



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET  
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ  
LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA AMBIENTAL APLICADA - LEAA

**COMPARAÇÃO ENTRE OXIDAÇÃO ANÓDICA E ELETRO-FENTON NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO BTXs.**

Max Roger Silva Barbosa

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitle

Junho de 2016

Natal/RN

MAX ROGER SILVA BARBOSA

**COMPARAÇÃO ENTRE OXIDAÇÃO ANÓDICA E ELETRO-FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO BTXs.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química do Petróleo – Bacharelado, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Química do Petróleo.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitle

Junho de 2016

Natal/RN

MAX ROGER SILVA BARBOSA

**COMPARAÇÃO ENTRE OXIDAÇÃO ANÓDICA E ELETRO-FENTON NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO BTXs.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química do Petróleo – Bacharelado, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de bacharel em Química do Petróleo.

Comissão Examinadora

---

Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitl

Orientador – UFRN

---

Dra. Dayanne Chianca de Moura

Membro – UFRN

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisama Vieira dos Santos

Membro - UFRN

Catálogo da Publicação na Fonte

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial do Instituto de Química - IQ

Barbosa, Max Roger Silva.

Comparação entre oxidação anódica e eletro-fenton no tratamento de efluentes contendo BTXs / Max Roger Silva Barbosa. - Natal, RN, 2016.

42 f: il.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitile.

Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química.

1. Oxidação anódica - Monografia. 2. Eletro-fenton - Monografia. 3. Processos Oxidativos Avançados - Monografia. 4. Água produzida - Efluentes - Monografia. 5. Águas residuais - Tratamento - Monografia. 6. Indústria petrolífera - Efluentes - Monografia. I. Martinez-Huitile, Carlos Alberto. II. Título.

RN/UFRN/BS - IQ

CDU 544.653.2(02)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por me dar paciência e tranquilidade nos momentos mais difíceis.

A minha mãe, pela paciência, carinho, amor e, por acreditar em mim, sempre me incentivando a correr atrás dos meus objetivos, pelos seus conselhos e, pelo apoio em todos os momentos difíceis da minha graduação.

A minha namorada Daniela Rodrigues por todo carinho e apoio dado durante toda essa jornada.

A todos os meus familiares, pois sei que todos torcem pelo meu sucesso acadêmico e profissional.

Ao Prof<sup>o</sup>. Carlos Alberto Martinez-Huitl, pelos conhecimentos passados e orientação neste trabalho, pela confiança e por acreditar em mim, me dando a oportunidade de trabalhar com uma pessoa tão generosa como ele.

A Sergi Garcia-Segura, pela ajuda que sempre me deu nos experimentos realizados em laboratório e por sempre se disponibilizar e atender nos momentos em que precisei.

A todos os meus amigos e colegas do LEAA, pela amizade.

A todos os amigos do curso de Química do Petróleo que ganhei durante esses quatro anos de graduação, em especial, Anne Beatriz, José Jacinto Junior, Ramoni Renan, Andrey Costa, Lamark Carlos I, Gullyty Gomes e Willame Gomes por aguentarem meus momentos de desespero e aflição durante todo esse tempo.

Ao PRH – PB 222, pela bolsa de iniciação científica.

.

Você precisa caçar seus medos. Derrotá-los. Eles  
são seus únicos inimigos de verdade.

(Mark Lawrence)

## RESUMO

---

A água produzida descartada de forma indevida pela a indústria petroquímica faz parte do grupo de resíduos que são responsáveis por efeitos indesejáveis ao meio ambiente e à saúde humana, devido a presença de compostos orgânicos, que apresentam características mutagênicas e carcinogênicas, mesmo em pequenas quantidades. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção dos compostos orgânicos dissolvidos em águas produzidas mediante o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os resultados obtidos experimentalmente evidenciaram que o processo eletro-fenton mostrou-se ser mais eficiente que o processo oxidação anódica. Visto que o mesmo mostrou uma maior velocidade e consequentemente um maior poder degradativo eliminando os BTXs em 4 min, enquanto pela oxidação anódica convencional com anodos de DDB foi passado cerca de 60 min. Foi evidenciado que EF elimina rapidamente os BTXs, mas o mesmo não ocorre com o COT da solução, sendo a oxidação anódica com DDB a mais eficiente. Por fim, os POAs mostraram-se uma alternativa bastante viável para o tratamento de tais efluentes da indústria do petróleo, pois além de ter um baixo custo, é também uma tecnologia ambientalmente limpa, gerando poucos ou quase nenhum resíduo durante sua aplicação.

---

Palavras-Chave: Processos Oxidativos Avançados (POAs), água produzida, BTXs, eletro-fenton, oxidação anódica, COT.

## ABSTRACT

---

*The improperly discharge of produced water by the petrochemical industry is part of the residue that is responsible for undesirable effects on the environment and human health due to the presence of organic compounds which have mutagenic and carcinogenic properties, even in small quantities. This study aims to evaluate the removal of organic compounds dissolved in produced water by using Advanced Oxidation Processes (AOPs). The experimental results showed that the Electro-Fenton process (PE) shown to be more efficient than the anodic oxidation process. It showed a higher rate of removal of organic compounds and consequently a higher degradative power of BTXs in 4 min, while in conventional anodic oxidation with a boron doped diamond anode (BDD), it was passed about 60 min. It was shown that the EF quickly removes BTXs, but the same does not occur with the TOC of the solution, and the anodic oxidation with DDB is most effective. Finally, the AOPs proved to be considered alternative for the treatment of oil industry effluents, as well as having a low cost, it is also an environmentally clean technology, generating few or no residue during its application.*

---

*Keywords: Advanced oxidation processes, produced water, BTXs, Electro-Fenton, Anodic Oxidation, TOC*



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Série histórica da média diária de produção da Bacia do Recôncavo.....	16
Figura 2 - Esquema do mecanismo da oxidação anódica dos compostos orgânicos com a evolução de oxigênio.....	20
Figura 3 - Esquema da célula utilizada para o processo EF.....	24
Figura 4 - Eletrodo de Difusão de ar (EDA).....	24
Figura 5 - Esquema da célula utilizada para o processo de OA.....	25
Figura 6 - Eletrogeração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> no catodo de EDA a pH 3,0 contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio aplicando (♦) 16,6 mA cm <sup>-2</sup> , (■) 33,3 mA cm <sup>-2</sup> , (▲) 100 mA cm <sup>-2</sup> , (x) 150 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada com anodo de DDB termostatizada a 25 °C.....	28
Figura 7 - Cinética de decaimento dos BTXs na mistura de (♦) 20 mg L <sup>-1</sup> de benzeno, (■) 20 mg L <sup>-1</sup> de tolueno e (▲) 20 mg L <sup>-1</sup> de xileno a pH 3,0 contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por OA com DDB/SS a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	29
Figura 8 - Cinética de decaimento do tolueno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anodica com (♦) DDB/SS, (■) a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	30
Figura 9 - Cinética de decaimento dos xilenos a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anodica com (♦) DDB/SS, (■) a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	30
Figura 10 - Cinética de decaimento do xileno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anodica com (♦) DDB/SS, (■) a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	31
Figura 11 - Cinética de decaimento do benzeno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por eletro-Fenton usando dois materiais anodicos diferentes (♦) DDB e (■) Pt a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	32
Figura 12 - Cinética de decaimento do benzeno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anodica com (♦) DDB/SS e (▲) eletro-Fenton com DDB/EDA a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	32
Figura 13 - Remoção de COT de uma solução de BTX de 20 mg L <sup>-1</sup> de benzeno, 20 mg L <sup>-1</sup> de tolueno e 20 mg L <sup>-1</sup> de xileno a pH 3,0, contendo 0,05 M de sulfato de sódio tratada por (♦) OA com DDB e por (▲) EF a 33.3 mA cm <sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.....	34

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AP	Água produzida
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xileno
COT	Carbono Orgânico Total
DDB	Diamante dopado com boro
EDA	Eletrodo de difusão de ar
EF	Eletro-Fenton
g/L	Gramas por litro
GC-EM	Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa
H	Horas
HPA's	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
J	Densidade de Corrente
mA cm <sup>-2</sup>	Mili Ampéres por centímetros quadrados
Min	Minutos
ml	Mililitros
mM	Mili Molar
mol L <sup>-1</sup>	Mol por Litro
OA	Oxidação Anódica
°C	Graus Celsius
POAs	Processos Oxidativos Avançados
Ppm	Partes por milhão
Pt	Platina
R	Grupo Alquila
T	Tempo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
3.1	EFLUENTES.....	14
3.2	IMPACTO AMBIENTAL.....	15
3.3	ÁGUA PRODUZIDA .....	15
3.4	BTEX E HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMÁTICOS (HPAs).....	17
3.5	PROCESSOS ELEQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	18
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	23
4.1	PREPARO DA AMOSTRA SINTÉTICA CONTENDO BTXs.....	23
4.2	APLICAÇÃO DOS PROCESSOS DE EF E OA.....	23
4.3	ANÁLISES QUÍMICAS .....	25
<b>4.3.1</b>	<b>Carbono Orgânico Total (COT)</b> .....	25
<b>4.3.2</b>	<b>Cromatografia Gasosa</b> .....	25
4.4	CONSUMO ENERGÉTICO .....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
5.1	ELETROGERAÇÃO DE PEROXIDO DE HIDROGÊNIO.....	28
5.2	DEGRADAÇÃO DE BTXs .....	29
5.3	MINERALIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BTXs .....	33
5.4	CONSUMO ENERGÉTICO DOS POAs .....	34
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	36
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	37

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias são responsáveis pela geração de grandes quantidades de efluentes líquidos contendo poluentes orgânicos. Esses efluentes, muitas vezes, apresentam um elevado potencial de toxicidade. Portanto, reduzir e controlar a poluição têm sido um desafio para a indústria, especialmente porque o impacto ambiental e os acidentes ecológicos são dois fatores controlados (MELLO, 2007).

