2</sup> e a 25 °C. A eficiência de corrente (2,769), o consumo energético (7,12 kW h m<sup>-3</sup>) e o custo (2,06 R\$ m<sup>-3</sup>) foram os melhores valores encontrados para este tipo de amostra. A água produzida salina apresentou dois resultados que devem ser considerados. O Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a 10 mAcm<sup>-2</sup> e a 25 °C, removeu 51,96% da DQO com uma eficiência de corrente de 2,733, consumo energético de 12,70 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 3,68 R\$ m<sup>-3</sup>. Para o sistema utilizando DDB, nas mesmas condições experimentais, os valores foram 40,21% de remoção da DQO com uma eficiência de corrente de 4,592, consumo energético de 18,25 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 5,29 R\$ m<sup>-3</sup>. Entretanto, levando-se em consideração os custos operacionais, o sistema único, eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e cátodo de Titânio, pode ser considerado o mais eficiente. A condutividade elétrica, pH e temperatura foram parâmetros relevantes para a eficiência dos tratamentos. A condutividade por garantir o fluxo de corrente e o menor consumo energético; o pH por possibilitar a identificação das espécies oxidantes formadas a partir da eletrogeração de cloro ativo e a temperatura por favorecer a cinética das reações. Os resultados obtidos permitem concluir que o tratamento eletroquímico de águas produzidas doce, salobra e salina apresenta bom desempenho quando analisados do ponto de vista ambiental, com redução de custos associados com os procedimentos de segurança, descargas de passivo e exposição ambiental; econômico, com boa relação custo-benefício; e operacional, com reduzido tempo de tratamento.

Palavras-chave: água produzida, tratamento eletroquímico, degradação eletrocatalítica, diamante dopado com boro, ânodos dimensionalmente estáveis.

## ABSTRACT

The oil industry deals with problems of difficult solution in relation to activities aimed at environmental protection, due to the generation of huge amounts of waste and toxicity of high complexity, such as the production waters (AP) oil. The disposal or reuse of industrial wastewater containing organic compounds can cause serious health and environmental problems, because mostly, are toxic compounds and resistant to commonly used treatments. The objective of this study was to evaluate the performance of BDD and Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes in the electrocatalytic degradation of organic pollutants of different types of water oil production (fresh, brine and saline), giving emphasis on electrochemical conditions that promote greater current efficiency with lower energy cost. During the electrolysis were monitored some parameters, such as potential, temperature, pH, conductivity and COD removal, and the process efficiency was evaluated in terms of current efficiency, energy consumption and operating cost. The characterization of the samples showed that the effluents have a very high load of organic and inorganic matter. Among the processes of COD removal of fresh water produced the electrode material that showed the best performance was achieved at Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, by applying 5 mA cm<sup>-2</sup> at 40 °C. The analysis of operational parameters energy revealed lowest consumption (2.38 kW h m<sup>-3</sup>) and cost effluent treatment (0.69 R\$ m<sup>-3</sup>). For brine water produced, the best performance was obtained using BDD-Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> combined reactor system, which removed 100% of the COD in the first hour of electrolysis at 20 mA cm<sup>-2</sup> and 25 °C. The current efficiency (2.769), energy consumption (7.12 kW h m<sup>-3</sup>) and cost (R\$ 2.06 m<sup>-3</sup>) were the best values found for this type of sample. The saline water produced showed two results that must be considered. The Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, at 10 mA cm<sup>-2</sup> and 25 °C, removed 51.96% of COD with a current efficiency of 2.733, power consumption of 12.70 kW h m<sup>-3</sup> and cost of 3.68 R\$ m<sup>-3</sup>. For the system using BDD, under the same experimental conditions, the values were 40.21% COD removal with a current efficiency of 4.592, power consumption of 18.25 kW h m<sup>-3</sup> and cost of 5.29 R\$ m<sup>-3</sup>. However, taking into account operating costs, the single system, Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode and cathode of titanium, can be considered more efficient. Electrical conductivity, pH and temperature parameters were relevant to the efficiency of the treatments. The conductivity for ensuring current flow and lower energy consumption, the pH by allowing the identification of oxidant species formed from electrogeneration active chlorine and temperature to favor the kinetics of reactions. The results indicate that the electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water presents good performs when analyzed from an environmental standpoint, reducing costs associated with security procedures, discharge of liabilities and environmental exposure; economical, with good cost-effectiveness, and operating with reduced treatment time.

Keywords: water produced, electrochemical treatment, anodic oxidation, electrode boron-doped diamond, dimensionally stable anodes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Imagem conceitual de campo de petróleo: prospecção e extração de petróleo e gás natural (água produzida). (Fonte: Diário do Pré-Sal, 2013).....	18
<b>Figura 2.</b> Geração de radicais hidroxilas na Banda de Valência (BV) e na Banda de Condução (BC) para um semiconductor. (Fonte: Adaptação MALATO <i>et al.</i> , 2009).....	25
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de oxidação direta e indireta. (Fonte: GOMES, 2009).....	27
<b>Figura 4.</b> Representação do mecanismo de oxidação sobre uma superfície anódica: 2) eletrólise da H <sub>2</sub> O; 3) composto orgânico mineralizado sobre a superfície anódica; 4) formação “competitiva” de evolução de oxigênio; 6) formação de óxido superior sobre a superfície anódica; 7) composto orgânico mineralizado sobre a superfície anódica e 8) formação “competitiva” de evolução de oxigênio. (Fonte: COMNINELLIS, 1994; SCIALDONE <i>et al.</i> , 1997).....	28
<b>Figura 5.</b> Influência do pH na formação das espécies HClO/ClO <sup>-</sup> . (Fonte: GOMES, 2009; GHERNAOUT <i>et al.</i> , 2011).....	29
<b>Figura 6.</b> Curvas corrente-tempo mostrando regiões de $i_{aplicada} < i_{lim}$ e $i_{aplicada} > i_{lim}$ . (Fonte: PANIZZA <i>et al.</i> , 2008).....	34
<b>Figura 7.</b> Área da Bacia Potiguar. (Fonte: Adaptação MONTEIRO <i>et al.</i> , 2010).....	35
<b>Figura 8.</b> Área de exploração de petróleo da Bacia Potiguar, Rio Grande do Norte. (Fonte: BIZZI <i>et al.</i> , 2003).....	38
<b>Figura 9.</b> Polo Industrial de Guamaré, Rio Grande do Norte. (Fonte: NETO, 2010).....	39
<b>Figura 10.</b> Diagrama do sistema eletroquímico de compartimento único utilizado nos experimentos com materiais anódicos Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e DDB: (1) reator em fluxo; (2) fonte de alimentação; (3) bomba centrífuga e (4) reservatório.....	48
<b>Figura 11.</b> Diagrama do sistema eletroquímico de reatores combinados utilizado nos experimentos: (1) reator em fluxo contendo o eletrodo de Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; (2) reator em fluxo contendo o eletrodo de DDB; (3) fonte de alimentação; (4) fonte de alimentação (5) bomba centrífuga e (6) reservatório.....	48
<b>Figura 12.</b> Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Condições operacionais: $j = 1,0, 2,5$ e $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob agitação.....	51
<b>Figura 13.</b> Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de DDB. Condições operacionais: $j = 1,0, 2,5$ e $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob agitação.....	51
<b>Figura 14.</b> Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, usando os eletrodos de Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e DDB. Condições operacionais: $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob agitação.....	52

<b>Figura 15.</b> Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, usando sistema de reatores combinados DDB e Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e cátodos de Titânio. Condições operacionais: $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	54
<b>Figura 16.</b> Remoção da DQO da água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Condições operacionais: $j = 10, 20 \text{ e } 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	56
<b>Figura 17.</b> Remoção da DQO da água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de DDB. Condições operacionais: $j = 10, 20 \text{ e } 30 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	57
<b>Figura 18.</b> Remoção da DQO da água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, usando os eletrodos de Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e DDB. Condições operacionais: $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	58
<b>Figura 19.</b> Remoção da DQO em água produzida salobra durante oxidação anódica usando sistema combinado DDB-Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e cátodos de Titânio. Em condições operacionais, sob agitação: $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	59
<b>Figura 20.</b> Remoção da DQO da água produzida salina em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Condições operacionais: $j = 10 \text{ e } 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	61
<b>Figura 21.</b> Remoção da DQO da água produzida salina em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de DDB. Condições operacionais: $j = 10 \text{ e } 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	62
<b>Figura 22.</b> Remoção da DQO da água produzida salina em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o sistema de reatores combinados DDB-Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Condições operacionais: $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	62
<b>Figura 23.</b> (a) Comparativo do consumo energético, em $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida doce para todas as condições operacionais, sob agitação. (b) Comparativo do consumo energético, em $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida doce à densidade de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	64
<b>Figura 24.</b> (a) Comparativo do consumo energético, em $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salobra para todas as condições operacionais, sob agitação. (b) Comparativo do consumo energético, em $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salobra à densidade de $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	65
<b>Figura 25.</b> (a) Comparativo do consumo energético, em $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salina para todas as condições operacionais, sob agitação. (b) Comparativo do consumo energético, em $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salina à densidade de $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Principais constituintes inorgânicos presentes na água produzida.....	19
<b>Tabela 2.</b> Principais constituintes orgânicos presentes na água produzida.....	20
<b>Tabela 3.</b> Problemas operacionais e tratamentos em campos de exploração.....	20
<b>Tabela 4.</b> Impactos ambientais resultantes do descarte da água produzida.....	21
<b>Tabela 5.</b> Principais tecnologias de tratamento da água produzida.....	23
<b>Tabela 6.</b> Pontos de coleta das amostras de água produzida doce.....	46
<b>Tabela 7.</b> Pontos de coleta das amostras de água produzida salobra.....	47
<b>Tabela 8.</b> Pontos de coleta das amostras de água produzida salina.....	47
<b>Tabela 9.</b> Resultados das análises físico-químicas das amostras de água produzida.....	50
<b>Tabela 10.</b> Remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional requeridos para o tratamento da AP doce nas diferentes condições operacionais.....	55
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros físico-químicos obtidos durante as eletrólises de água produzida doce, em diferentes densidades de corrente e temperatura, para os diferentes sistemas eletródicos.....	56
<b>Tabela 12.</b> Remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional requeridos para o tratamento da AP salobra nas diferentes condições operacionais.....	59
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros físico-químicos obtidos durante as eletrólises de água produzida salobra, em diferentes densidades de corrente e temperatura, para os diferentes sistemas eletródicos.....	60
<b>Tabela 14.</b> Remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional requeridos para o tratamento da AP salina nas diferentes condições operacionais.....	63
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros físico-químicos obtidos durante as eletrólises de água produzida salina, em diferentes densidades de corrente e temperatura, para os diferentes sistemas eletródicos.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADE® – Ânodos dimensionalmente estáveis  
AP – Água Produzida  
APHA – American public health association  
BC – Banda de condução  
BDD – Boron-doped diamond  
BV – Banda de valência  
BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno  
C-TOUR® – Condensate-hydrocyclone technology  
CAG – Carvão ativado granular  
CE – Consumo energético  
CONAMA – Conselho nacional do meio ambiente  
COT – Carbono orgânico total  
CVD – Chemical vapor deposition  
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio  
DDB – Diamante dopado com boro  
DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral  
DQO – Demanda química de oxigênio  
DSA® – Dimensionally stable anodes  
EC – Eficiência de corrente  
ECI – Eficiência de corrente instantânea  
ECT – Eficiência de corrente total  
FTE® – Freeze-thaw evaporation  
HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
HTP – Hidrocarbonetos totais do petróleo  
MMA – Ministério do Meio Ambiente  
OGP – International Association of Oil & Gas Producers  
OD – Oxigênio dissolvido  
POAEs – Processos oxidativos avançados eletroquímicos  
POAs – Processos oxidativos avançados  
RDCl – Reação de despredimento de cloro  
RDO – Reação de despredimento de oxigênio  
SHE – Standard hydrogen electrode  
TOG – Teor de óleos de graxas  
UV – Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>17</b>
2.1. Impacto Ambiental .....	17
2.2. Água Produzida .....	18
2.3. Tratamento de Água Produzida .....	22
2.4. Processos Oxidativos Avançados .....	24
2.5. Processos Eletroquímicos .....	26
2.5.1. Mecanismo de Oxidação .....	26
2.5.2. Materiais Eletródicos .....	30
2.5.3. Parâmetros de Controle do Processo .....	31
<b>3. CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE COLETA DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>35</b>
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>40</b>
<b>5. OBJETIVOS .....</b>	<b>45</b>
5.1. Geral .....	45
5.2. Específicos .....	45
<b>6. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
6.1. Reagentes e soluções .....	46
6.2. Instrumentação .....	46
6.3. Procedimento experimental .....	46
6.3.1. Coleta de Amostras .....	46
6.3.2. Análises Físico-químicas .....	47
6.3.3. Eletrólises .....	48
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
7.1. Caracterização das Amostras de Água Produzida Doce, Salobra e Salina .....	50
7.2. Tratamento Eletroquímico de Água Produzida Doce .....	50

7.3. Degradação Eletroquímica de Água Produzida Salobra .....	56
7.4. Degradação Eletroquímica de Água Produzida Salina .....	60
7.5. Estimativa do Consumo Energético e Custo Operacional .....	63
<b>8. CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O descarte ou o reuso de efluentes industriais contendo compostos orgânicos pode causar sérios problemas ambientais e de saúde, pois estes compostos, em sua maioria, são tóxicos e refratários aos tratamentos comumente utilizados, requerendo a utilização de tecnologias de tratamento mais eficientes. Dentre esses, destacam-se os efluentes da indústria petroquímica.

O petróleo é o recurso energético que propicia o dinamismo tecnológico e o conforto da Sociedade Moderna. Entretanto, torna-se algoz do ponto de vista ambiental devido à quantidade de poluentes lançados ao Meio Ambiente, resultado de sua exploração, extração, transporte, refino e consumo dos derivados.

Dentre os resíduos gerados pela indústria petroquímica, a água produzida (AP) é considerada como o principal agente poluidor devido ao grande volume e complexidade desse efluente (RAMALHO *et al.*, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2012). Em sua composição, geralmente contém alto teor de sais, óleo disperso, metais dissolvidos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, fenol, entre outros (OGP, 2005; LIMA *et al.*, 2009; YAVUZ *et al.*, 2010; MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA, 2011; RASHEED *et al.*, 2011). Assim, a sua disposição tem um custo significativo, bem como as tecnologias para o seu tratamento, de forma a atender à legislação.

Normalmente, os efluentes contendo compostos orgânicos são tratados por adsorção, oxidação biológica, coagulação, dentre outros. O tratamento biológico é um método largamente utilizado no tratamento da AP por ser mais econômico. Porém, quando se trata de altos volumes de efluentes com alta salinidade o mesmo não é tão eficaz, haja vista o problema de aclimatação dos microrganismos, bem como o elevado tempo de residência para se conseguir resultado significativo. Outro exemplo é a adsorção em carbono ativado, seguido de extração com solvente para recuperação dos reagentes/produtos. Este tratamento baseia-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem, contudo, destruí-los (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, uma alternativa bastante promissora para o tratamento de várias matrizes ambientais têm sido os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (AMORIM *et al.*, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; GONZÁLEZ *et al.* 2010; LIANG, 2011; RIZZO, 2011; ROCHA *et al.*, 2012), os quais se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente potentes e não seletivos, tais como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos

(PANIZZA *et al.*, 2008; PANIZZA e CERISOLA, 2009). Estes processos vêm se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, tais como os organoclorados e derivados de petróleo, levando à formação de intermediários mais biodegradáveis e, muitas vezes, à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o CO<sub>2</sub>, a H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (HASAN *et al.*, 2012).

Entretanto, os métodos biológicos e químicos geram consideráveis quantidades de lodo residual, o qual, por si próprio, requer tratamento. Nesse sentido, grande parte dos processos de tratamento hoje utilizados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental.

Neste contexto, os processos de oxidação avançada eletroquímicos (POAEs) têm recebido grande atenção, pois oferecem alta eficiência de remoção, requerem condições energéticas reacionais reduzidas e são sistemas reprodutíveis e facilmente controláveis (GUTIERREZ, 1999; LORIMER, 2001). Além disso, os POAEs são considerados como tecnologias limpas, pois o elétron funciona como o único reagente.

Na oxidação eletroquímica, o mecanismo depende do material do ânodo. Utilizando os eletrodos convencionais, a oxidação de compostos orgânicos com potencial de oxidação acima do potencial de evolução de oxigênio pode ocorrer, mas de forma muito lenta. Para resolver esse problema, o uso de materiais eletrocatalíticos foi proposto e, em decorrência, vários trabalhos envolvendo a eletrooxidação de compostos orgânicos têm sido realizados visando à aplicação no tratamento de efluentes (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Dentre os materiais eletródicos atualmente utilizados encontram-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), do inglês *dimensionally stable anodes* (DSA®), e os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB). Uma variedade de trabalhos comprova a eficiência destes eletrodos, tanto na mineralização dos compostos orgânicos, quanto na oxidação a compostos menos tóxicos (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; REZENDE *et al.*, 2010; SAMET *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2010; ZHOU, 2011).

Assim, a degradação eletroquímica de poluentes orgânicos presentes nas águas de produção de petróleo, utilizando ADE e DDB, surge como uma alternativa de tratamento destes efluentes, de forma a minimizar os impactos ambientais que esses efluentes possam vir a causar no meio ambiente.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Impacto Ambiental

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2012), “considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente, afetam-se: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos naturais”.

O lançamento de resíduos sem tratamento prévio adequado ao meio ambiente expõe o homem a uma quantidade e variedade de poluentes e contaminantes, por diversas vias (ar, solo, alimentos e água), que comprometem sua saúde pelos efeitos cumulativos, mutagênicos, carcinogênicos e até mesmo letais. Adicionalmente, o descarte desses efluentes nos ecossistemas acarreta uma sobrecarga de contaminantes acima da capacidade de autorregeneração e autorregulação do meio, causando um desequilíbrio ecológico (FONTES, 2010). As principais fontes poluidoras dos corpos aquáticos são:

1. Efluentes domésticos e fertilizantes: em pequenas quantidades não causam danos, sendo ‘eliminados’ naturalmente. Porém, quando lançados em grandes quantidades comprometem, principalmente, a quantidade de oxigênio dissolvido na água, causando queda a níveis críticos à vida aquática;
2. Chuva ácida: resultado da queima de combustíveis fósseis, na qual libera compostos capazes de reagir com a água presente no ar para formar os ácidos nítrico e sulfúrico, capazes de degradar o solo e inibir o crescimento das plantas;
3. Carga difusa: de origem diversificada, os resíduos tóxicos ou químicos são provenientes das atividades agrícolas, urbanas, rurais, ou até mesmo industriais, lançados nos corpos d’água;
4. Processos industriais exotérmicos: resultados das atividades de resfriamento das caldeiras, reatores e outros, que elevam a temperatura natural dos corpos d’água, comprometendo o ciclo da vida marinha;
5. Atividades industriais diversas: as principais fontes poluidoras do meio ambiente, tanto pelo volume de lixo e efluentes produzidos, quanto pela toxicidade dos compostos na manufatura dos produtos ou rejeitos resultantes dos processos industriais.

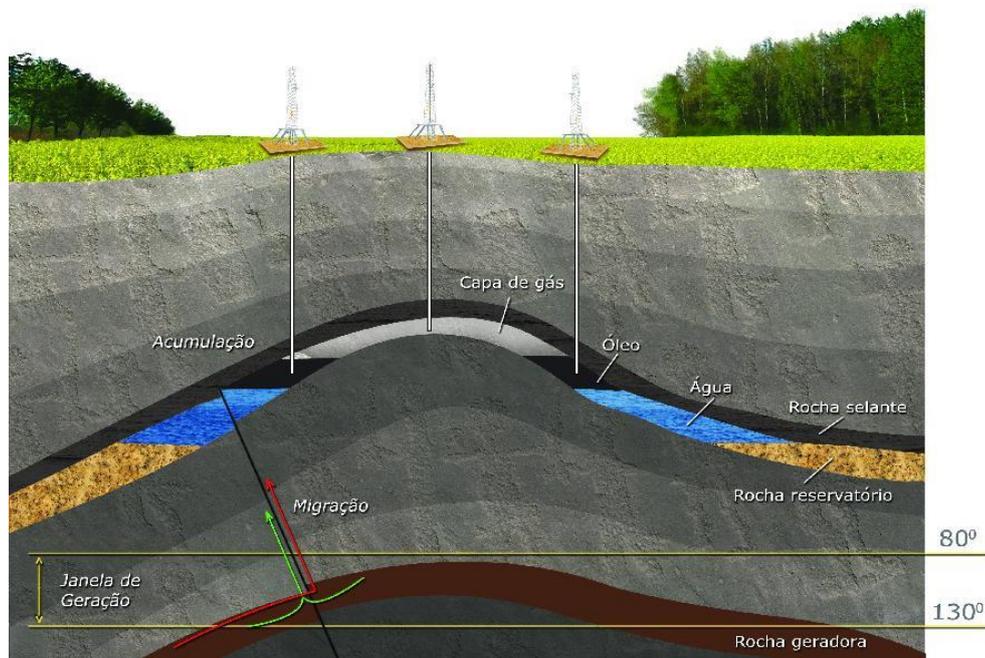
Dentre as atividades industriais passíveis de impactar negativamente o meio ambiente, se destaca as atividades das indústrias petroquímicas, que produzem um dos mais indesejáveis efluentes, devido a sua complexidade (grande diversidade de compostos contaminantes) e volume, a AP (RAMALHO *et al.*, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2012).

## 2.2 Água Produzida

Na indústria de produção de petróleo e gás, a AP é um efluente indesejável que representa 99% de todos os resíduos gerados (FONTES, 2010).

A AP é proveniente da água de formação natural aprisionada nas rochas durante a formação geológica (MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA, 2011). Durante o processo de extração do petróleo, a água dessas formações é impelida junto com o óleo e o gás. À medida que avança a extração do óleo nos poços, quantidades maiores de AP são geradas, ou seja, o volume de efluente aumenta com a maturação dos poços. A Figura 1 mostra um esquema de um campo de exploração de petróleo, onde estão destacados os reservatórios de óleo e o de água.

**Figura 1.** Imagem conceitual de campo de petróleo: prospecção e extração de petróleo e gás natural (água produzida).



Fonte: Diário do Pré-Sal (2013)

Um campo de petróleo no início de suas atividades produz cerca de 5 a 15% em volume de efluente. Com o esgotamento econômico dos poços, o volume de AP pode chegar a uma faixa de 75 a 90% (ALI *et al.*, 1998; THOMAS, 2001).

Além do crescente volume de efluente, outro problema está relacionado com a quantidade de contaminantes presentes na AP, cuja composição sofre grande influência da localização geológica onde está confinada. Minerais provenientes da formação rochosa, compostos orgânicos dissolvidos, compostos inorgânicos dissolvidos e dispersos e produtos químicos adicionados durante o processo de perfuração são alguns exemplos de substâncias presentes nos efluentes (BRAGA, 2008; MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA, 2011).

Em virtude de apresentarem concentrações variadas de sais dissolvidos, as águas produzidas são classificadas pelo seu teor salino, em doce, salobra e salina (ALLEY *et al.*, 2011). Mesmo com salinidade maior e pH mais baixo, a água de produção se assemelha a água do mar devido à quantidade de sais dissolvidos. Os compostos inorgânicos presentes são classificados em maiores constituintes, constituintes traços e outros constituintes (Tabela 1). Os constituintes traços são formados pelos íons metálicos e os outros constituintes por sólidos suspensos (OGP, 2005).

**Tabela 1.** Principais constituintes inorgânicos presentes na água produzida.

<b>Compostos Inorgânicos</b>		
<b>Maiores Constituintes (sais dissolvidos)</b>	<b>Elementos Traço (íons metálicos)</b>	<b>Outros Constituintes (sólidos)</b>
Bicarbonatos	Arsênio	Sólidos Suspensos Totais
Cloretos	Cádmio	
Fosfatos	Cálcio	
Nitratos	Chumbo	
Sulfatos	Cobre	
Sulfitos	Cromo	
	Ferro	
	Magnésio	
	Mercúrio	
	Níquel	
	Zinco	

Fonte: Adaptação OGP, 2005.

Em relação aos compostos orgânicos presentes na AP, esses podem ser classificados em três grupos: hidrocarbonetos dispersos, hidrocarbonetos dissolvidos e compostos orgânicos dissolvidos (Tabela 2).

**Tabela 2.** Principais constituintes orgânicos presentes na água produzida.

<b>Compostos Orgânicos</b>		
Hidrocarbonetos Dispersos	Hidrocarbonetos Dissolvidos (BTEX)	Orgânicos Dissolvidos
Óleos e graxas	Benzeno	Fenóis
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	Tolueno	
Hidrocarbonetos Totais do Petróleo (HTP)	Etilbenzeno	
	Xileno	

Fonte: Adaptação OGP, 2005.

Além de todos os constituintes naturais, uma variedade de compostos químicos é adicionada à AP durante o processo de extração de óleo e gás dos campos para evitar problemas operacionais (Tabela 3).

**Tabela 3.** Problemas operacionais e tratamentos em campos de exploração.

<b>Problemas Operacionais</b>	<b>Tratamentos</b>
Corrosão (sais dissolvidos, oxigênio dissolvido, gás carbônico e sulfeto de hidrogênio)	Inibidores de corrosão (cromato de sódio, fosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio, molibdato de sódio, bissulfito de sódio, hidrossulfito de sódio, hidrazina)
Crescimento microbiano (geração de sulfeto de hidrogênio)	Biocidas (aldeídos, sais de amônio quaternário e sais de acetato de amina)
Descarte	<i>Offshore</i> (mar) e <i>onshore</i> (reinjeção)
Emulsão	Quebradores de emulsão (surfactantes)
Espuma	Silicones, ésteres de poliglicóis e esterato
Incrustação (sulfatos de cálcio, bário e estrôncio e carbonato de cálcio)	Inibidores (ésteres de fosfatos orgânicos de aminoalcoóis, fosfanatos ou polímeros derivados do ácido acrílico)
Lavagem de equipamentos	Sulfonas de alquil aril e aquilfenóis etoxilados
Sólidos	Coagulantes e floculantes (poliaminas e sais de amônio quaternários de poliaminas)

Fonte: Adaptação RAMALHO, 2010.

Seja durante o processo de extração do óleo e gás, ou durante os processos operacionais nos campos petrolíferos, a quantidade, toxicidade de compostos e o volume do efluente podem provocar danos altamente impactantes ao meio ambiente.

O impacto ambiental provocado pela AP decorre da sua composição química (RAMALHO, 2010). As opções de descarte ou reaproveitamento são: disposição no solo, disposição nos rios, descarte no mar, irrigação e reinjeção. Independente da forma de descarte, os efluentes causam danos ao ambiente quando não tratados previamente de forma adequada (Tabela 4).

**Tabela 4.** Impactos ambientais resultantes do descarte da água produzida.

<b>Local</b>	<b>Impactos</b>
Disposição no solo	Contaminação dos aquíferos, aumento da salinidade do solo e infertilidade para agricultura.
Disposição nos rios	Contaminação dos mananciais e águas subterrâneas, riscos à vida aquática e impactos estéticos.
Descarte no mar	Realizados por meio de emissários submarinos, estas ações pontuais podem causar danos ambientais próximos aos locais de lançamento.
Irrigação	Contaminação dos biomas: mutagênese, extinção e morte das espécies da fauna e flora local.
Reinjeção	Contaminação das águas subterrâneas e dos aquíferos.

Fonte: Adaptação RAMALHO, 2010.

Processos de remediação das áreas impactadas possuem elevados custos às indústrias. Além disso, normas e regulamentações cada vez mais restritivas para o tratamento e descarte de efluentes contendo compostos orgânicos vêm sendo implementadas por autoridades voltadas para a proteção ambiental.

No Brasil, as normas para classificação dos corpos de água e lançamento de efluentes são estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio das seguintes resoluções:

1. Resolução N°. 357 de 17 de Março 2005, que “*dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as*

*condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências”* (BRASIL, 2012);

2. Resolução N°. 393 de 08 de Agosto 2007, que “*dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências”* (BRASIL, 2012);
3. Resolução N°. 430 de 17 de Março 2011, que “*dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução n°. 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)”* (BRASIL, 2012).

Dessa forma, o lançamento de efluentes ao meio ambiente deve estar de acordo com as legislações em vigor.

Assim, são cada vez maiores os investimentos em pesquisas que objetivam o desenvolvimento de tecnologias eficazes e economicamente viáveis no tratamento de resíduos industriais.

### **2.3 Tratamento da Água Produzida**

O tratamento da AP na exploração de petróleo é indispensável, seja para fins de descarte, segundo a legislação, como para fins operacionais nos campos petrolíferos. As tecnologias comumente empregadas para o tratamento deste efluente são descritas na Tabela 5.

O tratamento físico-químico ocorre por meio de precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, "air-stripping", centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação. Em nenhum desses tratamentos há destruição dos compostos contaminantes, e sim, uma mudança de fase que o deixa mais concentrado (FAKHRU’L-RAZI *et al.*, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE e ROCHA, 2011; BRITO *et al.*, 2012).

Uma forma de eliminação é a incineração dos compostos contaminantes. Porém, encontra barreiras devido aos produtos obtidos, os quais podem ter uma toxicidade maior que os compostos originais (HINSHAW e TRENHOLM, 2001).

**Tabela 5.** Principais tecnologias de tratamento da água produzida.

<b>Tratamentos</b>			
Físicos	Químicos	Biológicos	Membranas
Adsorção sobre carvão ativado, copolímeros, zeólitos e resinas	Processos eletroquímicos (eletrocoagulação e eletroflotação)	Microrganismos aeróbicos (fungos e bactérias)	Filtração
Filtros de areia	Processos Fenton	Microrganismos anaeróbicos (fungos, bactérias e protozoários)	Microfiltração
Ciclones	Oxidação química		Ultrafiltração
Evaporação	Ozônio		Nanofiltração
Precipitação por ar dissolvido	Precipitação química		Osmose reversa
Processo <i>C-TOUR</i> ®	Desemulsificantes		Membranas de argila (betonita) e zeólitos
Eletrodialise	Líquidos iônicos à temperatura ambiente		Sistemas de membranas combinadas para redução de sujeira
<i>Freeze-thaw/evaporation</i> ( <i>FTE</i> ®)	Tratamento fotocatalítico		

Fonte: Adaptação FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009 e FAKHRU'L-RAZI e PENDASHTEH, 2011.

Para o tratamento biológico utilizam-se substratos de interesse para o crescimento e manutenção de microrganismos (fungos, bactérias e protozoários). Estes organismos podem ser divididos em (a) aeróbicos, que utilizam oxigênio molecular para degradação dos contaminantes em gás carbônico e água e (b) anaeróbicos, que levam à degradação dos compostos aos gases carbônico e metano, sem necessidade de oxigênio molecular presente.

Apesar de ser economicamente viável, o processo biológico apresenta limitações no que diz respeito à toxicidade dos efluentes (compostos recalcitrantes) e aos problemas de aclimatação dos microrganismos (salinidade, pH, temperatura, oxigênio dissolvido e toxicidade), além da produção de lodo.

Conforme descrito na Tabela 2, a AP contém uma variabilidade de compostos recalcitrantes, o que torna os tratamentos convencionais limitados. Sendo assim, novas metodologias de tratamento são necessárias para atenuar as concentrações destes contaminantes, ou até mesmo eliminá-los.

## 2.4 Processos Oxidativos Avançados

Uma alternativa que tem sido utilizada para o tratamento de efluentes são os POAs, que se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente potentes e não seletivos, tais como os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), poderosos oxidantes ( $E^0 = 2,8 \text{ V}$ ), e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. Estes processos vêm se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, tais como os organoclorados e derivados de petróleo, levando à formação de intermediários mais biodegradáveis e, muitas vezes, à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o  $\text{CO}_2$ , a  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos (REZENDE *et al.*, 2010).

Os POAs homogêneos caracterizam-se por ocorrerem em uma única fase, sendo utilizado o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como gerador de  $\cdot\text{OH}$ , na presença ou na ausência de irradiação.

A molécula de ozônio ( $\text{O}_3$ ), com  $E^0 = 2,07 \text{ V}$ , em soluções ácidas ( $\text{pH} < 4$ ), decompõe-se rapidamente em oxigênio e espécies radicalares, os quais reagem diretamente com os compostos orgânicos e inorgânicos por adição eletrofílica a espécies de densidades de cargas negativas, como N, P, O, carbonos nucleofílicos ou carbonos com ligações duplas ou triplas. Em soluções alcalinas ( $\text{pH} > 9$ ) promove a oxidação dos compostos por meio da geração de  $\cdot\text{OH}$  (GOMES, 2009).

A decomposição de contaminantes orgânicos também pode ocorrer a partir da quebra homolítica do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $E^0 = 1,78 \text{ V}$ , promovida por radiação UV, formando o  $\cdot\text{OH}$  (GOMES, 2009).

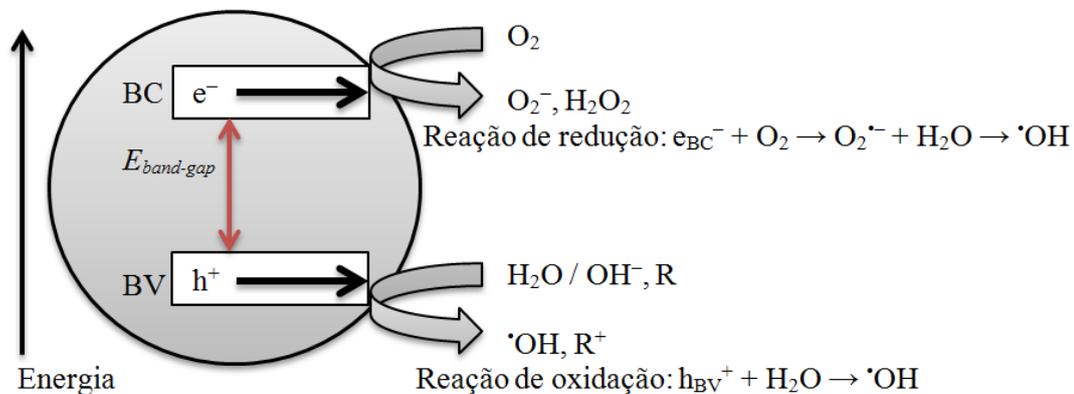
O processo Fenton promove a formação de  $\cdot\text{OH}$  pela reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por meio de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (HASAN, 2012).

Contudo, os POAs homogêneos têm demonstrado, sob determinadas condições, algumas desvantagens, como a necessidade de transporte, estocagem e manuseio de produtos químicos perigosos. Além disso, segundo OLLER *et al.* (2011), a oxidação química é prejudicial quando há formação de intermediários estáveis menos biodegradáveis que as

moléculas originais; quando há presença de compostos não biodegradáveis (recalcitrantes); quando ocorre seleção deficiente das condições de tratamento (preoxidação prejudicial aos microrganismos) e quando há excessiva quantidade de ozônio/peróxido, tornando-se tóxica aos microrganismos.

Nos processos heterogêneos as reações ocorrem em fases distintas. Estes se baseiam na geração de  $\cdot\text{OH}$  quando um semiconductor sólido absorve energia (natural ou artificial) igual ou superior ao seu “band-gap”, promovendo a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ) em sua superfície (Figura 2). Esta lacuna ( $h^+$ ) tem caráter fortemente oxidante (+2,0 a 3,5 V), podendo reagir com a água adsorvida na superfície do semiconductor produzindo  $\cdot\text{OH}$  ou oxidando diretamente as moléculas orgânicas situadas nas vizinhanças até completa mineralização; enquanto o elétron ( $e^-$ ) na BC reage com o  $\text{O}_2$ , formando espécies de oxigênio reativas como peróxidos e ânions superóxidos. Um aspecto crítico da eficiência deste processo é a alta probabilidade da recombinação elétron/lacuna, que compete com a separação entre as cargas geradas.

**Figura 2.** Geração de radicais hidroxilas na Banda de Valência (BV) e na Banda de Condução (BC) para um semiconductor.



Fonte: Adaptação MALATO *et al.* (2009)

Quando a energia para promover o elétron da BV para a BC é fornecida por fótons de radiação o processo é denominado de fotocatalise heterogênea; quando a energia é fornecida por processos eletroquímicos é chamado de eletrocatalise heterogênea.

Entretanto, a fotocatalise heterogênea apresenta algumas desvantagens. Os fotocatalisadores na forma de pó em suspensão necessitam de separação do meio reacional pós-tratamento e os fotocatalisadores imobilizados podem apresentar uma redução na eficiência do processo fotoquímico devido a recombinação  $e^-/h^+$  antes do mesmo interagir

com os compostos a serem degradados, sendo necessário a utilização de irradiação com aplicação simultânea de potencial anódico sobre um eletrodo semiconductor, forçando assim a separação das espécies carregadas (CATANHO *et al.*, 2006).

Por outro lado, a eletrocatalise heterogênea vem se destacando como alternativa de degradação de contaminantes em efluentes, o que pode ser inferido dos diversos trabalhos que têm sido desenvolvidos, mostrando excelentes resultados nas mais variadas matrizes, tais como: corantes têxteis (CATANHO *et al.*, 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2007; PANIZZA *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; GUO *et al.*, 2012), água produzida (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; RAMALHO *et al.*, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2012), laticínios (CONTERATO, 2008), banhos carrapaticidas (GROMBONI e NOGUEIRA, 2008), metais pesados (FU e WANG, 2011), aquicultura (MOOK *et al.*, 2012), chorume (PANIZZA, 2010), resíduos farmacêuticos (SIRÉS e BRILLAS, 2012), contaminantes emergentes (HOMEM e SANTOS, 2011; PEREIRA *et al.*, 2012), entre outros.

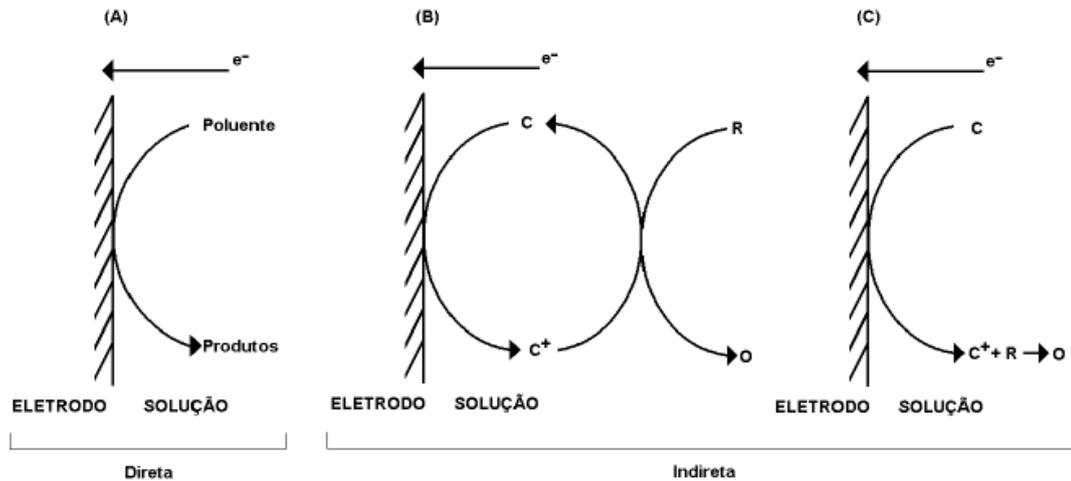
Esse desenvolvimento se deve às excelentes características e respostas dos métodos eletroquímicos. As principais vantagens, quando comparadas aos tratamentos convencionais, incluem: baixo custo operacional, compatibilidade ambiental, eficiência energética, segurança, degradação de compostos refratários, rapidez, controle de processo, versatilidade e compactação da área de trabalho (CHEN, 2004; SANTOS *et al.*, 2006).

## **2.5 Processos eletroquímicos**

### **2.5.1 Mecanismos de oxidação**

Os mecanismos de oxidação eletroquímica da matéria orgânica (Figura 3) podem ocorrer por duas vias: oxidação direta e indireta (COMNINELLIS, 1994; SCIALDONE *et al.*, 1997; PANIZZA e CERISOLA, 2009; SIRÉS e BRILLAS, 2012).

**Figura 3.** Mecanismo de oxidação direta e indireta.



Fonte: GOMES (2009)

Na eletrólise direta os compostos orgânicos (R) são oxidados após adsorção na superfície do ânodo e ocorre sem a presença de qualquer substância (Equação 1), ou seja, os elétrons são transferidos diretamente da espécie eletroativa para o eletrodo ou vice-versa (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).



Em relação à oxidação indireta, esta ocorre por meio de espécies mediadoras que são eletrogeradas na solução (Equações 2 a 7) e que se mantêm adsorvidas fisicamente ( $\cdot OH$ ) ou quimicamente ( $MO_{x+1}$ ) na superfície do eletrodo, ou seja, a transferência de elétrons é mediada pelas espécies formadas anodicamente (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; SANTOS *et al.*, 2009; ROCHA *et al.*, 2012).

Durante a eletrólise da água há a formação de  $\cdot OH$  que são *fisicamente* adsorvidos na superfície anódica (Equação 2), os quais oxidam os compostos orgânicos presentes em solução, resultando na sua completa combustão (Equação 3).



Entretanto, a eficiência da eletrooxidação pode ser reduzida pela reação secundária de evolução de oxigênio (Equação 4).



Por outro lado, também pode haver a formação de  $\cdot\text{OH}$  quimicamente adsorvidos (5), os quais formam óxidos superiores sobre a superfície anódica (Equação 6), que oxidam, então, a matéria orgânica (Equação 7).