Na indústria do petróleo, por exemplo, geram-se águas residuais em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. 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 e uma mistura de benzeno-tolueno-etilbenzeno-xilenos (BTEX), 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 processos físico-químicos (adsorção, oxidação biológica, coagulação) ou biológicos. Os tratamentos físico-químicos apresentam baixas taxas de remoção para concentrações pequenas de poluente, motivo pelo qual não são considerados efetivos para o tratamento de AP. Enquanto ao tratamento biológico, este 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: (i) problemas de aclimatação dos microrganismos que produz morte ou mutação dos mesmos, (ii) elevado tempo de residência para se conseguir um resultado significativo (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009 ; ROCHA *et. al.*, 2012).

Porém, se faz necessário o desenvolvimento de novas tecnologias mais eficientes, mais rápidas e eco-sustentáveis. Diante disto, se destaca a eletroquímica, pois faz uso das reações de transferência de elétrons para a oxidação dos poluentes ou produção de espécies oxidantes, além de gerar poucos resíduos. O tratamento eletroquímico também apresenta as seguintes vantagens: (i) Relativa disponibilidade de energia elétrica, (ii) tecnologia integrada,

(iii) sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis, (iv) permite automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas. Sendo este último um fator importante em vista do alto custo do metro quadrado nas plataformas em alto mar para a produção de petróleo (SILVA, TONHOLO & ZANTA, 2005).

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 altamente oxidantes e não seletivos, tais como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capazes de mineralizar todas as classes de compostos orgânicos (PANIZZA *et al.*, 2008; PANIZZA e CERISOLA, 2009). Porém, no presente trabalho foram desenvolvidos estudos na aplicação de metodologias de POAs eletroquímicos (Eletro-Fenton (EF) e oxidação anódica (OA)) para a remediação de efluentes sintéticos da indústria do petróleo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a remoção de compostos orgânicos dissolvidos em águas produzidas mediante o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs)

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Tratar uma amostra sintética contendo BTX via os processos de OA e EF;
- Comparar a influência do material anódico (Pt e DDB) nos tratamentos utilizados;
- Avaliar a eficiência de remoção dos BTX via cromatografia gasosa e COT;
- Avaliar a produção de  $H_2O_2$  no EF;
- Analisar se os POAs são uma alternativa viável para o tratamento de tais efluentes.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 EFLUENTES

O descarte inapropriado de resíduos líquidos tem causado grandes problemas ambientais, eliminando cerca de 1000 compostos orgânicos como efluentes domésticos ou industriais, sendo eles responsáveis pela contaminação dos corpos hídricos (EPA, 2014). Durante milênios, as causas da poluição foram pouco numerosas e de importância limitada, resultando, sobretudo da contaminação localizada das águas superficiais e dos lençóis freáticos por bactérias patogênicas e substâncias fermentáveis introduzidas nas redes hidrológicas pelos rejeitos domésticos. Nos últimos duzentos anos, a civilização industrial se caracterizou por um crescimento desorganizado (MACHADO, 2004) junto com o desenvolvimento industrial, surgindo diferentes problemas ambientais, como a poluição do ar, das águas, além do desmatamento, com consequências não só a nível local, mas mundial.

Hoje, o grande problema é conciliar a atividade industrial poluidora com a preservação ambiental, ou seja, o desenvolvimento sustentável. Berté (2007) define que, o desenvolvimento sustentável é importante, mas de uma complexidade operacional muito grande, já que, a questão ambiental a partir da gestão ambiental tem de sair do seu campo, de sua especialidade buscando a compreensão de conflitos sociais que envolvam o desenvolvimento econômico, as políticas públicas, as questões de etnia e de gênero.

Certamente, que para os países em desenvolvimento esse desafio é maior em função de demandas técnicas e econômicas, nem sempre compatíveis com as suas disponibilidades econômicas e sociais. No Brasil a situação não é diferente, onde a poluição dos recursos hídricos é causa de enormes prejuízos econômicos pelo aumento nos custos de tratamento de águas, cada vez mais poluídas para abastecimento público e uso industrial, pela maior demanda dos serviços de saúde decorrente do incremento de doenças de veiculação hídrica e pela queda de produtividade no trabalho, pelas horas paradas em função destas doenças (MACHADO, 2004).

### 3.2 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 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 descarte de resíduos ao meio ambiente, sem tratamento prévio e adequado, 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).

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

Em termos de legislação, promulgados em níveis Federal e Estadual, aplicáveis à atividade de exploração e produção de petróleo e ao meio ambiente há existência de um instrumento normativo relativo especificamente à água produzida, qual seja, a Resolução CONAMA nº 393/2007, que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, limitando o descarte de água produzida à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

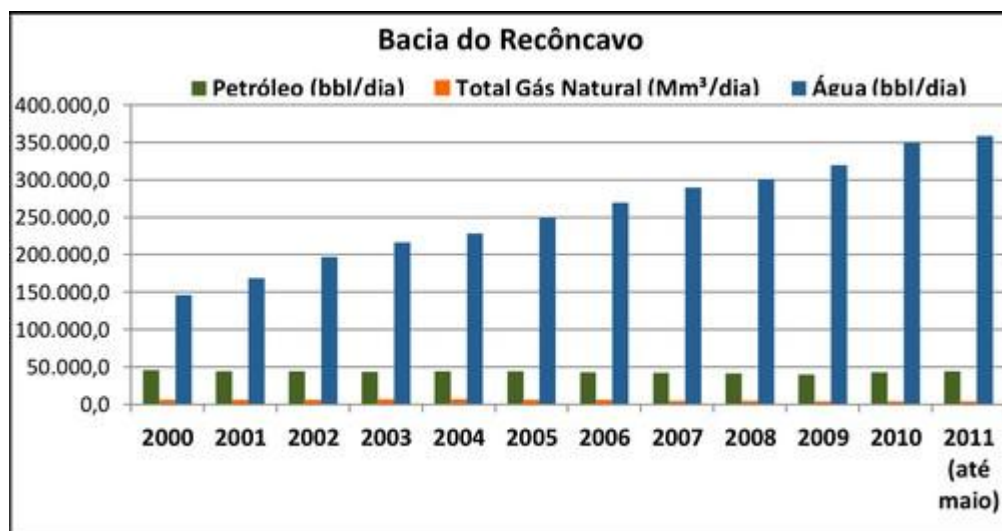
### 3.3 ÁGUA PRODUZIDA

Segundo Thomas (2004), na indústria do petróleo a geração de resíduos é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais geradas em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. A AP é a água aprisionada nas formações



subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e durante as atividades de produção desses fluidos. A água produzida representa a maior corrente dos efluentes gerados nas atividades de exploração, perfuração e produção de petróleo (Figura 1). A quantidade de água gerada com óleo associado varia muito durante o processo de produção. No início, um campo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que ocorre a maturação dos poços, o volume de água pode aumentar significativamente, correspondendo a uma faixa de 75 a 90%. Entre os aspectos da água de produção que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem que o gerenciamento da água necessite cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI *et al.*, 2012).

**Figura 1** - Série histórica da média diária de produção da Bacia do Recôncavo



Fonte: Adaptação ANP, 2011.

No Brasil, a produção aproximada de água produzida é cerca de 3,8 milhões de barris por dia (NUNES, 2010). Além do volume, a composição e a qualidade variam consideravelmente de poço para poço. Os fatores que mais influenciam as características físico-químicas e biológicas das águas de produção são: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório (STEWART & ARNOLD, 2011).