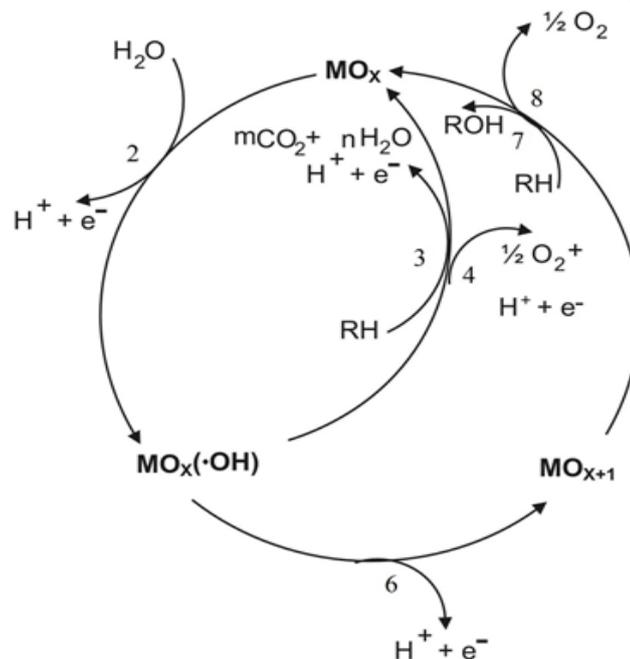


Nesta etapa, também há evolução de oxigênio competindo com a oxidação da matéria orgânica, como mostra a Equação 8.



Assim, o mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos pode ser influenciado por todas as reações envolvidas (Figura 4).

**Figura 4.** Representação do mecanismo de oxidação sobre uma superfície anódica: 2) eletrólise da  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3) composto orgânico mineralizado sobre a superfície anódica; 4) formação “competitiva” de evolução de oxigênio; 6) formação de óxido superior na superfície anódica; 7) composto orgânico mineralizado sobre superfície anódica e 8) formação “competitiva” de evolução de oxigênio.



Fonte: Adaptação COMNINELLIS (1994)

Além de compostos orgânicos, os efluentes industriais, como as águas produzidas, podem apresentar grandes quantidades de íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) provenientes dos sais dissolvidos.

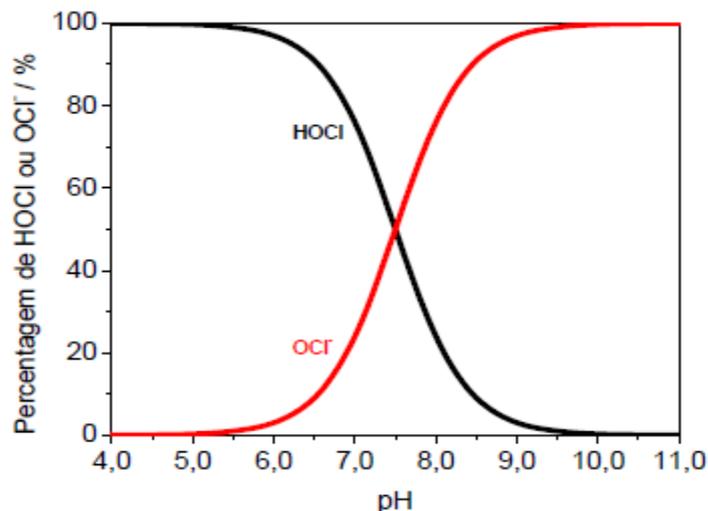
Durante a eletrólise, os íons  $\text{Cl}^-$  são convertidos a cloro ( $\text{Cl}_2$ ) que reagem rapidamente com a água, formando o ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) em pH neutro ou alcalino, como mostram as Equações 9, 10 e 11 (SANTOS *et al.*, 2009; GHERNAOUT *et al.*, 2011).



O ácido hipocloroso, por sua vez, encontra-se em equilíbrio com o íon hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ),  $\text{pK}_a = 7,53$  a  $25^\circ\text{C}$ , que pode formar novamente íons  $\text{Cl}^-$  (Equações 12 e 13). O equilíbrio envolvendo o ácido hipocloroso e os íons hipoclorito são fortemente dependentes do pH, como pode ser observado pela Figura 5.



**Figura 5.** Influência do pH na formação das espécies  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ .



Fonte: GOMES (2009); GHERNAOUT *et al.*(2011)

Os sais dissolvidos, como cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ), contribuem para o aumento da eficiência do tratamento eletroquímico por (a) aumentarem a condutividade elétrica, (b)

reduzirem o consumo energético e (c) por favorecerem a geração indireta de espécies oxidantes como cloro e hipoclorito.

### **2.5.2 Materiais Eletrodicos**

De forma geral, a eficiência dos processos de degradação tem sido estritamente relacionada com as condições operacionais e, principalmente, com o material de eletrodo selecionado, o qual define os mecanismos de oxidação anódica dos compostos orgânicos.

Na oxidação eletrocatalítica, duas classes de eletrodos têm se destacado no tratamento de compostos orgânicos: os ânodos ativos, representados pelos ADE, e os não-ativos, representados, principalmente, pelo DDB (PELEGRINI *et al.*, 2002).

Os ADE consistem de uma base metálica, frequentemente de titânio, recoberta com uma fina camada condutora de óxidos de metais nobres, tais como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , preparados por deposição a partir dos sais precursores.

Algumas vantagens apresentadas pelos ADE são: sobrepotencial anódico reduzido; estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial; maior durabilidade; facilidade de perfuração, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido; maior versatilidade de fabricação conforme exigência do desenho da célula; maior área eletroquimicamente ativa, menor custo de manutenção, menor consumo de energia, além de ser mais leve (SANTOS, 2006).

Os mecanismos de oxidação anódica para estes eletrodos ocorrem pelas vias (a) direta, onde há somente a troca de elétrons entre a superfície e os compostos orgânicos, ou (b) indireta, pela formação de intermediários eletroativos no ânodo. A formação destas espécies eletroativas ocorre simultaneamente à reação de desprendimento de oxigênio. Desta forma, a eficiência do processo de degradação é favorecida quando o sobrepotencial de evolução de oxigênio for o mais alto possível (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

As espécies eletrogeradas adsorvidas sobre a superfície do eletrodo interagem com os sítios ativos formando óxidos superiores (oxigênio ativo quimicamente adsorvido). Estes eletrodos são denominados de eletrodos ativos devido à interação radical-superfície e atuam como mediadores na oxidação de compostos orgânicos (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Outra classe de eletrodos são os eletrodos de DDB, preparados pela deposição química a vapor (do inglês “chemical vapor deposition”, sigla CVD) de um filme suportado sobre uma superfície de metal (ex.  $\text{Ti/DDB}$ ,  $\text{Si/DDB}$ ,  $\text{W/DDB}$ ,  $\text{Mo/DDB}$ ,  $\text{Ir/DDB}$ ,  $\text{Nb/DDB}$ ,  $\text{TiAl}_6\text{V}_4\text{/DDB}$ ), que lhe confere características singulares como: caráter semiconductor, alta

resistência química, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo (BARROS *et al.*, 2005).

Adicionalmente, os eletrodos de DDB possuem baixa adsorção (não possuem sítios ativos, superfície inerte), onde as espécies eletrogeradas são fisicamente adsorvidas; são resistentes quanto à corrosão; além de apresentar alto potencial para reação de desprendimento de oxigênio (MARTÍNEZ-HUITLE e FERRO, 2006; PANIZZA e CERISOLA, 2009).

A natureza não-ativa e não seletiva destes eletrodos confere a completa combustão dos compostos orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

### 2.5.3 Parâmetros de Controle do Processo

Alguns indicadores são utilizados para determinar se está havendo progresso no tratamento eletroquímico. Os principais parâmetros estão ligados à quantidade de material degradado, à eficiência do processo, à eficiência energética, ao tempo e ao custo operacional do tratamento (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Os valores de DQO e Carbono Orgânico Total (COT) são os mais comumente utilizados para avaliar a quantidade de matéria orgânica degradada na eletrólise. A DQO reflete a quantidade de material biodegradável e refratário eliminados durante o tratamento, enquanto o COT expressa os valores de carbono orgânico que foram mineralizados (CO<sub>2</sub>).

A eficiência de corrente total (ECT) é calculada pela proporção entre a carga usada para oxidação do composto orgânico e a carga total que passou durante o tempo total de eletrólise (Equação 14), enquanto a eficiência de corrente instantânea (ECI) é dada para um dado intervalo de tempo (Equação 15) (PANIZZA e CERISOLA, 2009):

$$ECT = \frac{FV(DQO_0 - DQO_t)}{8It} \quad (14)$$

$$ECI = \frac{FV(DQO_t - DQO_{\Delta t+t})}{8It} \quad (15)$$

onde F é a constante de Faraday (96 487 C mol<sup>-1</sup>), V é o volume do efluente (dm<sup>3</sup>), 8 é o equivalente em massa de oxigênio (g eq<sup>-1</sup>), I é a corrente (A), t é o tempo (s), DQO<sub>0</sub> e DQO<sub>t</sub> (gO<sub>2</sub> dm<sup>-3</sup>) representam a DQO nos tempos inicial e final, respectivamente, durante a

eletrólise, e  $DQO_t$  e  $DQO_{\Delta t+t}$  são os valores de DQO nos tempos  $t$  e  $\Delta t + t$ , para um dado intervalo de tempo.

A capacidade de oxidação eletroquímica global é expressa em termos de rendimento espaço-tempo, ou seja, a quantidade de material orgânico removido por unidade de tempo e por unidade de volume de um reator pode ser determinada pela Equação 16 (PANIZZA e CERISOLA, 2009):

$$Y_{ST} = \frac{AjECM3600}{nF} \quad (16)$$

onde  $A$  é a área do eletrodo específico ( $m^2 m^{-3}$ ), definido como a razão entre a área do eletrodo e o volume da amostra,  $j$  é a densidade de corrente ( $A m^{-2}$ ),  $EC$  é a eficiência média de corrente,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação,  $F$  é constante Faraday ( $96485 C mol^{-1}$ ) e  $M$  é a massa molar ( $g mol^{-1}$ ).

O consumo energético (CE) expressa a quantidade de energia consumida por  $m^3$  de efluente tratado, calculado pela Equação 17 (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2012):

$$CE = \frac{\Delta E_C I t}{1000V} \quad (17)$$

onde  $t$  é o tempo de eletrólise (h),  $\Delta E_C$  é o potencial da célula (V),  $I$  é a corrente (A) e  $V$  é o volume da amostra ( $m^3$ ).

O custo, valor monetário necessário para degradar uma unidade de volume de efluente tratado, é dado pelo CE multiplicado pelo valor monetário do kW h da região ou setor, conforme a Equação 18 (RAMALHO *et al.*, 2010):

$$Custo = CE \cdot taxa \quad (18)$$

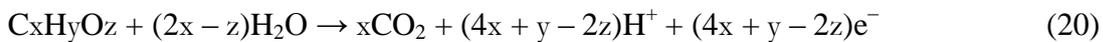
Para descrever os resultados experimentais da mineralização eletroquímica de poluentes orgânicos no tratamento de efluentes, Comninellis e coautores desenvolveram um modelo cinético abrangente que lhes permitiu prever a tendência da DQO e da ECI para a eletrooxidação de compostos orgânicos utilizando eletrodos de DDB (INIESTA *et al.*, 2001; PANIZZA *et al.*, 2001a, 2001b; BELLAGAMBA *et al.*, 2002; MONTILLA *et al.*, 2002; KAPALKA *et al.*, 2008).

A Equação 19 é usada para um processo sob o controle de transporte de massa, onde a taxa máxima de produção pode ser expressa por meio da densidade de corrente limite  $j_{lim}$  (PANIZZA e CERISOLA, 2009):

$$j_{lim(t)} = nFkmC_{org} \quad (19)$$

onde  $j_{lim(t)}$  é a densidade de corrente limite ( $A\ m^{-2}$ ) no tempo  $t$  (s),  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação de mineralização do composto orgânico,  $F$  é a Constante de Faraday ( $96\ 487\ C\ mol^{-1}$ ),  $km$  é o coeficiente de transporte médio no reator ( $m\ s^{-1}$ ) e  $C_{org}$  ( $mol\ O_2\ m^{-3}$ ) representa a concentração do composto orgânico na solução.

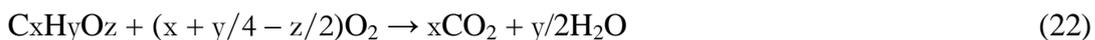
Entretanto, no caso da eletrooxidação de uma mistura de compostos orgânicos, como a AP, não é fácil aplicar esta equação, sendo preferível limitar e estimar a densidade de corrente a partir de um parâmetro global, tal como a DQO. O número de elétrons trocados para a mineralização de um composto orgânico genérico pode ser calculada a partir da seguinte reação eletroquímica (PANIZZA e CERISOLA, 2009):



Substituindo o valor de  $n = (4x + y - 2z)$  na Equação 19 obtém-se:

$$j_{lim(t)} = (4x + y - 2z)FkmC_{org} \quad (21)$$

Da Equação 22, de mineralização do composto orgânico genérico, é possível obter a relação entre a concentração do composto orgânico ( $C_{org}$ , em  $mol_{C_xH_yO_z}\ m^{-3}$ ) e a DQO ( $mol\ O_2\ m^{-3}$ ), dada pela Equação 23.



$$C_{org} = \frac{4}{(4x + y - 2z)} DQO \quad (23)$$

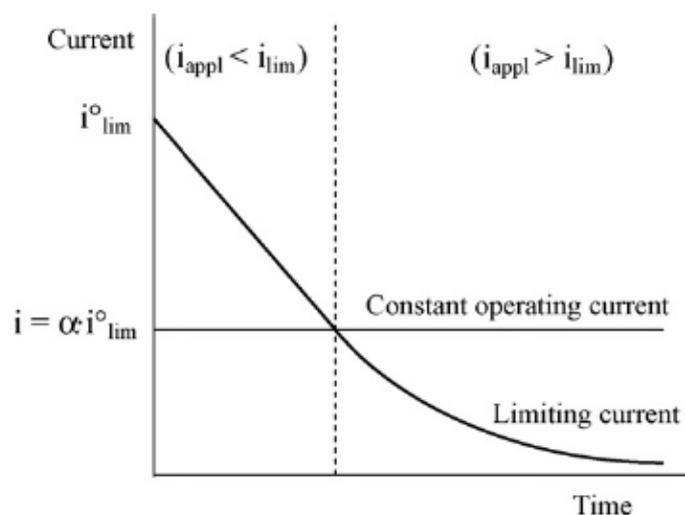
Das equações 21 e 23, é obtida a relação entre a densidade de corrente limite e a DQO (Equação 24):

$$j_{\text{lim}(t)} = 4FkmDQO \quad (24)$$

A densidade de corrente limite só depende da DQO ( $\text{mol O}_2 \text{ m}^{-3}$ ) e das condições hidrodinâmicas. Os parâmetros hidrodinâmicos da célula eletroquímica é independente da natureza química do composto orgânico presente no efluente. A fim de utilizar a Equação 24 para uma mistura de compostos, o valor de  $km$  de cada componente deve ser semelhante (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Dependendo da densidade de corrente aplicada, dois regimes de funcionamento diferentes podem ser identificados (Figura 6):  $i_{\text{aplicada}} < i_{\text{lim}}$ : a eletrólise está sob controle de corrente, a eficiência de corrente é de 100% e a DQO diminui linearmente com o tempo;  $i_{\text{aplicada}} > i_{\text{lim}}$ : a eletrólise está sob controle de transporte de massa, reações secundárias (tais como a RDO) estão envolvidas, o que resulta numa diminuição da ECI. Sob essas condições, a remoção da DQO, devido às limitações de transporte de massa, segue uma tendência exponencial. Do balanço de massa da DQO do reator eletroquímico e do reservatório, as equações que descrevem a evolução temporal da DQO e da ECI podem ser obtidas. Contudo, em diversos casos, os valores da ECI experimentais foram superiores a 100% em condições otimizadas. Esta observação experimental não influenciou as previsões deste modelo cinético, no entanto, chamou a atenção de vários grupos de pesquisa eletroquímica (MARTÍNEZ-HUITLE e ANDRADE, 2011).

**Figura 6.** Curvas corrente-tempo mostrando regiões de  $i_{\text{aplicada}} < i_{\text{lim}}$  e  $i_{\text{aplicada}} > i_{\text{lim}}$ .



Fonte: PANIZZA *et al.* (2008)

### 3. CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE COLETA DE AMOSTRAS

Localizada no extremo leste da Margem Equatorial Brasileira, a Bacia Potiguar (Figura 7) está compreendida de um segmento emerso de 21.500 km<sup>2</sup> e outro submerso de 26.500 km<sup>2</sup> (cota batimétrica de 2000 metros), que se estende pela margem costeira do Rio Grande do Norte e parcialmente no nordeste do Ceará, limitada ao norte pelo Oceano Atlântico, ao noroeste pela Bacia do Ceará e ao sul, leste e oeste por rochas do embasamento cristalino (COSTA *et al.*, 2006; MATOS *et al.*, 2010; DINIZ *et al.*, 2012).

**Figura 7.** Área da Bacia Potiguar.



Fonte: Adaptação MONTEIRO *et al.* (2010)

A Bacia Potiguar constitui a parte mais setentrional de cobertura fanerozoicas da Província Costeira e Margem Continental que recobrem as rochas pré-cambrianas da Província Borborema, estando geneticamente vinculada a uma série de bacias neocomianas intracontinentais que compõem o Sistema de Rifteamento do Nordeste Brasileiro (PEDROSA JR. *et al.* 2010; LIMA, 2011).

A formação da bacia está ligada a dois estágios evolutivos: a fase *rifte*, no início do Eocretáceo, caracterizada por subsidência tectônica, que promoveu a formação de grábens assimétricos e altos internos; e a fase *pós-rifte*, compreendida numa ampla subsidência térmica, ocorrendo deposição de sequências transicionais e flúvio-marinhas, além de eventos ígneos importantes (PEDROSA JR. *et al.* 2010).

O arcabouço estrutural, segundo Bertani *et al.* (1990), é formado por três feições morfo-estruturais distintas:

- ✓ Grábens: preenchidos por sequências sedimentares do Cretáceo Inferior. São representados na parte terrestre pelos grábens do Apodi, Umbuzeiro, Guamaré e Boa Vista. Os grábens da parte submersa são assimétricos orientados paralelos a atual linha de costa;
- ✓ Altos internos: representados por Quixaba, Serra do Carmo e Macau, correspondem a cristas alongadas do embasamento e compostos por blocos de gnaisses, migmatitos ou xistos soerguidos por falhas normais;
- ✓ Plataformas rasas: denominadas de Touros e Aracati, delimitam os grábens centrais a leste e oeste, são recobertas por sedimentos do Aptiano e Cretáceo Superior na porção emersa e sequências Terciárias na porção marítima.

As sequências tectono-sedimentares da bacia foram subdivididas por Araripe e Feijó (1994) nos grupos: Areia Branca, Apodi e Agulha. Posteriormente, a carta litoestratigrafia da Bacia Potiguar foi revisada por Pessoa Neto (2010), que define o registro estratigráfico em três supersequências:

- ✓ Supersequência Rifte: depositada no Cretáceo Inferior, representada por depósitos flúvio-deltaicos e lacustres (formações Pendência e Pescada), corresponde em sua maioria às formações do Grupo Areia Branca;
- ✓ Supersequência Pós-Rifte: depositada durante o Andar Alagoas, representada por depósitos flúvio-deltaicos, com primeiras ingressões marinhas (Formação Alagamar), final da sedimentação do Grupo Areia Branca;
- ✓ Supersequência Drifte: depositada entre o Albiano e o Recente, representada por uma sequência flúvio-marinha transgressiva (Formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas, Jandaíra e Ubarana) recoberta por uma sequência clástica e carbonática regressiva (formações Ubarana, Tibau e Guamaré), abrangendo os grupos Apodi e Agulha (recobertos parcialmente pela Formação Barreiras).

Algumas formações da Bacia Potiguar possuem extrema importância para os estados do Ceará e Rio Grande do Norte, pois alocam os principais recursos hídricos (águas subterrâneas utilizadas para consumo e irrigação) e minerais (jazidas de petróleo e gás) da região. As formações Jandaíra, Açú e Barreiras abrigam os principais sistemas aquíferos da bacia, enquanto as formações Açú, Pendência e Alagamar possuem as principais reservas de petróleo e gás (BIZZI *et al.*, 2003; BRASIL, 2007).