O controle desses resíduos constitui um embate tecnológico para o mundo petrolífero. Tendo o destino como o descarte ou reuso, é necessário o tratamento dessa água, de modo que não venha a causar efeitos indesejados ao meio ambiente, ou efeitos prejudiciais à produção,

na qual ela venha ser reutilizada. A reutilização tem sido foco de vários grupos de pesquisa, devido à escassez de recursos hídricos. No cenário mundial é notória a preocupação em melhorar a qualidade desses efluentes. Dentro deste contexto verifica-se a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam, de forma eficiente, o tratamento de efluentes gerados pela indústria do petróleo (SILVA, TONHOLO & ZANTA, 2005).

### 3.4 BTEX E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

A água produzida é considerada um dos maiores fluxos de resíduos na indústria do petróleo e gás natural. Com relação aos compostos orgânicos presentes na água produzida, esses podem ser classificados em três grupos: hidrocarbonetos dispersos, hidrocarbonetos dissolvidos e compostos orgânicos dissolvidos (Tabela 1).

**Tabela 1** - 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.

A mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos é denominada comumente como BTEX. Os BTEX se destacam na lista de poluentes prioritários da agência de proteção ambiental norte-americana (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) devido ao seu elevado potencial carcinogênico e mutagênico, além de sua relativamente alta solubilidade em água, o que facilita a migração e contaminação rápida de águas subterrâneas e solos por esses compostos, que, mesmo em baixas concentrações, podem trazer sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana (AIVALIOTI *et al.*, 2011; MAZZEO *et al.*, 2010; PAIXÃO *et al.*, 2007; JO *et al.*, 2008; SANTAELLA *et al.*, 2009). A exposição humana a tais compostos pode gerar desde danos ao sistema nervoso central até o desenvolvimento de câncer. Estes efeitos são em especial devidos ao benzeno, o qual é reconhecidamente o composto mais tóxico do grupo e classificado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) como potente agente carcinogênico, podendo causar leucemia e até levar o indivíduo à morte em caso de exposição aguda ao composto (ES'HAGHI; EBRAHIMI; HOSSEINI, 2011;

RANA; VERMA, 2005; SINGH; FULEKAR, 2010). Os demais compostos, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também são considerados tóxicos, porém nenhum tipo de câncer foi comprovadamente atribuído a estes ainda que sejam agentes carcinogênicos (BRITO *et al.*, 2005; FORTE, 2007). Por esses motivos as agências de prevenção à saúde e de proteção ambiental em todo o mundo apresentam regulamentações quanto à concentração destas substâncias no meio ambiente, sendo necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para o seu tratamento.

### 3.5 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos orgânicos. Tais processos são baseados na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um poderoso e altamente reativo agente oxidante, o qual promove a degradação dos compostos orgânicos em tempos bastante reduzidos de inúmeros poluentes orgânicos até a sua completa mineralização, ou seja, gerando ao final do processo  $\text{CO}_2$ , íons inorgânicos e água (FLORENZA *et al.*, 2014). Os POAs 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 (REZENDE *et al.*, 2010).

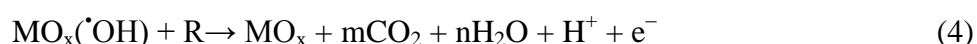
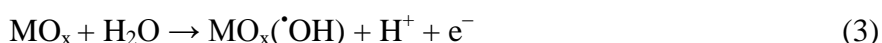
Dentre os POAs aqueles baseados em processos eletroquímicos (PEOAs) tem apresentado resultados muito promissórios. O PEOA mais aplicado é a oxidação anódica (OA), no qual os poluentes orgânicos contidos numa célula eletrolítica podem ser oxidados na superfície do ânodo mediante a transferência direta de elétrons e/ou a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Estes últimos são gerados a partir da oxidação água com a aplicação de uma alta corrente (Equação 1) (PANIZZA & CERISOLA, 2009; BRILLAS *et al.*, 2010).



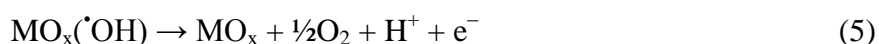
Na eletrólise direta os compostos orgânicos (R) são oxidados após adsorção na superfície do ânodo e ocorre sem a presença de qualquer substância (Equação 2), ou seja, os elétrons são transferidos diretamente da espécie eletroativa para o eletrodo ou vice-versa (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).



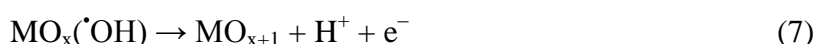
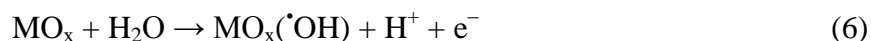
Em relação à oxidação indireta, esta ocorre por meio de espécies mediadoras que são eletrogeradas na solução (Equações 3 a 7) e que se mantêm adsorvidas fisicamente ( $\bullet\text{OH}$ ) ou quimicamente ( $\text{MO}_{x+1}$ ) na superfície do eletrodo, ou seja, a transferência de elétrons é mediada pelas 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  $\bullet\text{OH}$  que são fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo (Equação 3), os quais oxidam os compostos orgânicos presentes em solução, resultando na sua completa combustão (Equação 4).



Entretanto, a eficiência da OA pode ser reduzida pela reação secundária de evolução de oxigênio (Equação 5).



Por outro lado, também pode haver a formação de  $\bullet\text{OH}$  quimicamente adsorvidos (6), os quais formam óxidos superiores sobre a superfície anódica (Equação 7), que oxidam, então, a matéria orgânica (Equação 8) de forma menos eficiente.

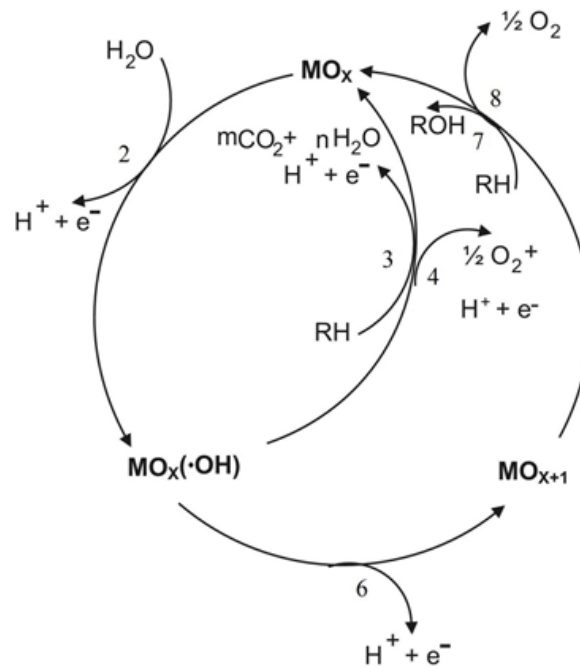


Nesta etapa, também há evolução de oxigênio competindo com a oxidação da matéria orgânica, como mostra a Equação 9.



Assim, o mecanismo de oxidação dos compostos orgânicos pode ser influenciado por todas as reações envolvidas (Figura 2).

**Figura 1** - Esquema do mecanismo da oxidação anódica dos compostos orgânicos com a evolução de oxigênio.



**Fonte:** Comninellis, 1994.

Segundo Silva (2013), 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. Pelo geral, aqueles anodos que geram principalmente as espécies oxidantes quimisorvidas apresentam menor poder oxidante e favorecem processos de conversão eletroquímica, sendo estes materiais anódicos denominados como anodos ativos.

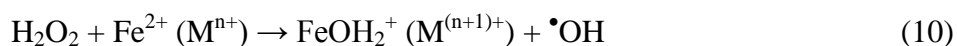
Contrariamente, os anodos não ativos são aqueles que geram espécies oxidantes fisorvidas que apresentam maior reatividade conduzindo a processos de mineralização ou incineração eletroquímica.

Os eletrodos dimensionalmente estáveis são representantes típicos dos anodos ativos. Estes anodos consistem de uma base metálica, frequentemente de titânio, recoberta com uma

fina camada condutora de óxidos de metais nobres, tais como RuO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, preparados por deposição a partir dos sais precursores (SILVA, 2013). Algumas vantagens apresentadas por estes materiais eletrocatalíticos 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).

Outra classe de eletrodos são os eletrodos de DDB que são os máximos expoentes dos anodos não ativos. Os anodos de DDB são preparados pela deposição química a vapor (do inglês “*chemical vapor deposition*”, sigla CVD) de um filme suportado sobre uma superfície de metal (ex. Ti/DDB, Si/DDB, W/DDB, Mo/DDB, Ir/DDB, Nb/DDB, TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub>/DDB), que lhe confere características singulares como: caráter semicondutor, alta resistência química, ampla janela de potencial de trabalho e baixa corrente de fundo (BARROS *et al.*, 2005). O eletrodo de DDB é atualmente considerado o mais potente ânodo, pois interage muito fracamente com o radical •OH gerado, resultando em um maior sobrepotencial de oxigênio se comparados aos de outros materiais como Pt (SIRÉS *et al.*, 2006; HAMZA *et al.*, 2009; BRILLAS *et al.*, 2010), além de possuir um potencial suficiente para mineralizar aromáticos e os seus ácidos carboxílicos gerados.

Outro PEOA que tem interessado a comunidade científica devido aos seus promissórios resultados na remoção de poluentes orgânicos, inclusive superiores ao convencional processo de OA são os processos eletroquímicos baseados na química de Fenton, mais comumente denominado Eletro-Fenton. O processo EF, simultaneamente desenvolvido na França (OTURAN e PINSON, 1992) e na Espanha (BRILLAS *et. al.*, 1996), baseia-se na produção eletroquímica do reagente de Fenton, uma mistura de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (ou outros catalisadores metálicos) capaz de produzir radicais hidroxilas conforme a reação 10.



onde: M<sup>n+</sup> – Espécie química reduzida do par redox ,M<sup>(n+1)+</sup> – Espécie química oxidada do par redox M<sup>n+</sup>/M<sup>(n+1)+</sup>.

O fato de o radical  $\bullet\text{OH}$  ser produzido também na solução e não apenas no ânodo, como na oxidação eletroquímica, proporciona ao processo Eletro-Fenton um poder oxidativo mais elevado do que a OA e uma cinética de degradação dos poluentes consideravelmente maiores (OTURAN e BRILLAS, 2007).

Nestes processos, o peróxido de hidrogênio é continuamente gerado em meio ácido a partir da redução eletroquímica do oxigênio em cátodos carbonáceos (OTURAN *et al.*, 1999; OTURAN, 2000; OTURAN *et al.*, 2000; OTURAN *et al.*, 2001, BRILLAS *et. al.*, 1996; BOYE *et. al.*, 2002; BRILLAS *et. al.*, 2003b; BRILLAS *et. al.*, 2004a) conforme a reação 11:



A adição de uma quantidade pequena de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (ou outro metal de transição que possa atuar como catalisador) aumenta sensivelmente o poder oxidativo do peróxido eletroquimicamente produzido, pois possibilita a produção do  $\bullet\text{OH}$  a partir da reação de Fenton (9). No processo EF, a regeneração do íon ferroso é sensivelmente aumentada, pois, além da regeneração química, o íon ferroso passa a ser regenerado eletroquimicamente pela redução catódica do  $\text{Fe}^{3+}$  pela reação (12).



Considerando as reações ocorridas no cátodo e na solução, observa-se que a concentração de oxigênio dissolvido é um fator essencial na eficiência do processo EF para a obtenção de uma maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e conseqüentemente de radical  $\bullet\text{OH}$ . O reator empregado consiste numa célula eletroquímica monocompartimentada, na qual é possível combinar o processo EF com a AO, aumentando, porém a eficiência degradativa do sistema eletroquímico. Nesse caso os anodos de Platina e DDB são os mais usados (OTURAN *et. al.*, 2001; BRILLAS *et. al.*, 2007).

Contudo, estes processos tem obtido grande destaque como alternativa de degradação de contaminantes em efluentes, sendo notada em diversos trabalhos que têm sido desenvolvidos, obtendo excelentes resultados nas mais diversas 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), metais pesados (FU e WANG, 2011), ,

2010), resíduos farmacêuticos (SIRÉS e BRILLAS, 2012), entre outros. Pelo que a sua aplicação para o tratamento de água produzida pode resultar altamente eficiente e mostrar uma alternativa tecnológica de baixo custo para afrontar o problema ambiental das águas residuais da indústria do petróleo.

#### **4 METODOLOGIA**

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados, o método experimental e as análises que foram realizadas.

##### **4.1 PREPARO DA AMOSTRA SINTÉTICA DE BTXs**

As soluções sintéticas contendo BTX foram preparadas em água destilada contendo 20 ppm de benzeno (Vetec – Química Fina) , 20 ppm de tolueno (Vetec – Química Fina) e 20 ppm de xileno (Vetec – Química Fina). Prévio ao tratamento foram adicionados 7 g L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio como eletrólito suporte para aumentar a condutividade e permitir a aplicação dos processos eletroquímicos. Além disso, estas soluções foram ajustadas a pH = 3. Para os experimentos utilizando-se o EF foram adicionados 0,5 mmol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> que é a concentração ótima recomendada para este tratamento.

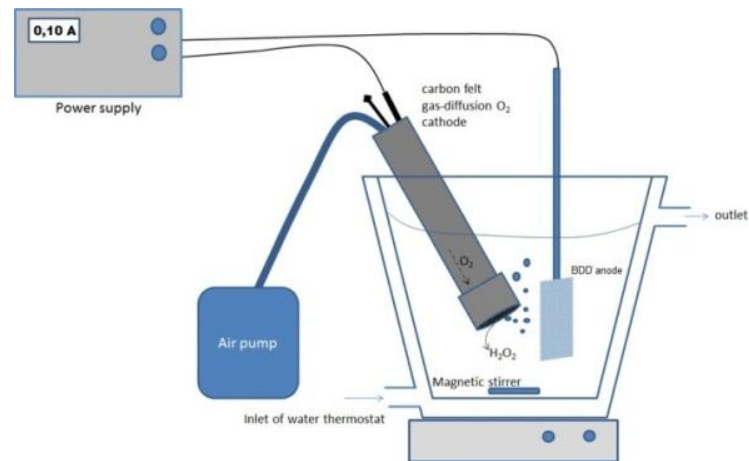
##### **4.2 APLICAÇÃO DOS PROCESSOS EF E OA**

Foram utilizadas células eletroquímicas monocompartimentadas, no caso do processo EF foram utilizados os seguintes pares de eletrodos (Figura 3): Pt/eletrodos de difusão de ar (EDA) , DDB/EDA, Pt/Aço, DDB/Aço sendo a área eletroativa dos eletrodos de 3 cm<sup>2</sup> e a distancia entre os mesmos de 1 cm. Aplicou-se uma densidade de corrente de 33.3 mA cm<sup>-2</sup> nas soluções de BTX, sendo realizadas coletas em tempos pré-determinados durante um período de 240 minutos (4 horas).

Na Figura 4 se mostra um esquema do eletrodo EDA no qual é injetado o ar na parte superior de sua estrutura e o oxigênio irá sofrer redução ao entrar em contato com a tela de carbono na parte inferior, para assim gerar o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que vai reagir com o Fe<sup>2+</sup>, formando então o radical <sup>•</sup>OH pela reação de Fenton (10). Após testar os eletrodos acima indicados, o catodo EDA foi escolhido, pois tal eletrodo formou maior quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução.

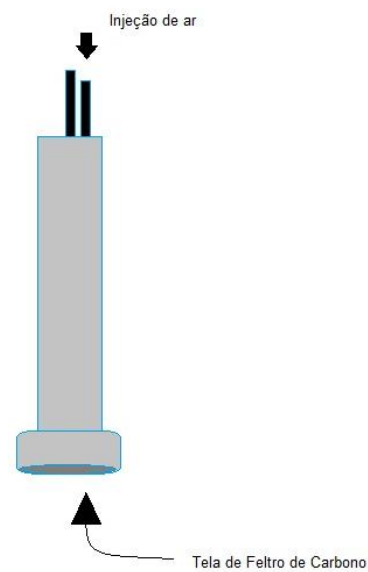


**Figura 3** - Esquema da célula utilizada para o processo EF



**Fonte:** Adaptação - F. Fernandes Rêgo et al. , 2014.

**Figura 4** - Eletrodo de Difusão de ar (EDA)

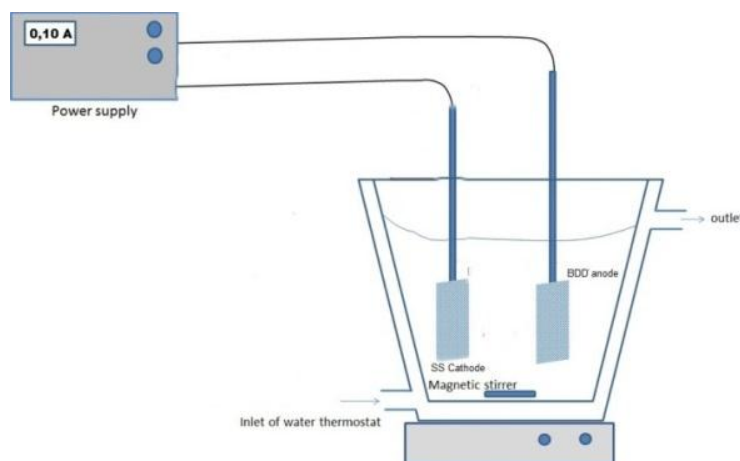


**Fonte:** Próprio autor

Com relação ao processo de OA os experimentos também foram desenvolvidos em células eletroquímicas monocompartimentada utilizando os seguintes pares de eletrodos (Figura 5): Pt/Aço, DDB/Aço e DDB/EDA sem adicionar  $\text{Fe}^{2+}$ . Aplicou-se uma densidade de corrente de  $33.3 \text{ mA cm}^{-2}$  para comparar os resultados com aqueles do processo EF tratando as soluções de BTEX.