Segundo Angelim *et al.* (2006), a Bacia Potiguar é rica pelos recursos naturais e energéticos encontrados na região, como: águas minerais; gemas (água marinha, rubi, ametista, coríndon, safira, esmeralda, euclásio, granada, lazulita, quartzo róseo, turmalinas coradas, cordierita e berilo); metais nobres (ouro); minérios de ferro, molibdênio, berilo, tantalita-columbita, lítio, titânio, zircônio, cobre e berilo; materiais para construção civil (areia, argilas comum e plástica, argilito, cascalho, pedra britada, rocha ornamental e pedra de cantaria); rochas (amianto, barita, caulim, diatomita, enxôfre nativo, feldspato, fluorita, gipsita, celestita, marga dolomítica, mica, quartzo, rochas carbonáticas, sal marinho, talco e vermiculita) e minerais energéticos (tório, urânio, petróleo, turfa e gás natural). Dentre todas as riquezas, o petróleo é o produto de maior representação na economia do Rio Grande do Norte.

Muito embora os relatos historiográficos mostrem o conhecimento do petróleo desde a segunda metade do século 19, décadas se passaram até a exploração na região potiguar se consolidar.

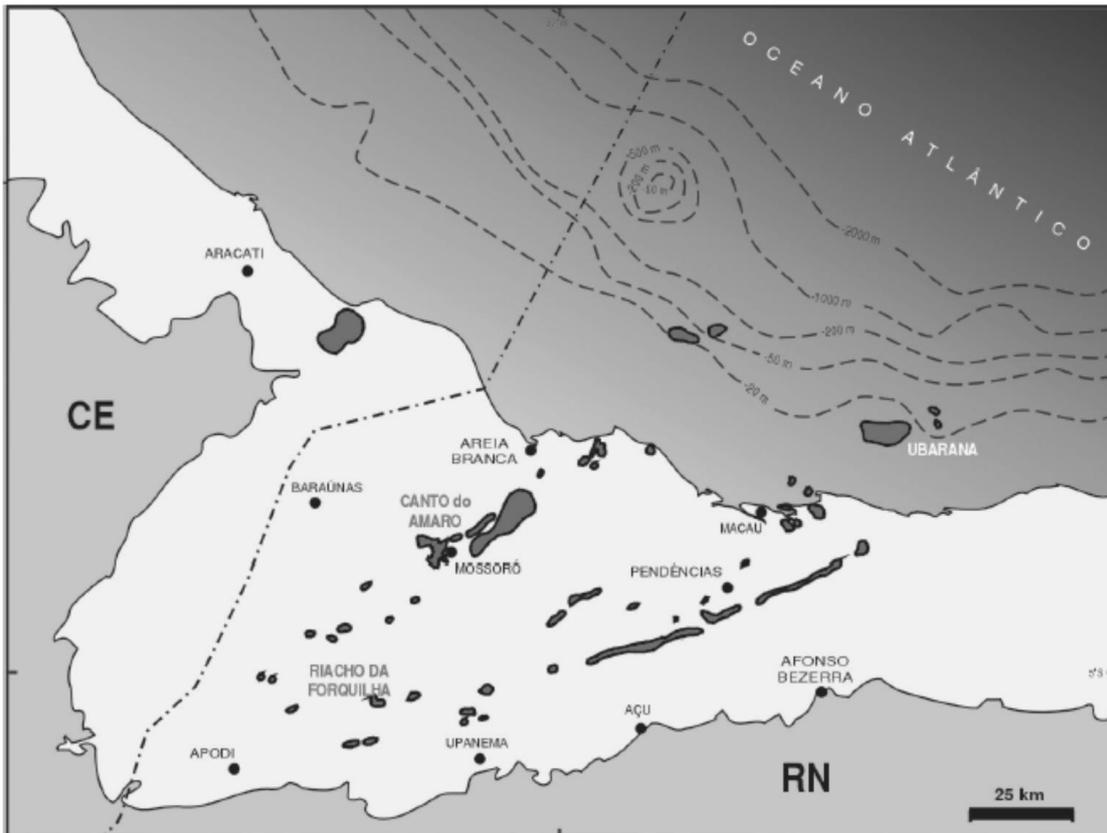
As primeiras pesquisas datam de 1943 pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) (JESIEL, 2007). Contudo, o estado do Rio Grande do Norte só começou a figurar no cenário nacional de exploração (1973) e produção (1976) de petróleo com o campo marítimo de Ubarana, na costa de Macau (ROCHA, 2010).

A primeira jazida *onshore*, com qualidade e volume comercialmente viáveis, foi descoberta em 1979 na cidade de Mossoró, quando numa tentativa de perfurar poços para abastecer as piscinas térmicas do Hotel Thermas jorrou o óleo. Este evento deu origem ao primeiro poço terrestre em fase de operação no estado, o 9-MO-013-RN, mantido até os dias atuais como atração turística local (NETO 2010; LIMA *et al.*, 2012).

As explorações foram intensificadas no início da década de 80 com a instalação de indústrias petroquímicas (PETROBRAS) e sucessivas descobertas de novos campos terrestres (Fazenda Belém, Alto do Rodrigues, Estreito, Macau, Guamaré, Canto do Amaro) e marítimos (Agulha, Aratum, Pescada e Arabaiana) de petróleo e gás por toda extensão da bacia. Em 1994, o Rio Grande do Norte torna-se o maior produtor terrestre do Brasil (ROCHA, 2010).

A Bacia Potiguar, marcada por intensa atividade exploratória de petróleo e gás (Figura 8), é distribuída em dois sistemas petrolíferos (Pendência e Alagamar-Açu), sendo: 10% na Formação Pendência, 5% na Formação Alagamar e 85% na Formação Açu (MORAIS, 2007).

**Figura 8.** Área de exploração de petróleo da Bacia Potiguar, Rio Grande do Norte.



Fonte: BIZZI *et al.* (2003)

O Sistema Petrolífero Pendência (efetivo na porção terrestre) compreende o petróleo (óleos leves) gerado por folhelhos lacustres e armazenado em arenitos flúvio-deltaicos e turbidíticos da Formação Pendência (Neocomiano), apresentando rochas geradoras de querogênio predominantemente do tipo I (teores de carbono orgânico entre 2% e 4%). A migração dos hidrocarbonetos se dá verticalmente ou lateralmente através de planos de falhas ou pelos próprios arenitos estratigraficamente associados. As acumulações relacionadas a este sistema são: riacho da Forquilha, Pescada, Livramento, Lorena, Serraria, Upanema e Poço Xavier (BIZZI *et al.*, 2003; MORAIS, 2007).

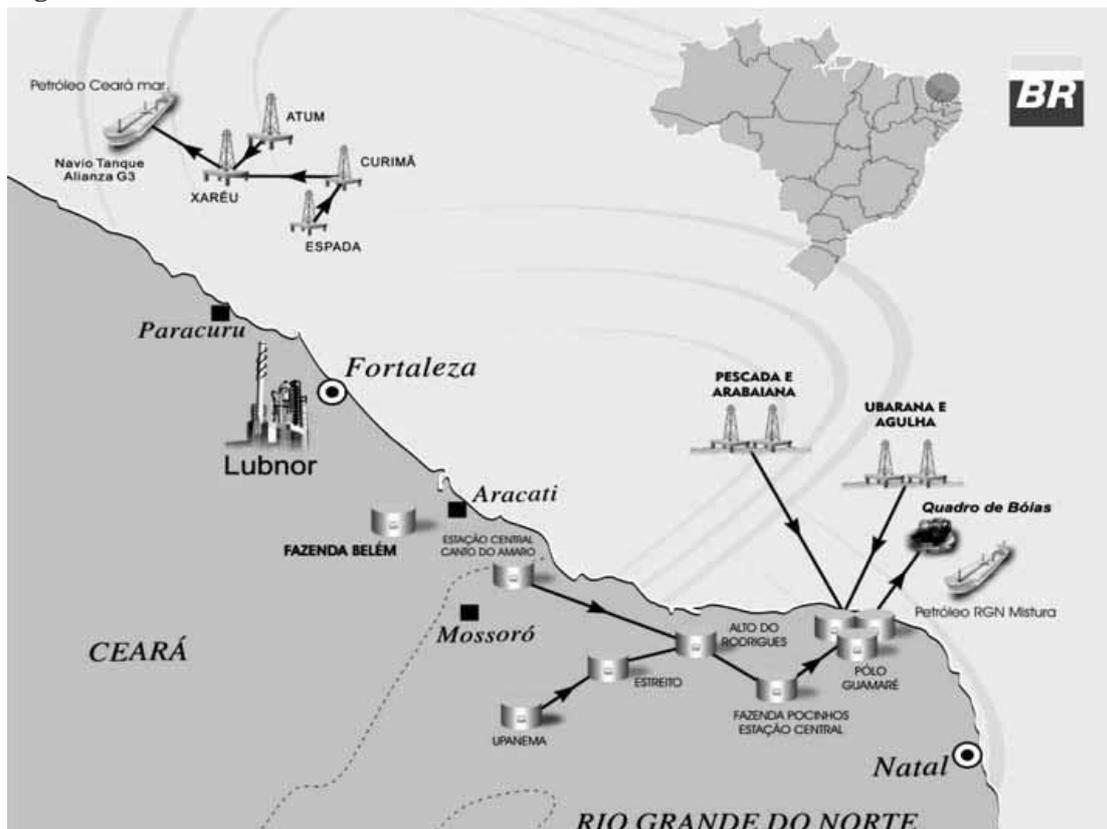
O Sistema Petrolífero Alagamar-Açu abrange como geradores os folhelhos marinho-evaporíticos da Formação Alagamar (Aptiano) e flúvio-eólicos da Formação Açu (Albiano), com querogênios tipos I e II (teores de carbono orgânico até 6%), exibindo espessura máxima de 200 m. Os hidrocarbonetos gerados pelos folhelhos e margas da Formação Alagamar gerados na porção da plataforma continental migram em direção a terra, seguindo alinhamentos estruturais ou camadas com permo-porosidades favoráveis até atingirem seus reservatórios na Formação Açu (que possui aquífero ativo exercendo influência sobre a migração e a acumulação de hidrocarbonetos, propelida pela atividade hidrodinâmica).

Acumulações representativas do sistema Alagamar-Açu são Canto do Amaro, Ubarana, Salina Cristal, Ponta do Mel, Mossoró e Macau (BIZZI et al., 2003; MORAIS, 2007).

Atualmente, os principais campos produtores da bacia, em volume de petróleo e gás equivalente, encontram-se distribuídos nos estados do Ceará (Fazenda Belém) e do Rio Grande do Norte (Alto dos Rodrigues, Canto do Amaro, Estreito e Fazenda Pocinhos), sendo processado no Polo Industrial de Guamaré (ROCHA, 2010).

O Polo Industrial de Guamaré (Figura 9) beneficia toda produção *onshore* e *offshore* de óleo e gás da Bacia Potiguar. O petróleo é tratado, armazenado, processado e, em seguida, escoado por dutos até os navios que transportam para as refinarias de todo o país. A produção permitiu ao estado do Rio Grande do Norte a autossuficiência quanto às necessidades dos derivados de petróleo e gás natural (NETO, 2010).

**Figura 9.** Polo Industrial de Guamaré, Rio Grande do Norte.



Fonte: NETO (2010)

Entretanto, a atividade também sofre seus revezes devido à queda na produtividade dos poços nos últimos anos (maturação), assim como a grande quantidade de água associada durante a extração do petróleo (água produzida), sendo necessárias formas de tratamento eficazes do ponto de vista operacional e ambiental.

#### 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários estudos envolvendo diferentes tecnologias têm sido realizados visando o tratamento de resíduos da indústria petroquímica, o que pode ser inferido pela diversidade de trabalhos encontrados nas revisões reportadas na literatura (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009; EMAMJOMEH e SIVAKUMAR, 2009; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; FAKHRU'L-RAZI e PENDASHTEH, 2011; MARTÍNEZ-HUILE e ROCHA, 2011). Dentre as tecnologias utilizadas, os POAs têm se destacado nos últimos anos.

ROCHA *et al.* (2007) estudaram o tratamento de borra de petróleo por meio de fotocatalise heterogênea ( $H_2O_2/UV/TiO_2$ ). Para tanto, foi elaborado um planejamento experimental  $2^3$  avaliando os efeitos das variáveis: tempo, concentração de peróxido e massa de dióxido de titânio, tendo como variável de resposta o COT. A caracterização da borra de petróleo apresentou altos índices de metais (Cobalto  $100\text{ mg kg}^{-1}$ , Chumbo  $565\text{ mg kg}^{-1}$ , Cobre  $213,5\text{ mg kg}^{-1}$ , Ferro  $34.500\text{ mg kg}^{-1}$ , Níquel  $125\text{ mg kg}^{-1}$ , Zinco  $769\text{ mg kg}^{-1}$ , Manganês  $542\text{ mg kg}^{-1}$  e Cromo  $119\text{ mg kg}^{-1}$ ) e pH 5. A concentração elevada de ferro favoreceu a reação Foto Fenton Like (reator de Luz Branca). O gráfico de Pareto apresentou os efeitos de todas as variáveis e suas interações. A variável de maior significância estatística foi o tempo. A degradação de 300 mg da amostra ocorreu de 96-144 horas, com faixa de remoção do COT de 70,13 a 85,70%.

SILVA *et al.* (2009) investigaram o processo Foto-Fenton aplicado ao tratamento de uma amostra sintética de AP de petróleo preparada nas concentrações de 50, 100, 150 e  $200\text{ mg L}^{-1}$ . Os experimentos foram realizados utilizando dois tipos de reatores. Um reator de capacidade útil de  $1\text{ dm}^3$ , com lâmpada de mercúrio de 120 W, conectado a um tanque termostatizado de recirculação de  $3\text{ dm}^3$ ; e um reator solar parabólico e tanque de mistura de capacidade útil de  $8\text{ dm}^3$ . Para a realização do processo Foto-Fenton foi utilizado uma bomba dosadora com vazão de  $0,2\text{ L h}^{-1}$  e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e sulfato ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) como reagentes. A faixa de pH foi controlada entre 2,8 e 3,5 para evitar precipitação dos íons ferro como hidróxido ou diminuição das espécies fotoativas em pH baixo. Após o tratamento foto-fenton, as amostras foram analisadas por cromatografia gasosa e realizados técnicas de integração da área dos picos por comparação de tempos subsequentes, que indicaram diminuição da concentração dos compostos. As remoções obtidas foram de 65% a 99% de hidrocarbonetos.

LIANG *et al.* (2011) investigaram a remoção de ácidos naftênicos em areias de água de processo com elevados teores de sólidos suspensos e dissolvidos por meio de quatro

Processos Oxidativos Avançados (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/IO<sub>4</sub><sup>-</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) usando irradiação proveniente de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Os desempenhos dos tratamentos foram comparados pela remoção do COT inicial de 3,4 mg L<sup>-1</sup>, sendo avaliados os parâmetros efeito do pH no processo, concentrações de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, efeito do comprimento de onda UV, custo e consumo energético. Os resultados mostraram que os valores de energia elétrica requeridos foram aproximadamente iguais para o UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a 20 mM e UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 50 mM em pH 8, mas de três a quatro vezes maior para o tratamento por UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> a 20 mM em pH 10.

HASAN *et al.* (2012) utilizaram o processo Fenton Like (Fenton Luz Negra) para acompanhar a remoção de DQO e COT de uma amostra de efluente gerada em refinarias de petróleo. Uma matriz estatisticamente derivada de equações polinomiais foi desenvolvida para avaliar os efeitos individuais e combinados de variáveis do processo, as análises dos dados e a otimização do experimento. Os parâmetros trabalhados foram: faixa de tempo, 30 - 240 min; razão molar peróxido/efluente 2-12; e razão em massa peróxido/catalisador (Fe<sup>3+</sup>), 5-20. O melhor desempenho foi alcançado na primeira meia hora de oxidação, com 70% de remoção de COT e 98,1% de remoção da DQO. O modelo estatístico apresentou coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) de 0,9984 para o COT e 0,9636 para DQO.

Os artigos apresentados mostraram bons resultados na remoção de compostos orgânicos. Entretanto, um problema ainda persistente é a geração de lodo residual, que por sua vez necessita de tratamento.

Neste sentido, as pesquisas envolvendo os processos eletroquímicos vêm se destacando, devido os excelentes resultados obtidos e ser uma tecnologia ambientalmente limpa.

Dentre os estudos realizados, SANTOS *et al.* (2007) estudaram o tratamento, por meio de eletroflotação, de uma amostra sintética de AP, preparada na proporção de 33 litros de água para 50 mL de petróleo bruto, sob agitação. A célula eletroquímica de compartimento único foi utilizada como um gerador de bolhas em sistema de fluxo contínuo. O ânodo usado foi de Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub> e o cátodo de Aço 316, montado de forma cátodo/ânodo/cátodo separados por 1 cm, aproximadamente. As condições operacionais foram: j = 20 mA cm<sup>-2</sup>, vazões de 800 e 1200 mL h<sup>-1</sup> e tempos de 180 e 150 minutos. As análises de DQO e TOG revelaram uma remoção acima de 90%. A avaliação dos eletrodos de trabalho foi verificada por voltametria cíclica em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Este material eletródico (Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub>) também foi utilizado para remoção do íon amônio de AP de petróleo. A célula eletroquímica era constituída de um compartimento

anódico separado do catódico (Ti puro) por uma membrana catiônica composta de grupos sulfônicos (estireno-divinil-benzeno) depositados sobre uma matriz inerte celulósica, com o objetivo de evitar formação de incrustações nos eletrodos. O compartimento catódico foi preenchido com 650 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7) e o compartimento anódico foi preenchido com 1320 mL de AP. O potencial de remoção do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) a nitrogênio gasoso ( $\text{N}_2$ ) foi determinado pela equação de Nernst, sendo que o ajuste de tensão da célula foi otimizado de forma a não produzir gases tóxicos ( $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ ). Os parâmetros de trabalho foram:  $[\text{NH}_4^+]_0 = 103 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}_0 = 8,0$ ;  $t = 0$  a 120 min;  $I = 0,3$  a 1,5 A; e  $j = 3,55$  a  $17,78 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . O aumento de corrente indicou remoções rápidas de íons amônio, seguidos de queda de pH. Os resultados apontaram que 99,9% dos íons amônio foram removidos à corrente de 0,68 A durante 75 minutos, e que tensões acima de 0,70 A não foram favoráveis ao tratamento devido à evolução de cloro ativo ( $\text{Cl}_2$ ) (LIMA *et al.*, 2009)

RAMALHO *et al.* (2010) estudaram a aplicação de tecnologia eletroquímica na remoção de hidrocarbonetos de AP em reator ( $V = 5 \text{ dm}^3$ ), a diferentes taxas de fluxo, utilizando ânodo de  $\text{Ti/Ru}_{0,23}\text{Ti}_{0,66}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_2$  ( $19 \text{ cm}^2$ ) e cátodo de Aço Inox AISI 304. As concentrações iniciais aproximadas de BTEX ( $25\text{-}30 \text{ mg dm}^{-3}$ ) e fenol ( $5 \text{ mg dm}^{-3}$ ) foram determinadas por cromatografia gasosa e microextração em fase sólida. A oxidação anódica ( $j = 89 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foi favorecida pela formação de espécies intermediárias, como o hipoclorito, resultante da eletrogeração de cloro ativo sobre a superfície do eletrodo. O pH da solução sofreu um aumento esperado (6,86 para 8,50) devido à formação de oxidantes fortes, provenientes dos íons cloreto presente no efluente ( $\text{NaCl} = 15.000 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Os resultados indicaram um aumento da eficiência de remoção dos compostos (98, 97, 95 e 84%) inverso à taxa de fluxo ( $0,25, 0,5, 0,8$  e  $1,3 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ ). A completa remoção dos poluentes orgânicos foi conseguida após 2,5 h de eletrólise, exceto a remoção de benzeno e etilbenzeno, que persistiram no meio (53%). Durante o trabalho, observou-se uma diminuição linear do consumo energético com a taxa de fluxo.

WEI *et al.* (2010) investigaram uma tecnologia de pré-tratamento de águas residuais de óleo pesado de refinarias de petróleo usando reator de eletrodo tridimensional. O reator de  $3 \text{ dm}^3$  foi montado com um cátodo de partículas de carvão ativado granular (CAG) e partículas de cerâmica porosa suportado em uma malha de Aço Inox AISI 304, em paralelo com dois ânodos de  $\text{Ti/Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$ . Os experimentos foram realizados durante três horas com  $2 \text{ dm}^3$  de efluente previamente filtrado, numa densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$ , à temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , sem ajuste de pH ou adição de eletrólitos. Os parâmetros avaliados foram: pH, condutividade, Demanda Bioquímica de Oxigênio ( $\text{DBO}_5$ ), DQO, COT,

bioensaios de toxicidade, concentração de cloreto, eficiência de corrente e consumo energético. Além disso, foi realizado espectroscopia de massa para caracterizar os compostos polares e os produtos de oxidação. A eficiência do tratamento foi verificada usando diferentes proporções de material particulado sobre a superfície do cátodo. Os melhores resultados foram obtidos nas condições de 75% de CAG; 100 minutos de eletrólise; 67,2% de remoção da DQO e aumento da proporção  $DBO_5/DQO$  de 0,10 para 0,29 indicando favorecimento do tratamento biológico.