Para todos os casos, os experimentos foram realizados por triplicata e coletando amostras durante todo o tempo de tratamento pré-determinados e distribuídos durante o período de 240 minutos (4 horas) de duração dos experimentos.

**Figura 5** - Esquema da célula utilizada para o processo de OA



**Fonte:** Adaptação - F. Fernandes Rêgo et al. , 2014.

### 4.3. ANÁLISES QUÍMICAS

#### 4.3.1 COT (Carbono Orgânico Total)

O Carbono Orgânico Total (COT) é definido como a soma de todo o carbono orgânico contido numa solução com unidades de  $\text{mg C L}^{-1}$ . Este parâmetro não fornece uma indicação qualitativa, mas quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes nas soluções líquidas. Para determiná-lo, a mostra aquosa coletada é incinerada num forno a alta temperatura ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e o  $\text{CO}_2$  resultante do processo de combustão analisado e quantificado por infravermelho. Os métodos para analisar COT utilizam calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou combinações desses métodos. O analisador de COT utilizado no presente experimento foi Analytik Jena Multi NC 3100 realizando-se cada análise de cada amostra por triplicado com diferenças de  $\pm 1\%$ .

#### 4.3.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia pode ser combinada a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas. O acoplamento de um cromatógrafo com o espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia (alta seletividade e

eficiência de separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade).

Um cromatógrafo gasoso (GC) é um instrumento analítico que permite analisar diversos compostos em uma amostra. O princípio da técnica de cromatografia gasosa: uma solução de amostra é inserida no injetor do equipamento e transportada por um gás através de um tubo de separação chamado de “coluna” (hélio ou nitrogênio podem ser utilizados para este transporte e são chamados de gases de arraste). Os diversos componentes presentes na amostra são separados dentro da coluna. Para quantificação de uma amostra de concentração desconhecida, um padrão conhecido deverá ser injetado no equipamento. O tempo de retenção do padrão e sua área serão comparados com os da amostra e utilizados para o cálculo da concentração.

No caso do presente experimento, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-EM) foi utilizada para analisar os traços dos compostos orgânicos voláteis BTEX (benzeno, tolueno e xileno) na solução de efluente tratado. Prévio aos análises as amostras foram tratadas por micro extração em fase sólida (SPME) com filmes de 85 mm de fibras de poli(dimetilsiloxano). Após ser completado o processo de extração (10 min), as amostras extraídas foram injetadas no GC modelo Thermo Focus AS 3000 acoplado a um MS Thermo Polaris-Q com detector em serie CG-PID/FID. A coluna utilizada foi uma BPX5-MS (5 % fenil, 95 % dimetilsiloxano, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) usando como gás de arraste hélio numa vazão de 1,2 ml/ min termostatizado a 60 °C e aplicando uma rampa de temperatura de 35 °C/min de 60 °C a 130 °C e de 20 °C/min de 130 °C a 285 °C durante o tempo total de análise de 20 min por injeção. A temperatura da lâmpada (PID) foi de 280 °C, a do detector FID de 300 °C, a da linha de transferência de 275 °C. A armadilha de íons foi termostatizada a 170 °C mantendo um voltagem de 70 eV no detector.

#### 4.4. CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético (CE) expressa a quantidade de energia consumida por m<sup>3</sup> de efluente tratado sendo expresso em kWh m<sup>-3</sup>, e calculado conforme a equação 13 (MARTINEZ-HUILTLE e BRILLAS, 2009):

$$\text{Consumo de Energia} = \left( \frac{V \times A \times t}{1000 \times V_s} \right) \quad (13)$$

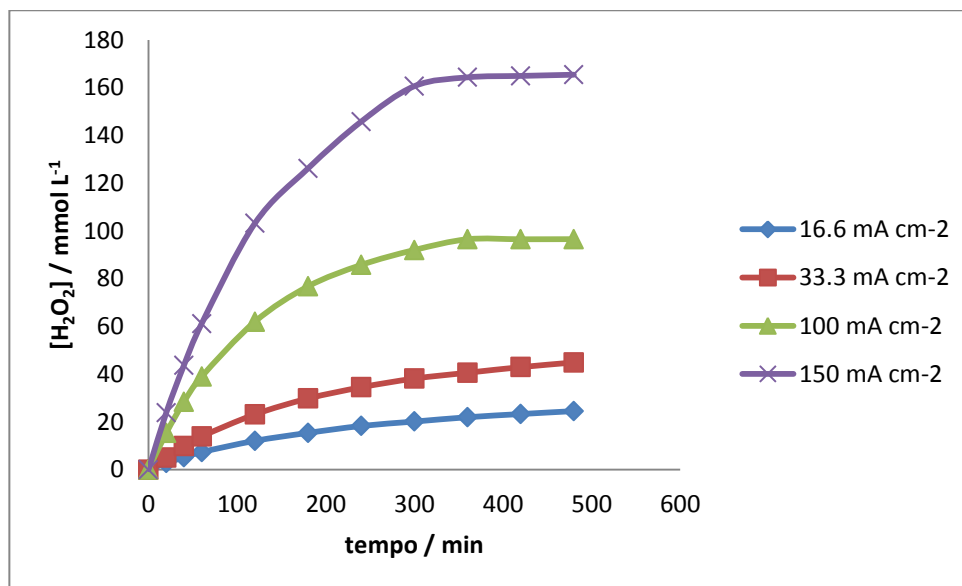
O potencial médio da célula, durante a eletrólise, é levado para o cálculo do onde  $t$  é o tempo de eletrólise (h),  $V$  e  $A$  são o potencial médio e a corrente da célula durante a eletrólise, respectivamente, e  $V_s$  é o volume de amostra ( $m^3$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Antes do desenvolvimento das experiências de EF, é preciso trabalhar num sistema que eletrogere eficientemente peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) *in situ*. Portanto, três materiais catódicos carbonáceos diferentes com a finalidade de escolher aquele mais eficiente na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O catodo de grafite convencional eletrogerou uma baixa concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mantendo a solução saturada de oxigênio com valores menores a  $5 \text{ mmol/L}$  a  $33.3 \text{ mA cm}^{-2}$ . O uso de uma tela de carbono-politetrafluoroetileno (C-PTFE) também resultou numa baixa acumulação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas mesmas condições experimentais descritas para o catodo de grafite. Contrariamente, quando a tela de C-PTFE foi inserida num EDA (catodo), como indicado na figura 4, a eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumento significativamente atingindo valores de  $44 \text{ mmol.L}^{-1}$  a  $33.3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Figura 6** - Eletrogeração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no catodo de EDA a pH 3,0 contendo  $0,05 \text{ mol/L}$  de sulfato de sódio aplicando ( $\blacklozenge$ )  $16,6 \text{ mA cm}^{-2}$ , ( $\blacksquare$ )  $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ , ( $\blacktriangle$ )  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ , ( $\times$ )  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  numa célula monocompartimentada com anodo de DDB termostatizada a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor

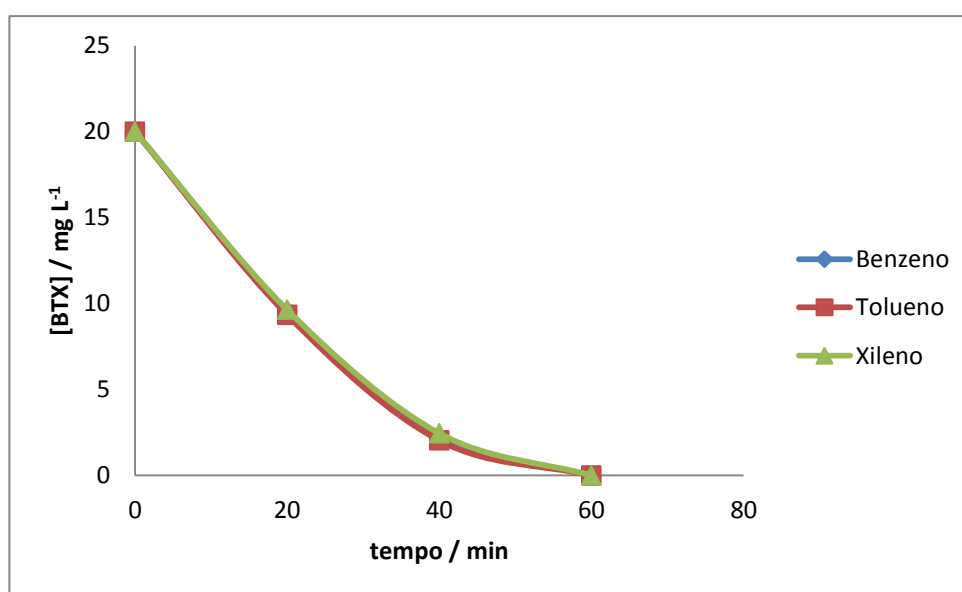
Os valores de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do tempo (Figura 6) não obedecem a um comportamento linear; entretanto, estes atingem um valor máximo de concentração e

consequentemente permanecendo estável no decorrer do tempo. Este comportamento indica que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é eletrogerado, porém, ele também pode ser descomposto no anodo devido ao uso de uma célula eletroquímica monocompartimentada. O valor máximo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  produzido depende da densidade de corrente aplicada (Fig. 5). Diante disto, a densidade de corrente de  $33.3 \text{ mA cm}^{-2}$  foi selecionada para os seguintes experimentos devido ao ser considerada o valor médio na produção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sem ser excessivamente elevada.

## 5.2 DEGRADAÇÃO DE BTXs

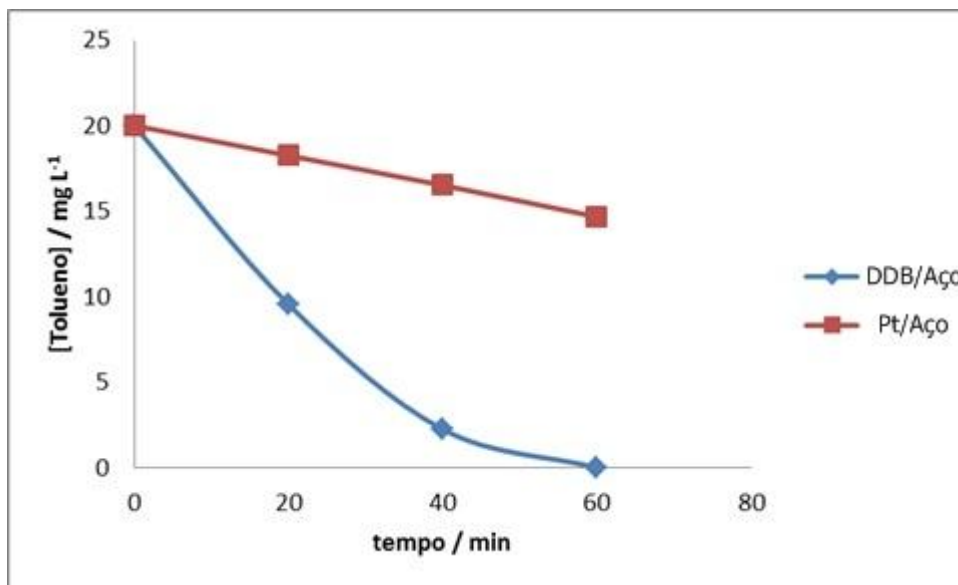
As análises de GC-MS permitiram avaliar a evolução da concentração dos poluentes do decorrer do tempo de tratamento. A partir dos resultados obtidos, a degradação dos compostos orgânicos presentes na solução aquosa (BTX) foi desenvolvida independentemente do composto orgânico durante a OA com DDB/Aço (Figura 7). Este comportamento foi observado devido a não seletividade dos radicais hidroxila produzidos que reagem com a matéria orgânica presente na solução até a sua completa mineralização. Em seguida e com intenção de simplificar, as curvas da cinética de degradação do benzeno serão apresentadas no presente relatório, mostrando que o comportamento foi similar tanto para o tolueno e xilenos (Figuras 8 e 9).

**Figura 7** - Cinética de decaimento dos BTX na mistura de (◆)  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de benzeno, (■)  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de tolueno e (▲)  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de xileno a pH 3,0 contendo  $0,05 \text{ mol/L}$  de sulfato de sódio tratada por OA com DDB/SS a  $33.3 \text{ mA cm}^{-2}$  numa célula monocompartimentada, termostatzada a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



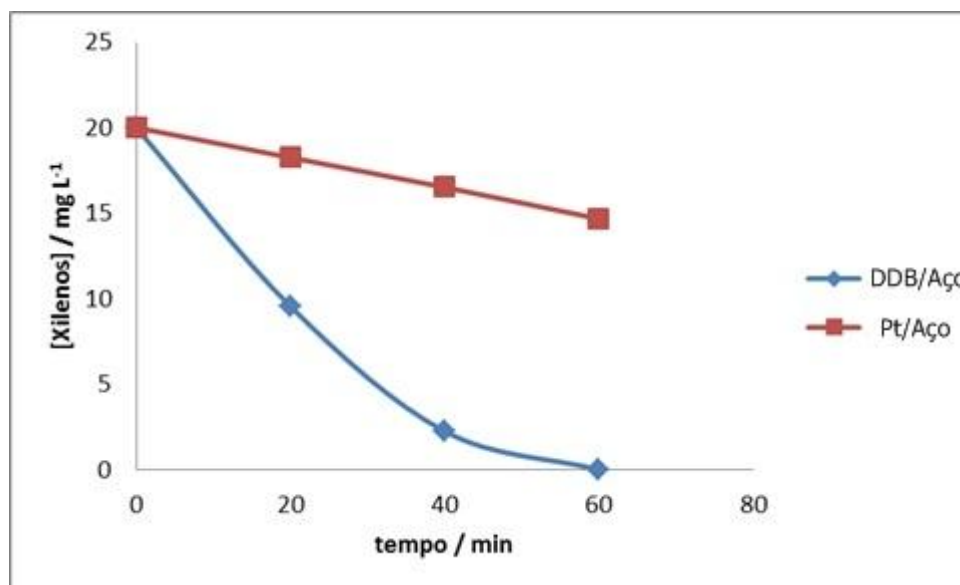
Fonte: Próprio autor

**Figura 8** - Cinética de decaimento do Tolueno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anódica com (◆) DDB/SS, (■) a 33.3 mA cm<sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatzada a 25 °C.



Fonte: Próprio autor

**Figura 9** - Cinética de decaimento dos xilenos a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anódica com (◆) DDB/SS, (■) a 33.3 mA cm<sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatzada a 25 °C

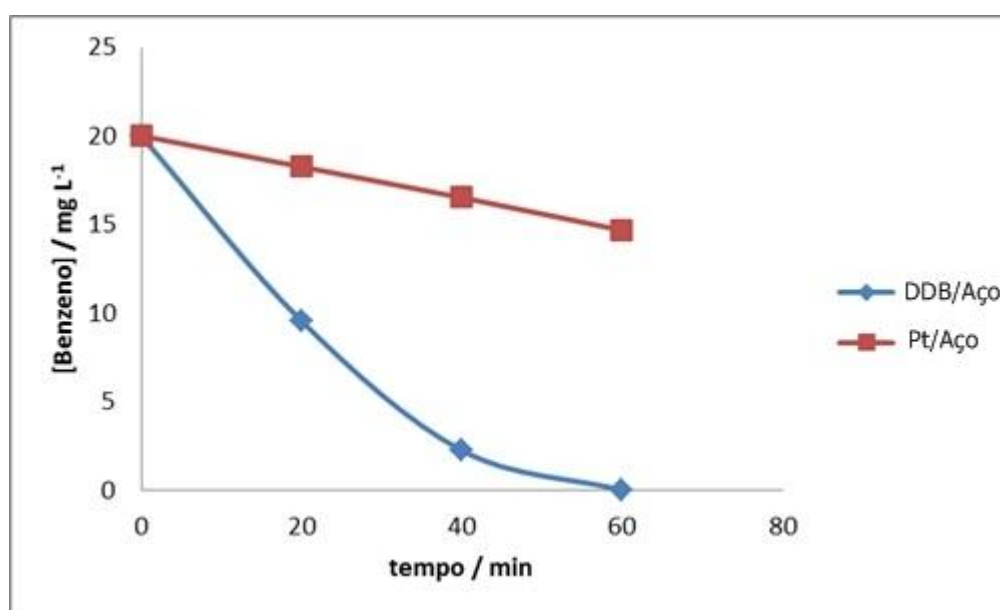


Fonte: Próprio autor

Foi realizado um estudo comparativo entre diferentes materiais anódicos usando como anodo ativo a Pt e anodo não ativo o DDB para o composto benzeno. Como pode ser observado na Figura 10 e Figura 11, os compostos orgânicos são degradados em ambos os materiais eletrocatalíticos usados. No entanto, o DDB demonstra um maior poder degradativo devido ao maior caráter oxidante dos radicais  $\bullet\text{OH}$  produzidos na superfície do DDB em comparação daqueles formados na Pt. No caso do último material eletrodico, os radicais

hidroxila (i) só estão levemente fisisorvidos, (ii) apresentam uma maior labilidade e reatividade e (iii) são gerados em maior quantidade devido ao maior sobrepotencial de evolução de oxigênio do DDB. Estes resultados são em concordância com os resultados publicados por outros autores quando foram tratados outros poluentes (PANIZZA e CERISOLA, 2007; FU e WANG, 2011; SIRÉS e BRILLAS, 2012) e com o ciclo proposto por Comninellis (Figura 2).