YAN *et al.* (2011) investigaram o efeito da adição de partículas de ferro e ar em reator contendo eletrodos de placas de grafite poroso para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. Foram avaliados a remoção da DQO, condutividade, pH e potencial da célula. Os resultados indicaram maior eficiência do processo, com 92,8% de remoção da DQO, em baixa salinidade ( $0,084 \text{ mS cm}^{-1}$ ), pH próximo ao neutro (6,5), tensão de 12 V e adição de partículas finas de Fe.

Mais recentemente, ROCHA *et al.* (2012) estudaram a oxidação eletroquímica de AP em condições galvanostáticas, utilizando ânodos de platina suportado em titânio (Ti/Pt) e DDB, com  $15 \text{ cm}^2$  de área cada um, e cátodo de grade de Ti com  $10 \text{ cm}^2$ . Os parâmetros operacionais observados foram: remoção da DQO, corrente, eletrólito suporte, velocidade de agitação, temperatura, desempenho dos eletrodos e consumo energético. As eletrólises foram realizadas em célula eletroquímica de compartimento único com  $0,5 \text{ dm}^3$  de capacidade, sendo a distância entre eletrodos de 1,5 cm. As eletrólises foram realizadas nas densidades de corrente de 15, 30 e  $60 \text{ mA cm}^{-2}$ , nas temperaturas de 25 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Verificou-se, também, a influência da adição de 5 e 10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  no aumento da eficiência de corrente, eletrogeração de espécies intermediárias oxidantes e impedimento na reação de evolução de oxigênio. O transporte de massa foi estudado pela variação da velocidade de agitação, trabalhada em 200, 400 e 600 rpm. Os resultados apontaram uma remoção de DQO de 98 a 100% para o DDB, devido às quantidades elevadas de radicais hidroxila e intermediários formados. Para o eletrodo de Pt os valores de remoção foram de 50 a 80%. Mesmo com um tempo elevado de remoção, em torno de 10 horas, e custo alto, o resultado demonstrou uma alternativa de pré-tratamento do efluente.

Como pode ser observado, as pesquisas descritas não contemplam os diferentes tipos de água de produção encontradas nos campos petrolíferos: doce, salobra e salgada. Sabe-se que estas águas sofrem influência direta da geologia onde estão confinadas, sendo a salinidade um parâmetro importante, tanto para o desenvolvimento de uma metodologia de tratamento,

uma vez que favorece a formação de intermediários oxidantes, quanto para o descarte dos efluentes, já que pode causar a salinização do solo ou corpo d'água receptor.

Assim, este trabalho surge com o intuito de utilizar a tecnologia de eletrocatalise heterogênea para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas três classes de AP: doce, salobra e salina.

## 5. OBJETIVO

### 5.1. Geral

Avaliar o desempenho dos eletrodos de DDB e de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  no tratamento de efluentes reais de diferentes tipos de águas de produção de petróleo (doce, salobra e salina), com ênfase nas condições eletroquímicas que promovam maior eficiência de corrente com menor custo de energia.

### 5.2. Específicos

- Otimizar as condições de eletrólise, por meio de estudos sobre a influência do tempo e da densidade de corrente aplicada ao ânodo;
- Determinar a eficiência individual dos ânodos no processo oxidativo e, posteriormente, determinar a eficiência destes quando empregados em reatores combinados;
- Avaliar a eficiência dos processos por meio do consumo energético e da eficiência de corrente aplicada;
- Comparar os diferentes sistemas eletroquímicos utilizados, visando definir o mais apropriado, em termos de eficiência de degradação e viabilidade econômica.

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Reagentes e Soluções

Todas as análises foram realizadas utilizando-se reagentes e soluções de grau de pureza analítica e água deionizada. Para as análises de DQO foram utilizados Reativos de DQO, faixa HI 93754B-25, da marca HANNA.

### 6.2 Instrumentação

Para as análises de pH, condutividade elétrica e temperatura foi utilizado um Medidor Multiparamétrico, modelo 5 Star, da marca Orion; para as medidas de turbidez foi utilizado um Turbidímetro Portátil Microprocessado, modelo TB-1000P, da marca Tecnopon; para as análises de DQO foram utilizados um Termo Reator, modelo HI 839800, e um Fotômetro Multiparamétrico, modelo HI 83099, ambos da marca HANNA; e para as eletrólises foi utilizada uma fonte de alimentação, modelo MLP-3303, de 3A/5V, da marca MINIPA.

### 6.3 Procedimento Experimental

#### 6.3.1 Coleta de Amostras

As amostras de AP foram coletadas por técnicos da PETROBRAS S/A, na região da Bacia Potiguar, nos pontos discriminados nas Tabelas 6, 7 e 8. A classificação dos tipos de água (doce, salobra e salina) foi realizada segundo a sua salinidade.

**Tabela 6.** Ponto de coleta das amostras de água produzida doce.

<b>AP DOCE</b>	
Campo/Poço	SMI-6 (São Miguel)
Cidade	São Miguel
Local de Coleta	Cabeça do Poço
Data/hora	09/12/2012 14:00 h
Temperatura (°C)	40,2

Fonte: PETROBRAS S/A, 2011, divulgado pelo UO-RNCE\SOP\LAB-F.

**Tabela 7.** Ponto de coleta das amostras de água produzida salobra.

<b>AP SALOBRA</b>		
Campo/Poço	CAM-CENTRAL (Campo do Amaro)	
Cidade	Areia Branca	
Local de Coleta	Última tomada do poço 101	
Data/hora	09/12/2012	15:30 h
Temperatura (°C)	42,0	

Fonte: PETROBRAS S/A, 2011, divulgado pelo UO-RNCE\SOP\LAB-F.

**Tabela 8.** Ponto de coleta das amostras de água produzida salina.

<b>AP SALINA</b>		
Campo/Poço	RFQ-41 (Riacho da Forquilha)	
Cidade	Governador Dix-Sept Rosado	
Local de Coleta	Cabeça do Poço	
Data/hora	08/12/2012	11:46 h
Temperatura (°C)	40,1	

Fonte: PETROBRAS S/A, 2011, divulgado pelo UO-RNCE\SOP\LAB-F.

### 6.3.2 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas seguindo metodologias padrão (APHA, 2005).

O cloreto foi determinado por titulação volumétrica de precipitação, utilizando-se o método de Mohr, o qual se baseia na titulação de cloreto com solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  e usando-se cromato de potássio como indicador.

A análise da DQO foi realizada por espectroscopia molecular, o qual se baseia na medida da quantidade de matéria orgânica, de forma indireta, por meio da determinação da quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica, utilizando-se um agente fortemente oxidante (dicromato de potássio) em meio ácido.

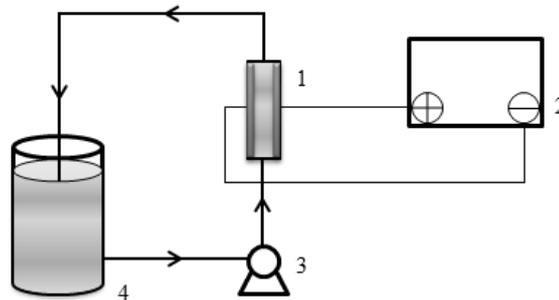
A salinidade foi determinada a partir do valor de íons cloreto na amostra e a turbidez foi medida usando o método nefelométrico.

### 6.3.3 Eletrólises

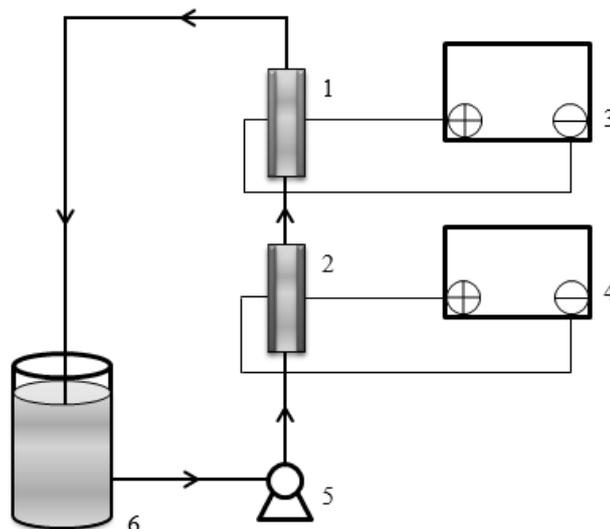
Todos os experimentos de eletrólise foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada e no Laboratório de Química Analítica e Meio Ambiente da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

Como ânodos foram testados dois materiais eletródicos, ADE de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e eletrodo de DDB, e como cátodo um eletrodo de Ti. Foram realizados três estudos eletroquímicos para o tratamento das águas produzidas: sistema único, conforme esquematizado na Figura 10, com ânodo de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e cátodo de Ti e com ânodo de DDB e cátodo de Ti; e sistema de reatores combinados (Figura 11) com ânodos de DDB e  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e cátodos de Ti.

**Figura 10.** Diagrama do sistema eletroquímico de compartimento único utilizado nos experimentos com materiais anódicos  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e DDB: (1) reator em fluxo; (2) fonte de alimentação; (3) bomba centrífuga e (4) reservatório.



**Figura 11.** Diagrama do sistema eletroquímico de reatores combinados utilizado nos experimentos: (1) reator em fluxo contendo o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ; (2) reator em fluxo contendo o eletrodo de DDB; (3) fonte de alimentação; (4) fonte de alimentação (5) bomba centrífuga e (6) reservatório.



As amostras de AP doce, salobra e salina foram colocadas em um reservatório de  $1,5 \text{ dm}^3$  e submetidas a um processo de recirculação, por meio de uma bomba centrífuga de fluxo constante de  $160 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ , através da cela eletroquímica, montada com eletrodos de placas paralelas de  $63,5 \text{ cm}^2$  cada um. Antes de cada eletrólise, os eletrodos de trabalho foram pré-tratados por meio da aplicação de uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  a uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos, para retirar das superfícies todas as possíveis impurezas adsorvidas.

As variáveis estudadas durante as eletrólises foram: densidade de corrente aplicada e tempo de eletrólise. As densidades de corrente foram estabelecidas em função da DQO dos diferentes tipos de água.

As eletrólises da AP doce foram realizadas às densidades de corrente de 1,0, 2,5 e  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  para temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  para a temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , tanto para o ânodo de DDB, quanto para o  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Para o sistema combinado foi usada uma densidade de corrente de  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As eletrólises da AP salobra foram realizadas às densidades de corrente de 10, 20 e  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  para temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  para a temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , tanto para o ânodo de DDB, quanto para o  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Para o sistema combinado foi usado uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As eletrólises da AP salina foram realizadas às densidades de corrente de 10 e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , para os dois ânodos. Para o sistema combinado foi utilizado uma densidade de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Durante os experimentos de eletrólise foram monitorados os seguintes parâmetros: potencial da cela, temperatura, pH, condutividade elétrica e DQO, utilizada para avaliar o desempenho dos experimentos de eletrooxidação.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Caracterização das Amostras de Água Produzida Doce, Salobra e Salina

A Tabela 9 apresenta os resultados das análises de alguns parâmetros físico-químicos, determinados para as três categorias de AP, os quais mostram que apesar de todas as amostras serem de água de produção de petróleo, elas são completamente diferentes em sua natureza, em virtude da geologia da região em que estavam confinadas.

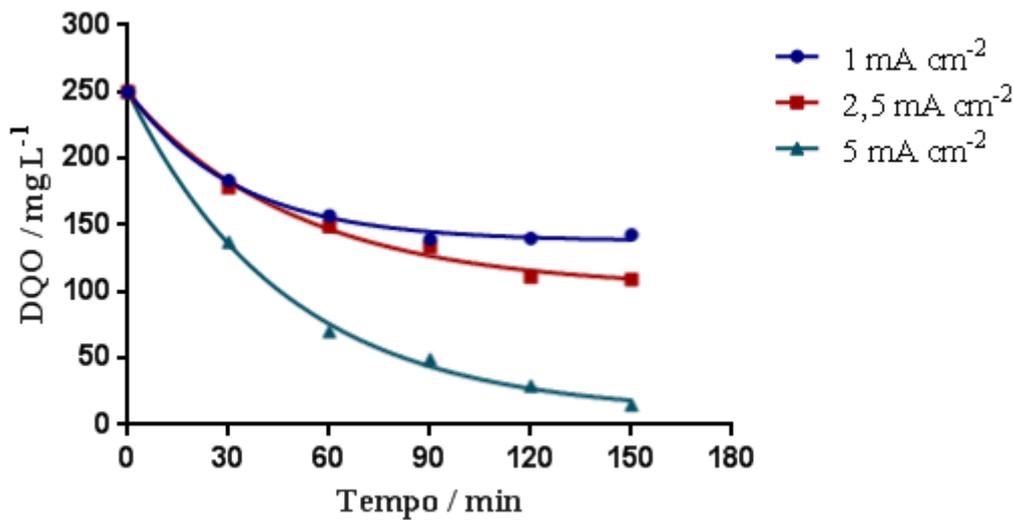
**Tabela 9.** Resultados das análises físico-químicas das amostras de água produzida.

Parâmetros analíticos	AP	AP	AP
	Doce	Salobra	Salina
Temperatura (°C)	40,2	42,0	40,1
pH	6,87	7,83	7,03
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	0,616	5,16	143,9
DQO (mg dm <sup>-3</sup> )	250	700	11.541
Salinidade (mg dm <sup>-3</sup> )	78,8	2.593	143.170
Cloreto (mg dm <sup>-3</sup> )	47,8	1.573	86.875

### 7.2 Tratamento Eletroquímico de Água Produzida Doce

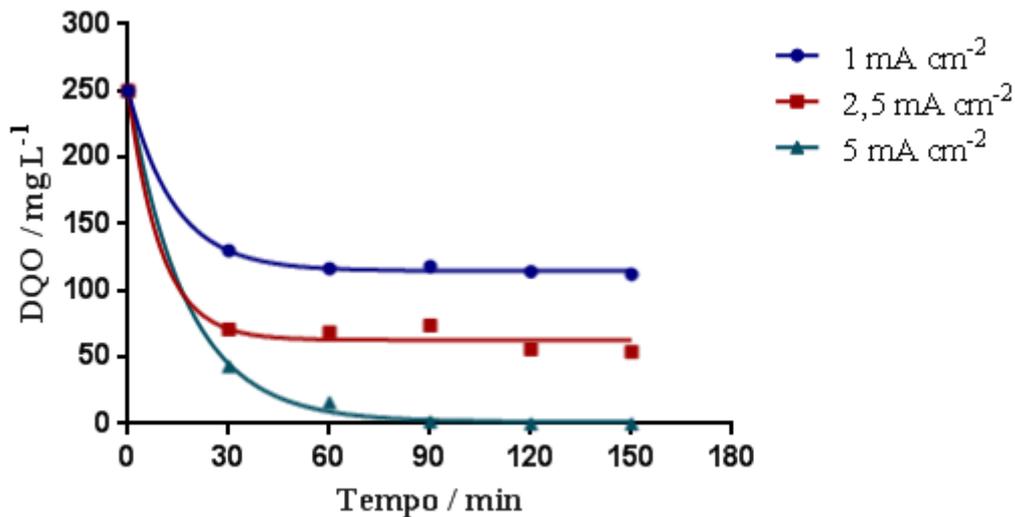
As Figuras 12 e 13 apresentam a influência da densidade de corrente aplicada (1,0, 2,5 e 5,0 mA cm<sup>-2</sup>) sobre a remoção da DQO da AP doce em função do tempo de eletrólise, realizada a 25°C, para os eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e DDB, respectivamente. A taxa de decaimento da DQO é dependente da densidade de corrente aplicada, sendo que a completa remoção da DQO foi alcançada a 5,0 mA cm<sup>-2</sup>, para o eletrodo de DDB. Este comportamento pode ser justificado pela maior carga percorrida dentro da célula, favorecendo uma maior geração de radicais <sup>•</sup>OH. Apesar da remoção completa de DQO ter sido obtida para os dois ânodos, o decaimento para o eletrodo de DDB foi mais rápido.

**Figura 12.** Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Condições operacionais:  $j = 1,0, 2,5$  e  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

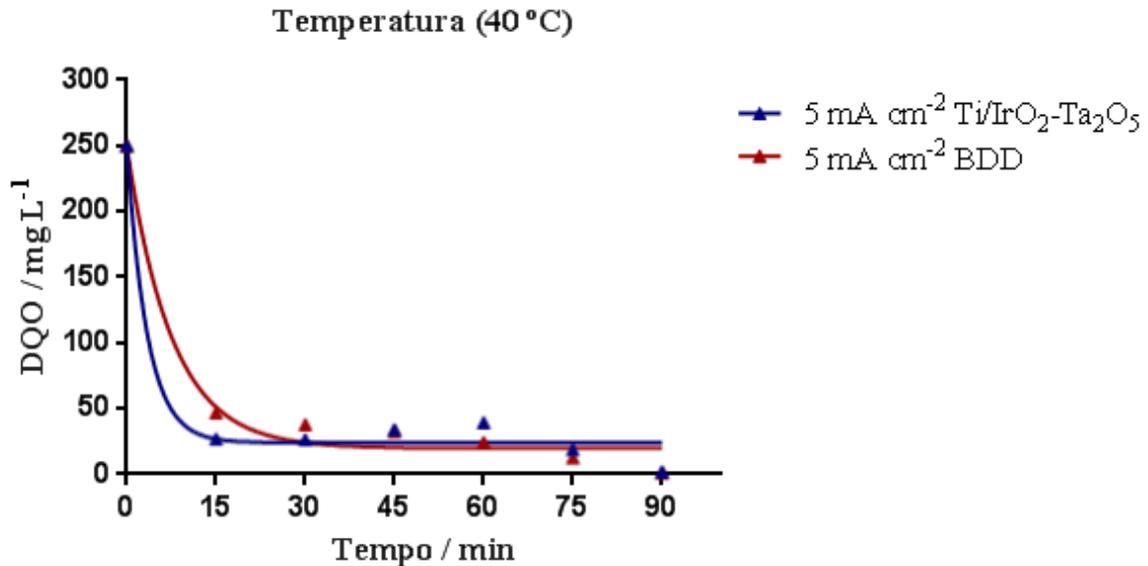
**Figura 13.** Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de DDB. Condições operacionais:  $j = 1,0, 2,5$  e  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

Além disso, observou-se que o aumento da temperatura para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 14) provocou um grande impacto sobre a redução da DQO quando o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foi utilizado, atingindo cerca de 90% em 15 minutos. Enquanto que o eletrodo de DDB manteve praticamente igual ao obtido quando a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  foi utilizada.

**Figura 14.** Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, usando os eletrodos de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e DDB. Condições operacionais:  $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

Este comportamento sugere que o processo de oxidação depende da densidade de corrente aplicada e da natureza do material do ânodo, e que pode ser realizado tanto pela eletrooxidação direta, como também, pela mediada (RAMALHO *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2012; TAVARES *et al.*, 2012). Os radicais  $\cdot\text{OH}$  gerados pela eletrooxidação da água (Eq. 2) pode ser oxidado eletroquimicamente para o oxigênio molecular (Eq. 4), reduzindo a eficiência da eletrooxidação da água produzida doce, ou contribuir para a completa oxidação dos compostos (Eq. 3), neste caso, as substâncias presentes na amostra.

Além disso, a adsorção de compostos e subprodutos da água produzida na superfície do ânodo tem um papel importante no processo de oxidação eletroquímica. A reatividade eletroquímica e química dos radicais hidroxila heterogêneos ( $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ ) produzidos durante a oxidação da água (Eq. 2 e 5) depende da natureza do material do eletrodo.

A superfície do ânodo ativo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> interage fortemente com  $\cdot\text{OH}$ . Segundo Comninellis (1994), os cátions de metal da estrutura do óxido podem atingir estados superiores de oxidação (chamado óxidos superiores  $\text{MO}_{x+1}$ ) sob polarização anódica, e o par redox  $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$  atua como um mediador na oxidação de compostos orgânicos, o qual compete com a reação paralela de desprendimento de oxigênio (Eq. 8) via decomposição química das espécies de óxidos superiores. Em seguida, a conversão eletroquímica é conseguida, transformando a água produzida doce em outros compostos oxidados, os subprodutos (TAVARES *et al.*, 2012). Com base neste mecanismo, a remoção mais lenta da DQO sobre o eletrodo Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figura 12), quando comparada com o ânodo de DDB

(Figura 13), sugere que o  $MO_{x+1}$  formado favoreceu a evolução de oxigênio em detrimento da reação eletroquímica de incineração. Simultaneamente, a fraca adsorção dos compostos da água produzida e dos subprodutos podem ter reduzido a taxa de oxidação direta, que se baseia na transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e os substratos adsorvidos, como foram propostos por diversos autores para eletrodos tipo-ADE® (TAVARES *et al.*, 2012).

Utilizando o eletrodo de DDB, nas mesmas condições experimentais, observa-se uma maior remoção da DQO quando comparada àquela usando o  $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ , chegando à completa remoção quando a densidade de corrente de  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$  foi aplicada durante 90 minutos (Figura 13). Este comportamento se deve à maior geração de radicais hidroxila que são fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo (Eq. 2), oxidando, completamente e não seletivamente, os compostos orgânicos presentes em solução (Eq. 3). Além disso, o DDB apresenta alto sobrepotencial para reação de desprendimento de cloro (RDCI) e reação de desprendimento de oxigênio (RDO), minimizando a competição existente com a oxidação da matéria orgânica.

Como foi constatado por outros autores (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2012), o eletrodo de DDB tem uma grande capacidade de oxidação de poluentes orgânicos, requerendo um menor tempo de eletrólise para alcançar a mineralização total, e, portanto, conduzindo a uma maior eficiência de corrente.

A Figura 14 mostra a influência da temperatura sobre a remoção da DQO em função do tempo a uma densidade de corrente aplicada de  $5,0 \text{ mA cm}^{-2}$ . A temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  foi selecionada por corresponder à temperatura real do efluente quando é produzido (Tabela 9). Observa-se que a temperatura teve um impacto significativo na cinética de oxidação electroquímica da água produzida doce, especialmente quando o eletrodo de  $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$  foi utilizado. A elevação da temperatura de  $25$  para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  reduziu o tempo de eletrólise necessário para remover 90% da DQO, que foi de 150 para 15 min. No entanto, quando o ânodo de DDB foi usado, o tempo necessário para a remoção da DQO foi reduzido mais modestamente.

Estes resultados sugerem que o aumento da temperatura tem pouca influência sobre a eletrooxidação via radicais hidroxila, mas tem uma influência significativa sobre a velocidade de reações químicas, de acordo com os resultados relatados por outros autores (TAVARES *et al.*, 2012). Com efeito, a DQO caiu rapidamente apenas durante as fases iniciais da reação de oxidação, devido à RDO que é favorecida por temperaturas mais elevadas. Contudo, os valores de remoção de DQO obtidos a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  foram maiores do que os obtidos a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, este comportamento não pode ser atribuído a um aumento da atividade dos ânodos, mas ao

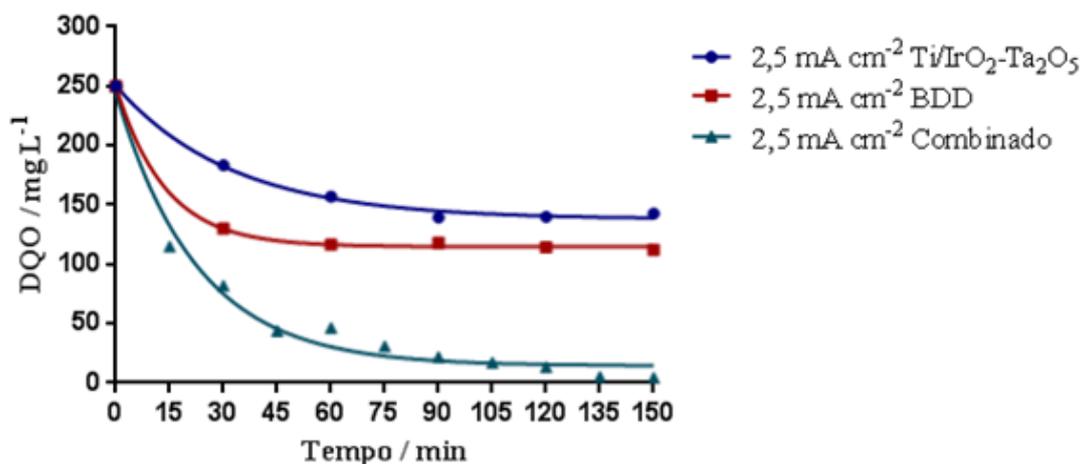
aumento das reações indiretas envolvendo os compostos orgânicos com os agentes oxidantes eletrogerados a partir da oxidação do efluente de AP.

Na verdade, é bem conhecido que a eletrólise em meio aquoso contendo íons cloreto gera espécies oxidantes de cloro ativo no ânodo (Eq. 9 - 12), como o ácido hipocloroso e o hipoclorito (GHERNAOUT *et al.*, 2011), sendo que na faixa de pH trabalhado, a espécie predominante é o HClO, que tem um alto potencial padrão ( $E^0 = 1,49 \text{ V vs. ENH}$ ) e, indiretamente, pode oxidar o efluente, cuja velocidade de reação aumenta com a temperatura.

Assim, de forma geral, os resultados obtidos no tratamento das amostras de efluentes de AP doce revelaram que a melhor condição de trabalho para o eletrodo de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foi à densidade de corrente de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , chegando a 99,12 % de remoção da DQO em 90 minutos. Utilizando o eletrodo de DDB, a melhor condição foi à densidade de  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , com total remoção da DQO em 90 minutos.

Quando o sistema combinado DDB- $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foi utilizado (Figura 15), observou-se uma maior eficiência na remoção da DQO do que quando os ânodos foram utilizados individualmente na mesma densidade ( $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), sendo a remoção de 98,12%.

**Figura 15.** Remoção da DQO da água produzida doce em função do tempo de eletrólise, usando sistema de reatores combinados DDB- $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Condições operacionais:  $j = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

Considerando que a quantidade de espécies oxidantes eletrogeradas é a mesma nos eletrodos individuais, seja no sistema único ou de reatores combinados, e que, portanto, a eficiência do processo de remoção é a mesma quando as condições experimentais são

idênticas (densidade de corrente e temperatura), o diferencial da associação dos reatores se deve ao fato de que a matéria orgânica não degradada no eletrodo não ativo, foi removida, em seguida, no eletrodo ativo.

Os valores dos parâmetros operacionais e de avaliação dos processos de tratamento (remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional) são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional requeridos para o tratamento da AP doce nas diferentes condições operacionais.

Eletrodo	j (mAcm <sup>-2</sup> )	T (°C)	Rem. DQO (%)	ECT	CE (kWhm <sup>-3</sup> )	Custo (R\$m <sup>-3</sup> )
Ti/IrO <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0	25	43,20	3,390	0,40	0,11
	2,5	25	56,28	1,782	1,48	0,42
	5,0	25	93,96	1,487	4,65	1,35
	5,0	40	99,12	2,614	2,38	0,69
DDB	1,0	25	55,08	4,359	0,58	0,16
	2,5	25	78,36	2,481	2,03	0,59
	5,0	25	100	1,978	4,58	1,35
	5,0	40	99,59	2,627	3,43	0,99
Sistema Combinado	2,5	25	98,12	3,107	3,64	1,05

Os resultados obtidos, para todas as eletrólises, mostram uma eficiência de corrente elevada, em virtude de processo de degradação envolver, além da eletrogeração de radicais hidroxila, a formação de outras espécies oxidantes (HClO e OCl<sup>-</sup>). Considerando a maior remoção de DQO e o menor valor agregado, o sistema que apresentou o melhor desempenho foi aquele obtido utilizando o Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nas condições operacionais de 5 mA cm<sup>-2</sup>, 40 °C e 90 min..

Adicionalmente, deve-se considerar que o material eletródico de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tem um custo menor e que a temperatura do efluente quando é produzido já se encontra nas condições operacionais de tratamento, conforme mostra a Tabela 9.

Os valores de condutividade e pH obtidos antes e após as eletrólises encontram-se apresentados na Tabela 11. O aumento da condutividade elétrica indica a formação de espécies iônicas e de ácidos durante o processo de tratamento, devido à degradação dos compostos orgânicos; enquanto que a variação de pH sugere a formação das espécies oxidantes hipoclorito e ácido hipocloroso, uma vez que a concentração de íons cloreto nas

amostras de efluente é elevada. Estes resultados são condizentes com os de DQO, cuja diminuição é indicativa da mineralização dos compostos orgânicos.

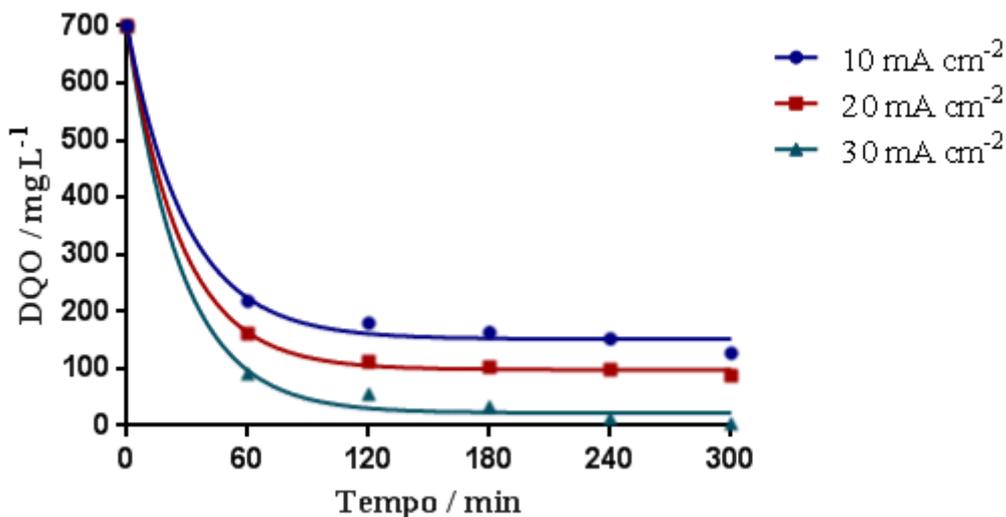
**Tabela 11.** Parâmetros físico-químicos obtidos durante as eletrólises de água produzida doce, em diferentes densidades de corrente e temperatura, para os diferentes sistemas eletródicos.

Eletrodo	j (mAcm <sup>-2</sup> )	Cond. Inicial (mScm <sup>-1</sup> )	Cond. Final (mScm <sup>-1</sup> )	pH inicial	pH final	T (°C)
Ti/IrO <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	0,616	1,409	6,87	6,93	25
	2,5	0,616	1,490	6,87	7,05	25
	5	0,616	1,594	6,87	7,00	25
	5	0,616	0,884	6,87	7,06	40
DDB	1	0,616	1,251	6,87	6,10	25
	2,5	0,616	1,206	6,87	6,89	25
	5	0,616	1,144	6,87	7,34	25
	5	0,616	1,604	6,87	7,50	40
Sistema Combinado	2,5	0,616	1,100	6,87	7,51	25

### 7.3 Degradação Eletroquímica da Água Produzida Salobra

A Figura 16 mostra que a remoção da DQO usando o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumenta com a densidade de corrente aplicada, sendo que a 30 mA cm<sup>-2</sup>, após 240 minutos de eletrólise, a remoção foi completa.

**Figura 16.** Remoção da DQO da água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Condições operacionais: j = 10, 20 e 30 mA cm<sup>-2</sup> e T = 25 °C, sob agitação.

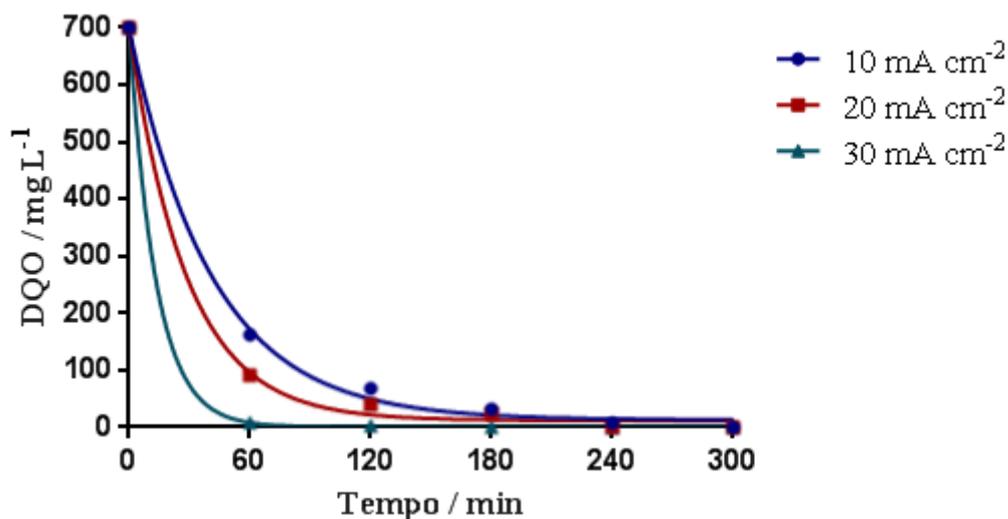


Fonte: o autor (2013)

Este comportamento, da mesma forma que aquele observado nos resultados obtidos com o tratamento da água produzida doce, pode ser justificado pela maior eletrogeração de radicais hidroxila e a formação de espécies oxidantes intermediárias, como o ácido hipocloroso e o íon hipoclorito, neste caso em concentrações mais elevadas, conforme Figura 5.

Quando o ânodo de DDB foi utilizado, nas mesmas condições experimentais, a remoção da DQO foi completa para todas as densidades de corrente aplicadas, sendo que quando a densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  foi utilizada, a remoção foi obtida mais rapidamente, em 60 minutos de eletrólise (Figura 17).

**Figura 17.** Remoção da DQO da água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de DDB. Condições operacionais:  $j = 10, 20 \text{ e } 30 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.

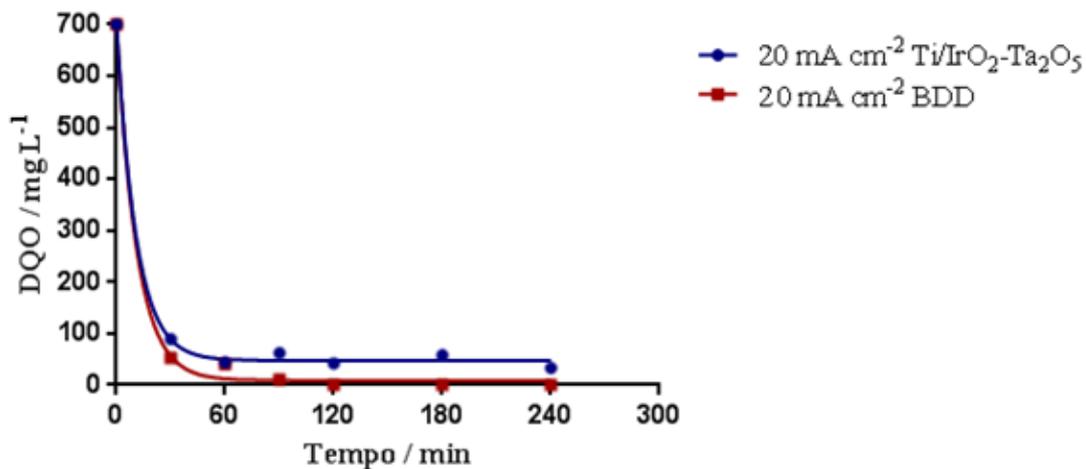


Fonte: o autor (2013)

Comparando-se este resultado com aquele obtido com o eletrodo de  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , observa-se que usando o DDB é necessário um tempo menor para reduzir completamente a DQO, o que pode ser justificado pelo fato de que o eletrodo de  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  forma óxidos superiores, ou seja, radicais quimicamente adsorvidos em sua superfície, os quais atuam como os mediadores na oxidação dos compostos orgânicos (Eq. 6 e 7), tornando a remoção de DQO mais lenta, uma vez que a formação de superóxidos favorece a RDO em detrimento da reação de oxidação dos compostos orgânicos presentes nas amostras. Por outro lado, no eletrodo de DDB os radicais hidroxila estão adsorvidos fracamente, o que favorece a oxidação dos compostos orgânicos. Além disso, tem alto sobrepotencial para a RDO, o que minimiza a competição entre a RDO e a oxidação da matéria orgânica.

Em relação à influência do aumento da temperatura na redução da DQO, usando os eletrodos de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e DDB, na mesma densidade de corrente ( $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ), observa-se que a cinética das reações químicas envolvidas foi favorecida, ou seja, a eficiência de remoção da DQO foi obtida com um tempo inferior daquela realizada à temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 18).

**Figura 18.** Remoção da DQO da água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, usando os eletrodos de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  e DDB. Condições operacionais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

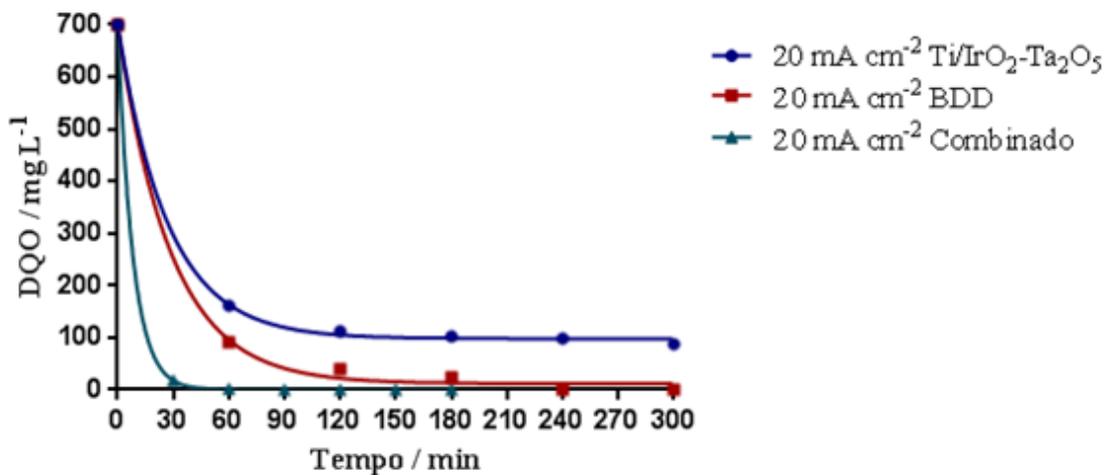
O impacto do aumento da temperatura sobre a cinética das reações envolvidas no tratamento da AP salobra foi mais significativo quando o eletrodo de DDB foi utilizado, removendo 93% da DQO em 30 min., enquanto que usando o ânodo de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  a remoção foi de 89% no mesmo período de tempo. Este estudo de temperatura foi conduzido na mesma densidade de corrente, de modo que a maior eficiência de remoção da DQO não deve ser atribuída a um aumento da atividade dos ânodos, mas à oxidação indireta proporcionada pelas espécies oxidantes eletrogeradas durante as eletrólises da AP salobra, que tem elevada concentração de íons cloreto (Tabela 1).

Os resultados obtidos no tratamento das amostras de AP salobra mostram que as melhores condições de trabalho foram atingidas com o eletrodo de DDB, tanto para a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  quanto para  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Quando o sistema de reatores combinados (DDB- $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ) foi utilizado, observou-se uma maior eficiência na redução da DQO do que quando os ânodos foram utilizados em separado na mesma densidade de corrente ( $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e temperatura ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), apresentando uma remoção de 97,4% após 30 min. de eletrólise (Figura 19).

Este comportamento foi semelhante ao observado quando o sistema de reatores combinados foi utilizado no tratamento das amostras de AP doce, uma vez que a eficiência de remoção com o sistema combinado pode ser considerada como a soma das eficiências individuais dos ânodos de DDB e  $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ .

**Figura 19.** Remoção da DQO em água produzida salobra em função do tempo de eletrólise, usando sistema de reatores combinados DDB- $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Condições operacionais:  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

Os valores dos parâmetros operacionais e de avaliação dos processos de tratamento (remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional) de AP salobra são apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional requeridos para o tratamento da AP salobra nas diferentes condições operacionais.

Eletrodo	$j$ ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	Rem. DQO (%)	ECT	CE ( $\text{kWhm}^{-3}$ )	Custo ( $\text{R}\$\text{m}^{-3}$ )
$\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$	10	25	81,82	0,906	14,18	4,11
	20	25	87,43	0,484	51,22	14,85
	30	25	99,46	0,367	97,16	28,17
	20	40	95,17	0,527	33,18	9,62
DDB	10	25	99,89	1,382	16,59	4,81
	20	25	100	0,692	49,78	14,43
	30	25	100	0,923	74,00	21,46
	20	40	100	1,385	18,12	5,25
Sistema Combinado	20	25	100	2,769	29,04	8,42

Os resultados obtidos mostram que as melhores condições de trabalho foram atingidas quando o eletrodo de DDB foi utilizado a uma densidade de corrente aplicada de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e à densidade de corrente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , os quais apresentaram uma maior remoção de DQO, com menor custo energético e operacional.

Os valores de condutividade elétrica e pH também foram verificados antes e após os processos de tratamento da água produzida salobra (Tabela 13). Os resultados de condutividade indicam uma redução de compostos iônicos, provavelmente devido à uma redução catódica dos metais presentes nas amostras, visualizada no final das eletrólises sobre a superfície do cátodo, onde uma crosta de material foi formada. Os resultados de pH sugerem a formação de espécies oxidantes, principalmente hipoclorito, a partir da formação do cloro eletrogerado.