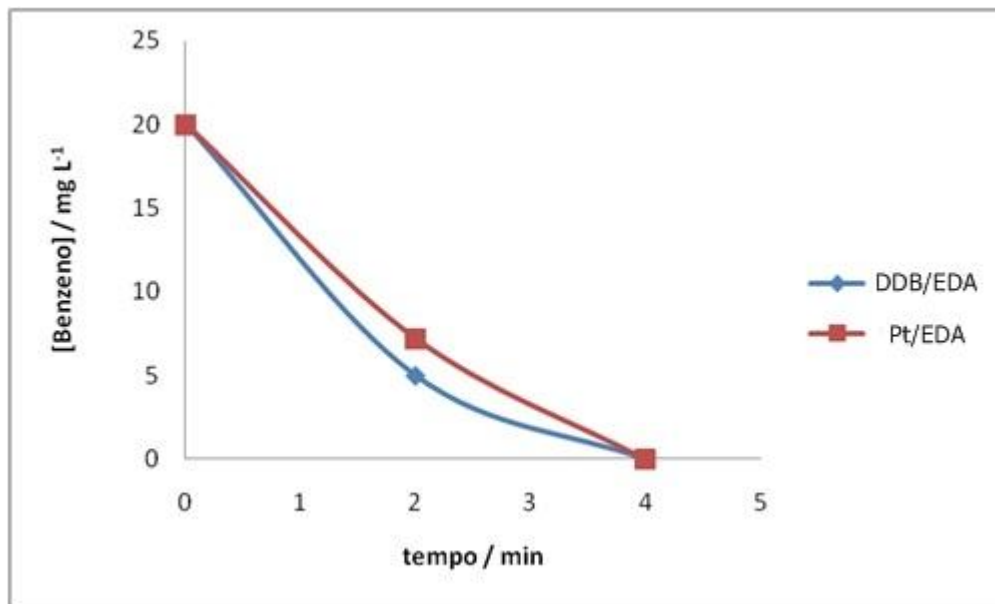
**Figura 10** - Cinética de decaimento do benzeno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anódica com (♦) DDB/SS, (■) a  $33.3 \text{ mA cm}^{-2}$  numa célula monocompartimentada, termostatzada a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Próprio autor

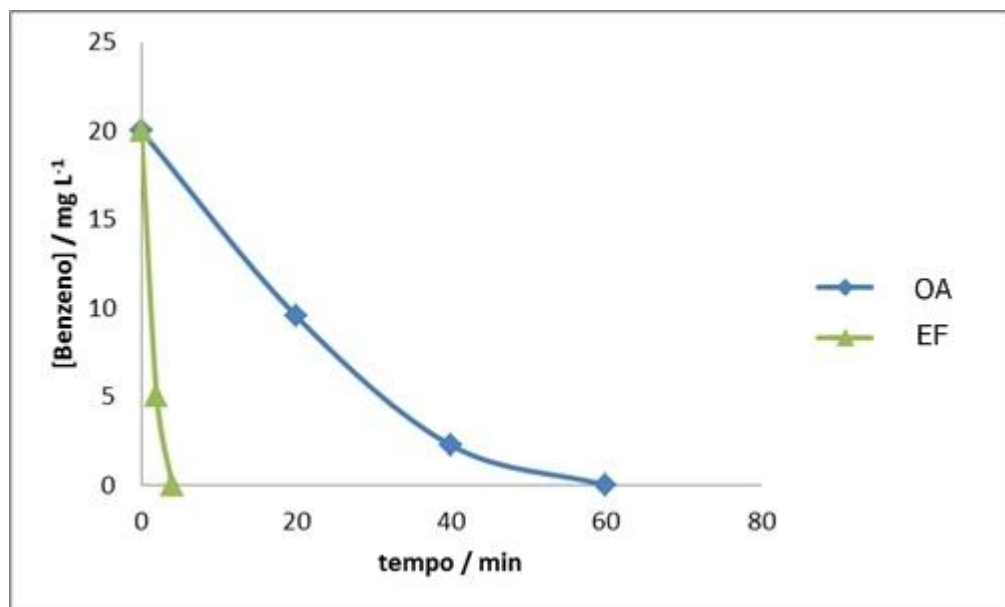


**Figura 11** - Cinética de decaimento do benzeno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por eletro-Fenton usando dois materiais anódicos diferentes (♦) DDB e (■) Pt a 33.3 mA cm<sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.



Fonte: Próprio autor

**Figura 12** - Cinética de decaimento do benzeno a pH 3,0, contendo 0,05 mol/L de sulfato de sódio tratada por oxidação anódica com (♦) DDB/SS e (▲) eletro-Fenton com DDB/EDA a 33.3 mA cm<sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatizada a 25 °C.



Fonte: Próprio autor

Quando são comparados os processos de OA e EF pode-se observar uma maior velocidade e conseqüentemente poder degradativo do processo EF que elimina os BTEX em 4 min em relação com aos 60 min necessários pelo processo de OA com anodos de DDB

(Figura 12). A notável diferença pode ser justificada pela limitação da transferência de massa dos poluentes em solução até a superfície do eletrodo para reagir com os radicais adsorvidos na superfície anódica, no caso da OA. Contrariamente, no processo de EF os radicais são diretamente gerados na solução pela reação de Fenton (10) evitando a limitação pela transferência de massa.

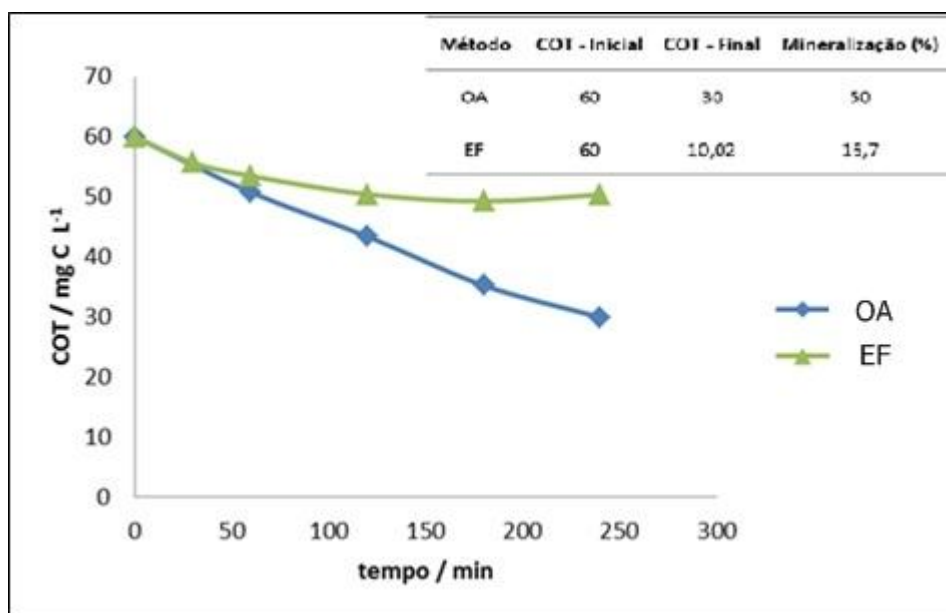
Com o fim de verificar que a maior degradação é devida a reação de Fenton (10) e não ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  eletrogerado na solução, foi realizada uma experiência de OA usando DDB/EDA sem adição de ferro, no qual a remoção dos poluentes tem um comportamento similar com o tratamento de OA. Este resultado evidencia que o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que é um oxidante fraco, não é capaz de degradar os BTXs.

Como último parâmetro de análise foi avaliada a influência do material anódico na degradação dos BTXs no processo de EF. Como ser observado na Fig. 8, pequenas diferenças entre os processos são apreciáveis, indicando que a velocidade da cinética de degradação está limitada pela degradação do radical  $\cdot\text{OH}$  homogêneo formado pela reação de Fenton no seio da solução.