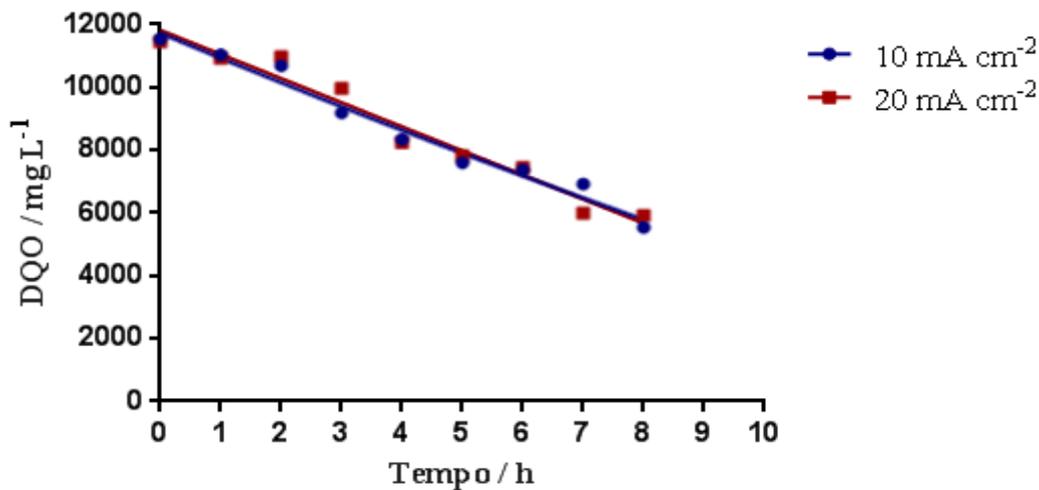
**Tabela 13.** Parâmetros físico-químicos obtidos durante as eletrólises de água produzida salobra, em diferentes densidades de corrente e temperatura, para os diferentes sistemas eletródicos.

Eletrodo	j ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	Cond. Inicial ( $\text{mScm}^{-1}$ )	Cond. Final ( $\text{mScm}^{-1}$ )	pH inicial	pH final	T ( $^\circ\text{C}$ )
Ti/IrO <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	5,16	5,00	7,83	8,01	25
	20	5,16	3,54	7,83	8,59	25
	30	5,16	4,30	7,83	8,72	25
	20	5,16	4,82	7,83	8,44	40
DDB	10	5,16	4,72	7,83	7,66	25
	20	5,16	3,94	7,83	7,72	25
	30	5,16	4,26	7,83	7,88	25
	20	5,16	4,76	7,83	7,76	40
Sistema Combinado	20	5,16	4,30	7,83	8,08	25

#### 7.4 Degradação Eletroquímica de Água Produzida Salina

A Figura 20 mostra a remoção da DQO em função do tempo de eletrólise durante o tratamento eletroquímico da AP salina usando o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os resultados mostram uma modesta variação nos valores de DQO quando diferentes densidades de corrente foram utilizadas, mesmo após 8 horas de eletrólise.

**Figura 20.** Remoção da DQO da água produzida salina em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Condições operacionais:  $j = 10$  e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

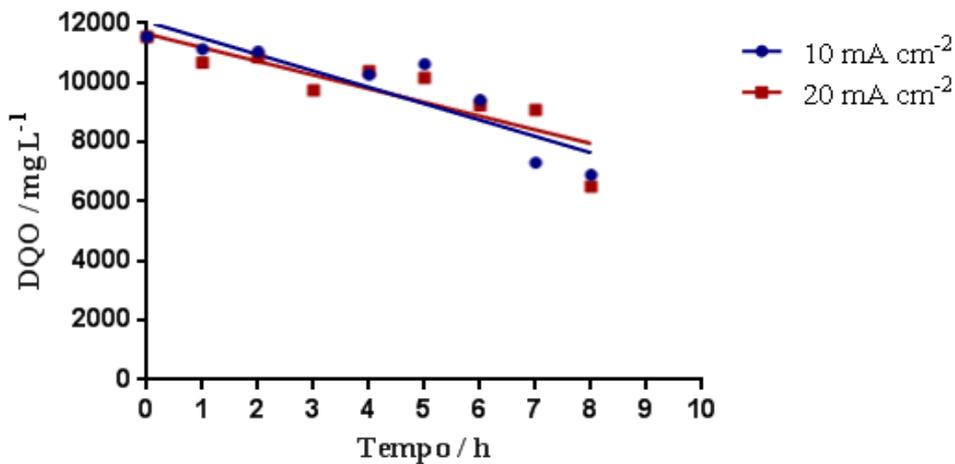
Vários estudos da literatura mostram que a adição de cloreto na solução eletrolítica aumenta a eficiência de corrente e melhora a condutividade elétrica e a geração de espécies de cloro altamente oxidantes (RAMALHO *et al.*, 2010; ROCHA *et al.*, 2012; TAVARES *et al.*, 2012). Nesse estudo, em que o tratamento eletroquímico é aplicado às amostras de AP salina, que possuem concentrações de cloreto extremamente elevadas (Tabela 1), os resultados mostraram uma velocidade de reação muito lenta.

Este comportamento sugere que durante as eletrólises não foi gerada uma quantidade significativa de espécies oxidantes, apesar da elevada concentração de íons cloreto, reduzindo a eficiência da oxidação indireta. Isto pode ser explicado pela presença de surfactantes e inibidores de corrosão dissolvidos na AP e a formação de subprodutos, tais como os organoclorados. Neste caso, os compostos formam uma película sobre a superfície do eletrodo, fazendo com que haja a passivação do ânodo e, portanto, a redução da sua eficiência na remoção da DQO (ROCHA *et al.*, 2012).

Segundo Tavares *et al.* (2012), a taxa de formação de cloro ativo é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada, mas para valores elevados de DQO, o aumento da densidade de corrente pode afetar negativamente a oxidação da matéria orgânica, devido à formação de subprodutos recalcitrantes, assim como promover a RDO em detrimento da formação de cloro ativo.

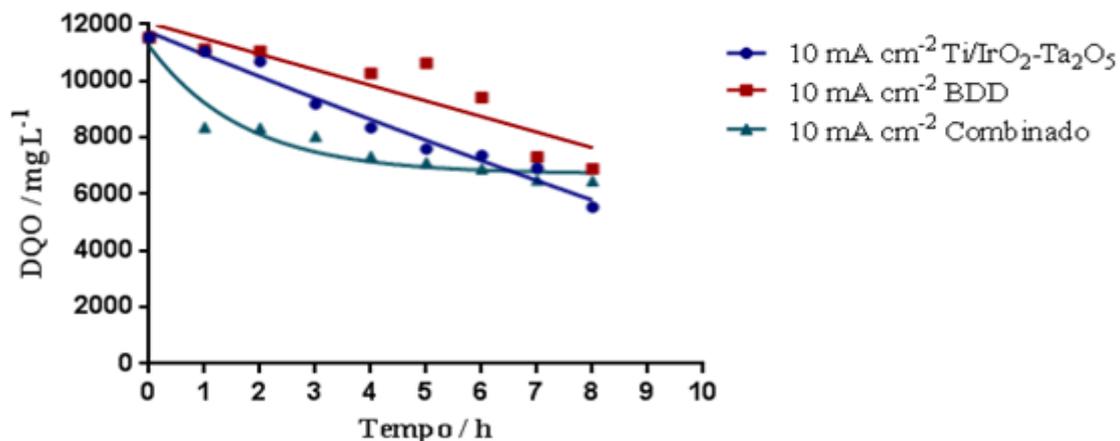
Os efeitos da grande concentração de íons cloreto nas amostras de AP salina também foram observados durante as eletrólises realizadas usando o eletrodo de DDB e, também, para o sistema de reatores combinados (Figuras 21 e 22).

**Figura 21.** Remoção da DQO da água produzida salina em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o eletrodo de DDB. Condições operacionais:  $j = 10$  e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

**Figura 22.** Remoção da DQO da água produzida salina em função do tempo de eletrólise, em diferentes densidades de corrente, usando o sistema de reatores combinados DDB-Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Condições operacionais:  $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

A competição entre as formações de cloro ativo e radicais hidroxila foi mais significativa utilizando estes dois sistemas de tratamento do que usando o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que é indicado pelos valores de DQO apresentados na Tabela 14.

As melhores condições de trabalho foram obtidas utilizando o sistema individual com o ânodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o qual removeu 51,96% de DQO, seguido do sistema individual com o ânodo de DDB, que removeu 40,21%. Entretanto, o ânodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prevalece como melhor alternativa devido aos custos operacionais para o tratamento das amostras (Tabela 14).

**Tabela 14.** Remoção de DQO, eficiência de corrente total, consumo energético e custo operacional requeridos para o tratamento da AP salina nas diferentes condições operacionais.

Eletrodo	j (mAcm <sup>-2</sup> )	T (°C)	Rem. DQO (%)	ECT	CE (kWhm <sup>-3</sup> )	Custo (R\$m <sup>-3</sup> )
Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	25	51,96	5,933	12,70	3,68
	20	25	48,65	2,733	35,37	10,25
DDB	10	25	40,21	4,592	18,25	5,29
	20	25	43,56	2,442	61,63	17,87
Sistema Combinado	10	25	43,86	4,919	38,06	11,04

As variações de condutividade elétrica e pH, iniciais e finais são apresentadas na Tabela 15. De forma similar ao observado para as amostras de AP salobra, a variação de condutividade provavelmente ocorreu devido à redução catódica dos metais presentes nas amostras de AP salina, levando à redução de íons no meio eletrolítico; e a variação de pH provavelmente devido à formação dos oxidantes ácido hipocloroso e íons hipoclorito.

**Tabela 15.** Parâmetros físico-químicos obtidos durante as eletrólises de água produzida salina, em diferentes densidades de corrente e temperatura, para os diferentes sistemas eletródicos.

Eletrodo	j (mAcm <sup>-2</sup> )	Cond. Inicial (mScm <sup>-1</sup> )	Cond. Final (mScm <sup>-1</sup> )	pH inicial	pH final	T (°C)
Ti/IrO <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	143,9	139,7	7,03	8,08	25
	20	143,9	137,2	7,03	8,20	25
DDB	10	143,9	139,1	7,03	7,66	25
	20	143,9	139,0	7,03	6,89	25
Sistema Combinado	20	143,9	138,9	7,03	6,44	25

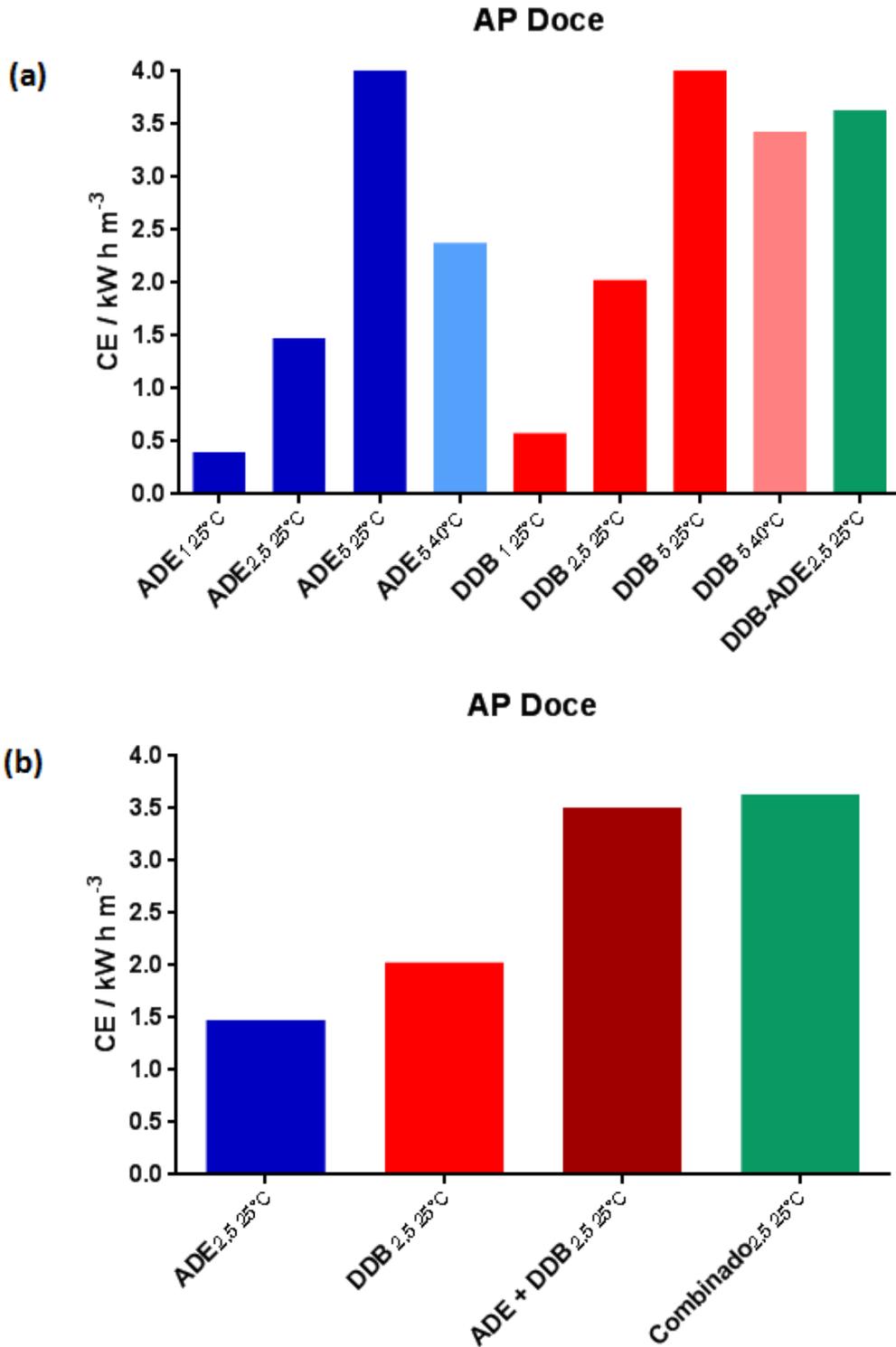
## 7.5 Estimativa do Consumo Energético e Custo Operacional

A adoção de uma metodologia eletroquímica de tratamento de efluentes deve levar em consideração alguns critérios fundamentais: o desempenho do material anódico, a energia consumida durante o processo, a eficiência de corrente aplicada e o custo operacional para o uso da tecnologia. Predições sobre estes parâmetros são essenciais para avaliar as melhores condições de tratamento e o desempenho da metodologia, de modo a tornar viável a sua aplicação (TAVARES *et al.*, 2012).

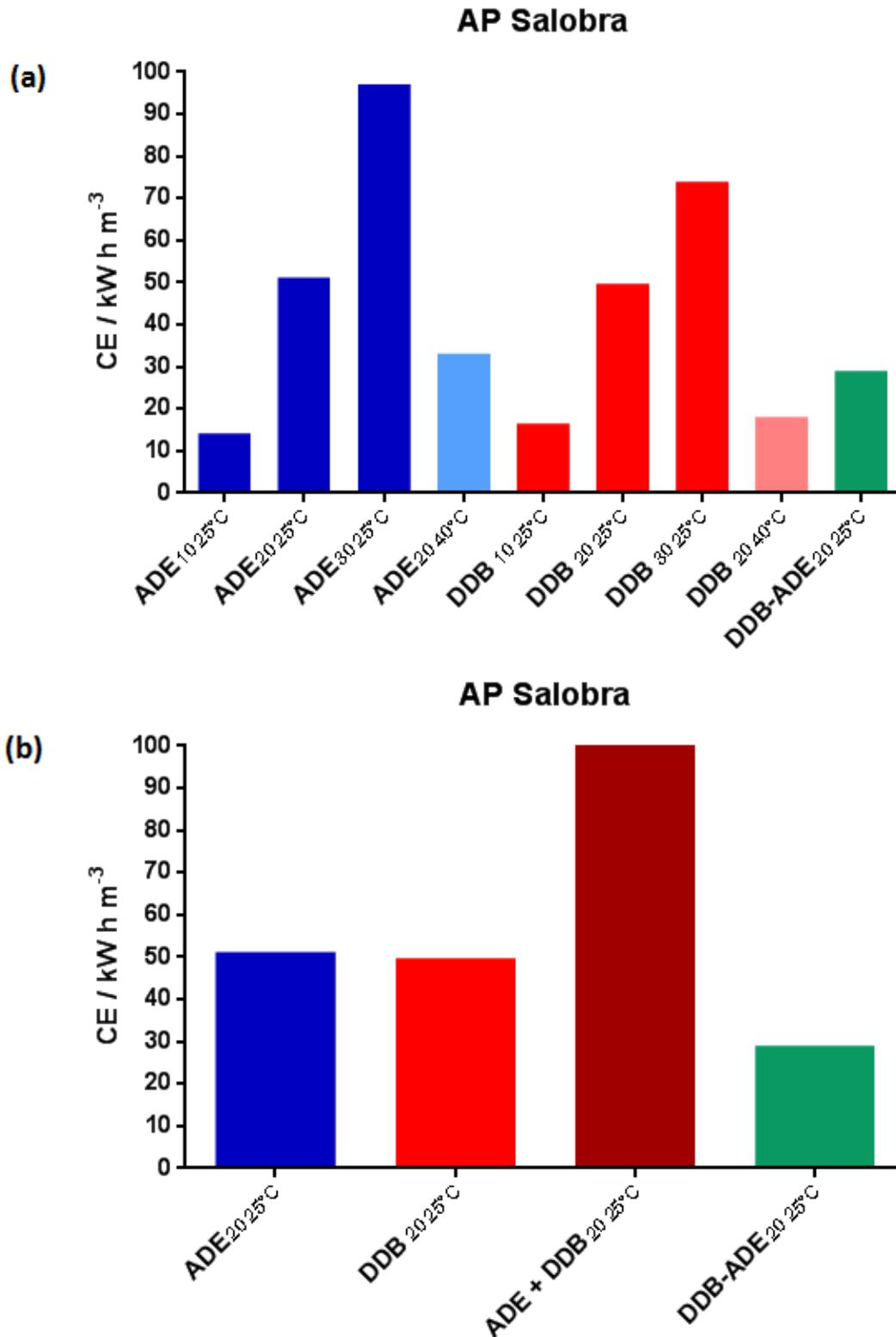
As Figuras 23a, 24a e 25a mostram o consumo de energia para todas as densidades de corrente aplicadas durante os processos eletroquímicos de tratamento de AP doce, salobra e

salina. Enquanto as Figuras 23b, 24b e 25b mostram o consumo de energia para as densidades de corrente específicas para o comparativo dos diversos sistemas (ADE, DDB e Combinado).

**Figura 23.** (a) Comparativo do consumo energético, em  $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida doce para todas as condições operacionais, sob agitação. (b) Comparativo do consumo energético, em  $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida doce à densidade de  $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.

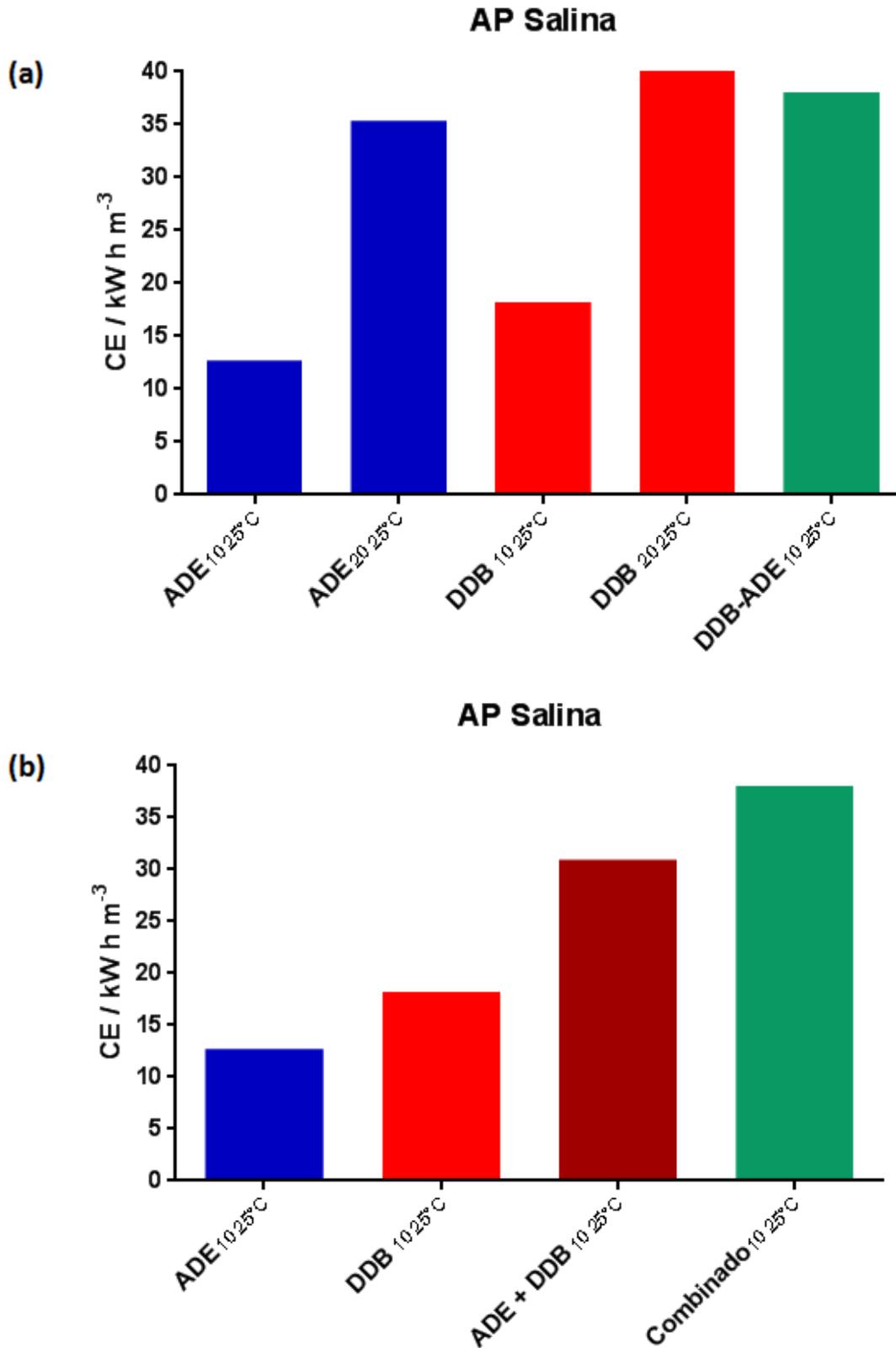


**Figura 24.** (a) Comparativo do consumo energético, em  $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salobra para todas as condições operacionais, sob agitação. (b) Comparativo do consumo energético, em  $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salobra à densidade de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Fonte: o autor (2013)

**Figura 25.** (a) Comparativo do consumo energético, em  $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salina para todas as condições operacionais, sob agitação. (b) Comparativo do consumo energético, em  $\text{kW h m}^{-3}$ , para os diferentes sistemas eletroquímicos utilizando a água produzida salina à densidade de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação.



Como observado, as exigências de energia elétrica foram proporcionais às densidades de corrente aplicadas durante os tratamentos eletroquímicos das três classes de AP, e as cargas requeridas foram reduzidas quando a temperatura foi aumentada, para as AP doce e salobra.

Para o sistema combinado de reatores DDB-Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o resultado foi bastante eficiente do ponto de vista de remoção da DQO (98,12%). Porém, o consumo e o custo mostraram-se elevados, 3,64 kW h m<sup>-3</sup> e R\$ 1,05, respectivamente, mostrando que a metodologia é eficiente na oxidação dos compostos da AP doce, mas dispendiosa (Figura 23).

Assim, a melhor relação remoção-consumo-custo ocorreu com o material anódico de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à densidade de 5 mA cm<sup>-2</sup> e à temperatura de 40 °C, que obteve uma remoção da DQO de 99,12%, consumindo 2,38 kW h de energia elétrica, com o menor custo, de R\$ 0,69 por volume de efluente tratado (m<sup>3</sup>).

Quanto à AP salobra (Figura 24), os resultados foram excelentes para todos os materiais eletródicos, metodologias (separado e combinado), densidades de corrente e temperaturas aplicadas.

Para a remoção da DQO de água produzida salobra o melhor desempenho foi obtido com o eletrodo de DDB, que mostrou uma taxa de remoção muito alta em todas as condições estudadas, da ordem de 99,89 a 100%. Porém, duas condições merecem destaque, as densidades de 10 mA cm<sup>-2</sup>, a 25 °C, e 20 mA cm<sup>-2</sup>, a 40 °C.

A densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>, na temperatura de 25 °C, removeu 99,89% da DQO durante quatro horas de eletrólise, com uma eficiência de corrente de 1,382, consumo energético de 16,59 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 4,81 R\$ m<sup>-3</sup>. Um segundo resultado também bastante vantajoso foi na densidade de 20 mA cm<sup>-2</sup>, a 40 °C, que removeu 100% da DQO nas primeiras duas horas de eletrólise, com uma eficiência de corrente de 1,385, consumo energético de 18,12 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 5,25 R\$ m<sup>-3</sup>.

Estes resultados propiciam duas metodologias para o tratamento do efluente: em condições de temperatura logo que extraído dos poços, a 40 °C, ou quando coletados e armazenados em temperatura ambiente, a 25 °C.

Considerando o sistema combinado de reatores DDB-Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a Figura 24 mostra uma redução no consumo de energia quando comparado aos sistemas individuais, mostrando que o uso do sistema combinado pode ser uma vantagem para o tratamento da AP salobra.

A água produzida salina (Figura 25) apresentou dois resultados que devem ser considerados. O uso do eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> e temperatura de 25 °C removeu 51,96% de DQO com uma eficiência de

corrente de 2,733, consumo energético de 12,70 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 3,68 R\$ m<sup>-3</sup>. Para o sistema utilizando o ânodo de DDB, na densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> e temperatura de 25 °C, os valores foram 40,21% de remoção da DQO com numa eficiência de corrente de 4,592, consumo energético de 18,25 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 5,92 R \$m<sup>-3</sup>.

A utilização do sistema de reatores combinados não apresentou bons resultados, tanto do ponto de vista da remoção da DQO, apenas 43,86%, quanto do consumo energético e custo, 38,06 kW h m<sup>-3</sup> e R\$ 11,04, respectivamente, que apresentaram-se muito elevados.

Desse modo, levando-se em consideração os custos operacionais, o sistema ânodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e cátodo de Ti pode ser considerado o mais eficiente e menos oneroso.

## 8. CONCLUSÕES

Os resultados da DQO para as três categorias de água produzida (250, 700 e 11.451,67 mg L<sup>-1</sup>, para as águas doce, salobra e salina, respectivamente) indicam uma carga muito alta de matéria orgânica e inorgânica presente nas amostras.

Dentre os processos de remoção de DQO da água produzida doce o material eletródico que apresentou o melhor desempenho foi o ânodo ativo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com uma densidade de corrente aplicada de 5 mA cm<sup>-2</sup>, a 40 °C. A análise dos parâmetros operacionais revelou o menor consumo de energia (2,38 kW h m<sup>-3</sup>) e o menor valor agregado para o tratamento do efluente (0,69 R\$ m<sup>-3</sup>).

Para a remoção da DQO da água produzida salobra o melhor desempenho foi obtido com o sistema de reatores combinados DDB-Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o qual removeu 100% da DQO na primeira hora de eletrólise, à densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup> e temperatura de 25 °C. Entretanto, devido aos altos custos, em termos de remoção-consumo, o eletrodo de DDB obteve os melhores resultados em duas situações, nas densidades de 10 mA cm<sup>-2</sup> a 25 °C e 20 mA cm<sup>-2</sup> a 40 °C.

A água produzida salina apresentou dois resultados que devem ser considerados. O Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à densidade de corrente aplicada de 10 mA cm<sup>-2</sup> e 25 °C, removeu 51,96% da DQO com uma eficiência de corrente de 2,733, consumindo 12,70 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 3,68 R\$ m<sup>-3</sup>. Para o sistema utilizando o ânodo de DDB, nas mesmas condições de densidade de corrente e temperatura, os valores foram 40,21% de remoção da DQO com numa eficiência de corrente de 4,592, consumo energético de 18,25 kW h m<sup>-3</sup> e custo de 5,92 R\$ m<sup>-3</sup>. Entretanto, levando-se em consideração os custos operacionais, o sistema único, eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e cátodo de Ti, pode ser considerado mais eficiente.

A condutividade elétrica, pH e temperatura foram parâmetros relevantes para a eficiência dos tratamentos. A condutividade por garantir o fluxo de corrente e o menor consumo energético; o pH por possibilitar a identificação das espécies oxidantes formadas a partir da eletrogeração de cloro ativo e a temperatura por favorecer a cinética das reações.

Os resultados obtidos permitem concluir que o tratamento eletroquímico de águas produzidas reais, classificadas em doce, salobra e salina, apresenta bom desempenho quando analisados do ponto de vista ambiental, com redução de custos associados com os procedimentos de segurança, descargas de passivo e exposição ambiental; econômico, com boa relação custo-benefício; e operacional, com reduzido tempo de tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ALI, S.A.; DARLINGTON, L.W.; OCCAPINTI, J.. New Filtration Process cuts Contaminants from Offshore Produced Water. **Oil and Gas Journal**, v. 96, n. 44, p.73–78, 1998.
- ALLEY, B.; BEEBE, A.; RODGERS JR., J.; CASTLE, J. W.. Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. **Chemosphere**, v. 85, p. 74–82, 2011.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 04, p. 543–550, 2009.
- ANGELIM, L. A. A.; NESI, J. R.; TORRES, H. H. F.; MEDEIROS, V. C.; SANTOS, C. A.; VEIGA JUNIOR, J. P.; MENDES, V. A.. Geologia e recursos minerais do Estado do Rio Grande do Norte. **Serviço Geológico do Brasil**, 2006.
- APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington, 21th ed., 2005.
- ARARIPE, P. T.; FEIJÓ, F. J.. Bacia Potiguar. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. Rio de Janeiro, v. 08, n. 01, p. 127–141, 1994.
- BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P. T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, S. M. P.; FERREIRA, N. G.. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, n. 02, p. 317–325, 2005.
- BELLAGAMBA, R.; MICHAUD, P.A.; COMNINELLIS, C.; VATISTAS, N.. Electro-combustion of polyacrylates with boron-doped diamond anodes. **Electrochemistry Communications**, v. 04, p. 171–176, 2002.
- BERTANI, R. T.; COSTA, I. G.; MATOS, R. M. D.. **Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar**. In: PETROBRAS (ed.). Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. Rio de Janeiro, p. 291–310, 1990.
- BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, R. M.; GONÇALVES, J. H.. Recursos minerais energéticos: Petróleo. **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**, v. 10, p. 541–552, 2003.
- BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais de diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal de Natal, Natal, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Agência Nacional das Águas. **Caderno de Recursos Hídricos 2: Disponibilidades e demandas de recursos hídricos no Brasil**. Brasília: MMA, 2007. 125 p. Disponível no site:  
<<http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/planos/pnrh/VF%20DisponibilidadeDemanda.pdf>>  
Acesso em: 15 de Abril de 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resoluções do Conama**: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Brasília: MMA, 2012. 1126 p. Disponível no site:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>> Acesso em: 15 de Junho de 2012.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P.; RAMALHO, T. C.. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletroflotação. **Química Nova**, v. 35, n. 04, p. 728–732, 2012.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 05, p. 983–989, 2006.

CHEN, G.. Electrochemical Technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11–41, 2004.

COMNINELLIS, C.. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1857–1862, 1994.

CONTERATO, M. J.; GUERRA FILHO, D.; SILVA, M. B.. Tratamento de efluentes de laticínios mediante processo oxidativo avançado: fotocatalise homogênea pelo sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In: ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., E ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 8., 2008, São Paulo. **Anais**. São Paulo: UNIVAP, 2008.

COSTA, F. H. S.; PETTA, R. A.; LIMA, R. F. S.; MEDEIROS, C. N.. Determinação da vulnerabilidade ambiental na Bacia Potiguar, região de Macau (RN), utilizando sistemas de informações geográficas. **Revista Brasileira de Cartografia**, v. 02, n. 58, 2006.

DIÁRIO DO PRÉ-SAL. **Prospecção e extração de petróleo e gás natural**. Disponível no site: <<http://diariodopresal.wordpress.com/>> Acesso em: 13 de Fevereiro de 2013.

DINIZ, J. A. O.; MORAIS, F.; BORBA, A. L. S.; TROIAN, G. C.. Projeto Rede Integrada de Monitoramento das Águas Subterrâneas: relatório diagnóstico Aquífero Açú. Bacia Sedimentar Potiguar. **Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais CPRM – Serviço Geológico do Brasil**, v. 02, 2012.

DIYA'UDDEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A.. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, p. 95–105, 2011.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M.. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663–1679, 2009.

FAKHUR'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z.. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170 p. 530–551, 2009.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.. Technologies for oil and gas produced water treatment. **Exploration and Production: Oil and Gas Review**, v. 09, n. 02, p. 104–109, 2011.

FERON, V. J.; GROTEN, J. P.. Toxicological evaluation of chemical mixtures. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, p. 825–839, 2002.

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas**: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal de Natal, Natal, 2010.

FU, F.; WANG, Q.. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407–418, 2011.

GHERNAOUT, D.; NACEUR, M. W.; AOUABED, A.. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. **Desalination**, v. 270, p. 9–22, 2011.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado de Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GONZÁLEZ, L. F.; SARRIA, V.; SÁNCHEZ, O. F.. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO<sub>2</sub>/UV. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3493–3499, 2010.

GROMBONI, C. F.; NOGUEIRA, A. R. N.. Avaliação de processos oxidativo avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carrapaticidas. EMBRAPA: **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**. Ed. Embrapa Pecuária Sudeste. São Carlos, SP, 2008.

GUO, H.; LIN, K.; ZHENG, Z.; XIAO, F.; LI, S.. Sulfanilic acid-modified P25 TiO<sub>2</sub> nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 1278–1284, 2012.

GUTIERREZ, M. C.; CRESPI, M. A.. Review of electrochemical treatments for colour elimination. *J. Soc. Dyers Colourists*, v. 115, p. 342–345, 1999.

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 298–307, 2012.

HINSHAW, G. D.; TRENHOLM, A. R.. Hazardous waste incineration emissions in perspective. **Waste Management**, v. 21, p. 471–475, 2001.

HOMEM, V.; SANTOS, L.. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 2304–2347, 2011.

INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, C.. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3573–3578, 2001.

JESIEL, M. O papel do petróleo no (des)envolvimento dos municípios do semi-árido potiguar. In: PIQUET, Rosélia. SERRA, Rodrigo. (org.) **Petróleo e região no Brasil**. Rio de Janeiro: Editora Garamond Universitária, 2007.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 07–16, 2008.

LIANG, X.; ZHU, X.; BUTLER, E. C.. Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 168–176, 2011.

LIMA, A. H. S.; SILVA, P. E. D.; MUSSE, N. S.. Diagnóstico da produção de petróleo na Bacia Potiguar e as possibilidades de novas descobertas neste campo de petróleo. In: CONGRESSO NORTE E NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7., 2012, Palmas. **Trabalho Técnico Científico**. Palmas: IFTO, 2012.

LIMA, E. N. M.. **Tectônica pós-rifte na Bacia Potiguar**. 2011. 165 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, R. S.; CUNHA, J. W. S. D.; AFONSO, J. C.. Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1560–1564, 2009.

LORIMER, J.P.; MASON, T.J.; PLATTES, M.; PHULL, S.S.; WALTON, D.J.. Degradation of dye effluent. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1957–1968, 2001.

LU, J.; WANG, X.; SHAN, B.; LI, X.; WANG, W.. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. **Chemosphere**, v. 62, p. 322–331, 2006.

MALATO, S.; FÉRNADEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W.. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., FERRO, S.. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A, BRILLAS, E.. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 03–04, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A; ANDRADE, L. S.. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, n. 05, p. 850–858, 2011.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ROCHA, J. H. B.. Technologies for oil and gas produced water treatment. **Exploration and Production: Oil and Gas Review**, v. 09, n. 02, p. 110–116, 2011.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., SANTOS, E. V.; ARAÚJO, D. M.; PANIZZA, M.. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103–107, 2012.

MATOS, J. P. L.; CASTRO, D. L.; PEDROSA JR, N. C.. Comportamento geoeletrico da sequência drifte da Bacia Potiguar (RN/CE). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28 (Supl. 3), p. 481–494, 2010.

MORAIS, E. T. **Aplicações de técnicas de inteligência artificial para classificação genética de amostras de óleo da porção terrestre, Bacia potiguar, Brasil**. 2007. 277 f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MONTEIRO, F. A. C.; MEIRELLES, C. A. O.; SOARES, M. O.. Bivalves fósseis do gênero *Neithea* (Bivalvia: Pectinidae) e seu significado paleobiogeográfico para o domínio Teitiano na Bacia Potiguar. **Geociências**, v. 29, n. 03, p. 335–341, 2010.

MONTILLA, F.; MICHAUD, P. A.; MORALLÓN, E.; VÁZQUEZ, J. L.; COMNINELLIS, C.. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3509–3513, 2002.

MOOK, W. T.; CHAKRABARTI, M. H.; AROUA, M. K.; ALI, B. S.; ISLAM, M. S.; ABU HASSAM, M. A.. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. **Desalination**, v. 285, p. 1–13, 2012.

NETO, J. R.. A atividade petrolífera como fator de transformação da economia e da estrutura produtiva do Rio Grande do Norte –1985–2004. **Cadernos do Desenvolvimento**, v. 05, 2010.

OGP (International Association of Oil & Gas Producers). **Guidelines for produced water injection**. OGP January 2000, Report number 2.80/302, 2000. Disponível no site: <<http://www.ogp.org.uk/pubs/302.pdf>> Acesso em: 12 de Junho de 2012.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, A. J.. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141–4166, 2011.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P.A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C.. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, p. 206–214, 2001a.

PANIZZA, M.; MICHAUD, P.A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C.. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. **Electrochemistry Communications**, v. 03, p. 336–339, 2001b.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G.. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p. 95–101, 2007.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G.. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 83–88, 2008.

PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMMINELLIS, C.. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2289–2295, 2008.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G.. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, vol. 109, p. 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; SIRÉS, I.. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1721–1727, 2010.

PEDROSA JR, N. C.; CASTRO, D. L.; MATOS, J. P. L.. Assinaturas magnéticas e gravimétricas do arcabouço estrutural da bacia potiguar emersa, NE do brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28 (Supl. 2), p. 265–278, 2010.

PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 01, p. 60–65, 2002.

PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.. Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 282–288, 2012.

PESSOA NETO, O. C.. Litoestratigrafia da Bacia Potiguar. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, v. 15, n. 02, p. 357–369, 2007.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R.. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531–534, 2010.

RASHEED, Q. J.; PADIAN, K.; MUTHUKUMAR, K.. Treatment of petroleum refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, p. 1138–1142, 2011.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P.; LANZA, M. R. V.. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de refluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 05, p. 1088–1092, 2010.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, p. 4311–4340, 2011.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced

water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80–87, 2012.

ROCHA, M.. O cenário atual do setor de petróleo no Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 5., 2010, Maceió. **Trabalho Técnico Científico**. Maceió: IFAL, 2010.

ROCHA, O. R. S.; SILVA, R. F.; SOBRINHO, M. A. M.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L.. Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4., 2007, Campinas. **Trabalho Técnico Científico**. Campinas: IBP, 2007.

SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R.. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 167–172, 2010.

SANTOS, A. C. **Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para tratamento de água de produção de petróleo**. 2006. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2006.

SANTOS, A. C.; CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TOLONHO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A.. Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método de eletroflotação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4., 2007, Campinas. **Trabalho Técnico Científico**. Campinas: IBP, 2007.

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TOLONHO, J.; ZANTA, C. L. P. S.. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, p. 393–399, 2006.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. **Revista Matéria**, v. 14, n. 03, 2009.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B.. Behavior of a Ti/RuO<sub>2</sub> anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 151–157, 2010.

SCIALDONE, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C.. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 2009–2012, 1997.

SILVA, D. N.; EVANGELISTA NETO, A. A.; CUNHA, G. M. A.; CHIAVONE FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O.. Processo foto-fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campo de petróleo. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 14, p. 1–8, 2009.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment International**, v. 40, p. 212–229, 2012.

TAVARES, M. G.; SILVA, L. V. A.; SOLANO, A. M. S.; TONHOLO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ZANTA, C. L. P. S.. Electrochemical oxidation of Methyl Red using Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> and Ti/Pt anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–206, p. 141–150, 2012.

THOMAS, J.E. **Processamento Primário de Fluidos**. In: Fundamentos de Engenharia de Petróleo”. Ed. Interciência, RJ, cap. 9, p. 255-267, 2001;

WEI, L.; GUO, W.; YAN, G.; CHEN, C.; JIANG, X. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8615–8620, 2010.

YAN, L.; MA, H.; WANG, B.; WANG, Y.; CHEN, Y.. Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode. **Desalination**, v. 276, p. 397–402, 2011.

YAVUZ, Y.; KORAPAL, A. S.; ÖGUTVEREN, U. B.. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. **Desalination**, v. 25, p. 201–205, 2010.

ZHOU, M.; LIU, L.; JIAO, Y.; WANG, Q.; TAN, Q.. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, v. 277, p. 201–206, 2011.