### 5.3 MINERALIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE BTXs

A mineralização foi estudada para os processos EF e OA com anodos de DDB (Fig. 13). O EF elimina rapidamente os BTXs, não acontecendo o mesmo com o COT da solução, sendo a tratada mediante a OA com DDB mais efetiva. Este resultado indica que uma grande acumulação de ácidos carboxílicos de cadeia curta podem ser formados devido a ruptura dos anéis aromáticos dos BTXs, os quais formam estáveis complexos com o  $\text{Fe}^{3+}$  da solução que não são degradados pelo radical  $\cdot\text{OH}$  e só lentamente pelo DDB( $\cdot\text{OH}$ ). Enquanto, na OA, onde o  $\text{Fe}^{3+}$  não está presente, estes ácidos são degradados pela ação do DDB( $\cdot\text{OH}$ ) e não acumulados na solução, portanto, uma maior redução do COT na solução (50%) depois de 4 h de tratamento, é obtida. Enquanto isso, o processo de EF só é capaz de reduzir num 16,7 %. Contudo, os ácidos carboxílicos são compostos quimicamente inócuos e biodegradáveis, pelo que pode ser interessante uma remoção mais rápida dos nocivos BTEX resultando num custo de tratamento apreciavelmente menor, atingindo o objetivo que é a redução do impacto ambiental.

**Figura 13** - Remoção de COT de uma solução de BTXs de 20 mg L<sup>-1</sup> de benzeno, 20 mg L<sup>-1</sup> de tolueno e 20 mg L<sup>-1</sup> de xileno a pH 3,0, contendo 0,05 mol L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio tratada por (♦) OA com DDB e por (▲) EF a 33.3 mA cm<sup>-2</sup> numa célula monocompartimentada, termostatzada a 25 °C.



Fonte: Próprio autor

Outras conclusões advindas dos resultados de COT são que ambos os processos sugerem caminhos de oxidação diferentes, no caso do EF uma conversão, por ter mineralizados uma porcentagem menor, já OA sugere uma mineralização. Vale destacar que mesmo não mineralizando 100% da carga orgânica contido na solução, os dois processos eletroquímicas utilizados apresentam grandes virtudes com relação aos processos de tratamento convencionais, haja em vista que o tratamento foi realizado em questão de hora, enquanto os processos convencionais demoram dias para se obter resultados.

Por fim, a escolha por um ou outro POA vai depender do objetivo do tratamento, se é uma eliminação de compostos nocivos específicos ou uma mineralização máxima da carga orgânica presente, com base nos resultados obtidos nesse trabalho pode-se notar que para a degradação dos nocivos BTX o EF foi mais eficiente, já no caso do COT da solução a OA obteve melhores resultados.

#### 5.4 CONSUMO ENERGÉTICO DOS POAs

Levando em consideração o custo de energia elétrica em cerca de R\$ 0,34250 (com impostos excluídos) por kWh (ANEEL). A Tabela 2 apresenta o consumo de energia necessário para os processos utilizados em um período de 4 horas usando a célula

monocompartimentada e anodos de DDB, a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma alternativa verde:

**Tabela 2** - Consumo energético dos processos de OA e EF

<b>POA</b>	<b>Consumo Energético (kWh/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Custo (Moeda brasileira, R\$)</b>
<b>Oxidação anódica</b>	3,4608	1,18
<b>Eletro-Fenton</b>	3,36	1,15

**Fonte:** Próprio autor

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente evidenciam que o processo de EF mostrou-se mais eficiente que o processo de OA. Visto que o processo de EF mostrou uma maior velocidade e conseqüentemente um maior poder degradativo eliminando os BTXs em 4 min. A notável diferença é devida a limitação da transferência de massa dos poluentes da solução até a superfície do eletrodo para reagir com os radicais adsorvidos na superfície anódica no caso da OA, entretanto no processo de EF este comportamento não é observado já que os radicais são diretamente gerados na solução pela reação de Fenton (10) evitando as limitações de transferência de massa. Isto indica que as reações homogêneas, como no caso do processo de EF, apresentam cinéticas maiores do que as reações heterogêneas, como no caso da OA.

Foi evidenciado que a mineralização foi mais eficiente para o processo de OA. Este resultado indica que uma acumulação de ácidos carboxílicos de cadeia curta é desenvolvida, devido à ruptura dos anéis aromáticos dos BTXs, os quais formam estáveis complexos com o  $Fe^{3+}$  da solução que não são degradados pelo radical  $\bullet OH$  e só lentamente pelo DDB( $\bullet OH$ ). Uma solução pode ser a implementação de sistemas acoplados, tais como, o foto-EF, que conseguiria degradar tais compostos.

A escolha por um ou outro POA vai depender de objetivo do tratamento, se seria uma eliminação de compostos nocivos específicos ou uma mineralização máxima da carga orgânica presente, com base nos resultados obtidos nesse trabalho pode-se notar que para a degradação dos nocivos BTX o EF foi mais eficiente, já no caso do COT da solução a OA obteve melhores resultados.

Por fim, os processos eletroquímicos oxidativos avançados mostraram-se uma alternativa viável para o tratamento de tais efluentes da indústria do petróleo, pois além de ter um baixo custo, é também uma tecnologia ambientalmente limpa, gerando poucos ou quase nenhum resíduo durante sua aplicação.

## REFERÊNCIAS

- AIVALIOTI, M. et al. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. **Journal of Hazardous Materials**, 2011.
- AMINI, Sina. et al. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186-2195, 2012.
- 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.
- ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Ed Brasília: Aneel, 2008.
- ANP. Produtores locais de óleo e gás, pequenas acumulações e campos maduros: Resultado da oficina de trabalho realizada na ANP, p. 62, 2010.
- 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.
- BERTÉ, Rodrigo. **Gestão ambiental e responsabilidade social corporativa nas organizações**. Curitiba: Edição do autor, 2007. 229 p.
- BOYE, B., DIENG, M. M., BRILLAS, E., “Degradation of herbicide 4- chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods”, **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 13, pp., 3030-3035. 2002.
- 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.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 393 de 8 de agosto de 2007. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 09 Ag. 2007. Seção 1, p. 72-73.
- BRILLAS, E., BOYE, B., DIENG, M. M., “General and UV-assisted cathodic Fenton treatments for the mineralization of herbicide MCPA”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, E583-E589. 2003b.

BRILLAS, E., BOYE, B., SIRÉS, I. et al., “Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode”, **Electrochimica Acta**, v. 49, pp. 4487. 2004a

BRILLAS, E., GARCIA-SEGURA, S., SKOUMAL, M., ARIAS, C., 2010. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere** 79 (6), 605-612.

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.

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

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.

EPA (Agência Americana de Proteção Ambiental). Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acesso em 02 de agosto. de 2015.

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.

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.

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.

HAMZA, M., ABDELHEDI, R., BRILLAS, E., SIRÉS, I., 2009. Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye methyl violet with boron-doped diamond and Pt anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry** **627** (1-2), 41-50.

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, 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 singlestage electrolytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1560–1564, 2009.

MACHADO, C. J. Saldanha. **Gestão de águas doces**. Rio de Janeiro: Interciências, 2004. 372 p.

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; 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.

MAZZEO, D E. C. et al. BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4334–4340, 2010.

MELLO, Josiane Maria Muneron. **Biodegradação dos BTEX em um reator com biofilme**. 2007. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

NUNES, Giovani C. Water treatment in brownfields. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON OILFIELD WATER MANAGEMENT, 3., 2010, Rio de Janeiro. **Apresentações...** Rio de Janeiro: IBP. SPE, 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: 02 de agosto de 2015.

OTURAN M.A., PINSON J., “Hydroxylation by electrochemically Generated OH Radicals. Mono- and Polyhydroxylation of Benzoic Acid: Products and Isomers’ Distribution”, **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, 13948-13954. 1995

OTURAN M. A., PINSON J., “Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated OH radicals”, **New Journal of Chemistry**, v. 16, 705-710. 1992.

OTURAN, M. A., “An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D”, **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, 477-478. 2000.

OTURAN, M. A., BRILLAS, E., “Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications”, **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 25, 1-18. 2007.

OTURAN, M. A., OTURAN, N., LAHITTE C., “Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton’s reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, 96-102. 2001.

OTURAN, M.A., AARON, J. J., OTURAN, N. et al., “ Degradation of Chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical methode”, **Pestic. Sci.**, v. 55, 558-562,1999.

OTURAN, M.A., PEIROTEN, J.-L., CHARTRIN, P. et al., “Complete destruction of pnitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton methode”, **Environmental Science & Technology**, v. 34. 3474. 2000.

OTURAN, M.A., PINSON, J., BIZOT, J. et al., “Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 334, 103-109. 1992.

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

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.

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.

RÊGO, Francisco Emanuel Fernandes et al. Application of electro-Fenton process as alternative for degradation of Novacron Blue dye. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 2, n. 2 , p.875-880, 2014.

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.

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.; MARTÍNEZHUITLE, 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.

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, André Jailson Cabral da. **TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO. 2013. 70 f.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – Uern, Mossoró, 2013.

SILVA, Sandra R.; TONHOLO, Josealdo; ZANTA & Carmem Lúcia P. S. Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., 2005, Salvador. **Anais...** . Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP, 2005.

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.

STEWART, Maurice & ARNOLD, Ken. **Produced Water Treatment Field Manual**. Part 1 - Produced Water Treating Systems, p. 1-134, 2011.

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