



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÁGUA PRODUZIDA COM ELETRODOS ATIVO E NÃO-ATIVO

Jaqueline Ferreira de Melo¹; Danyelle Medeiros de Araújo²; Djalma Ribeiro da Silva³; Carlos Alberto Martinez Huitle⁴.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – jaqueline.melloo@gmail.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – danyelle.quimica@yahoo.com.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – djalmarib@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química – mhuitle@hotmail.com

RESUMO

Associada a produção de petróleo tem-se uma quantidade considerável de água produzida composta de diversos contaminantes orgânicos, bem como em todos os processos da indústria petroquímica. Inúmeros métodos estão sendo estudados para tratar esses poluentes e assim, reduzir seu impacto ambiental. Nos últimos anos uma atenção especial tem sido dada para as tecnologias eletroquímicas, por se tratar de um método amigavelmente ambiental e rápido. Esse trabalho apresenta resultados e conclusões preliminares da degradação de compostos orgânicos presentes em um efluente da indústria petroquímica do RN, através da técnica de oxidação eletroquímica. Para a realização dos experimentos foram utilizados dois eletrodos com comportamentos bem distintos, o Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ e o Diamante dopado com Boro (DDB) variando a densidade de corrente (45 mA cm⁻² e 90 mA cm⁻²) em temperatura ambiente. Análises espectrofotométricas foram realizadas para monitorar o comportamento da demanda química de oxigênio e dos intermediários gerados durante o processo. De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que o eletrodo com melhor eficiência de degradação da matéria orgânica (91,3%) foi o de Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ na densidade 45 mA cm⁻².

Palavras-chave: Água produzida, oxidação eletroquímica, meio ambiente.

1. INTRODUÇÃO

A quantidade de água produzida (AP) associada com o óleo varia muito, podendo alcançar valores na ordem de 50% em volume e até aproximadamente 100% ao fim da vida

do poço [THOMAS, 2001]. As operações de perfuração e extração têm como objetivo maximizar a produção de óleo o que pode ser contrapostos pela grande produção de água contaminada com poluentes, tais como metais pesados, sólidos dissolvidos/suspensos e compostos orgânicos [SANTOS, 2014].

www.conepetro.com
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

À medida que a produção de petróleo avança no país, cresce também a preocupação com água produzida no processo e os limites de contaminantes presentes nesse tipo de efluente ao ser descartado. O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) traz em sua resolução 430/2011 valores de referência de descarte médio mensal de 20 mg/L de óleo e graxa. Um grupo de contaminantes presentes na indústria petroquímica são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) tais como os derivados alquilados, naftalenos, fenantreno, entre outros, que causam preocupação com o impacto de contaminação devido às propriedades pré-carcinogênica ou mutagênica que possuem, sendo o estudo das formas de tratamento dos efluentes contaminados de grande relevância.

Diversos tratamentos podem ser aplicados na descontaminação de efluentes com poluentes orgânicos, métodos químicos, físicos, biológicos, por membranas e processos avançados de oxidação. Os métodos químicos, biológicos, físicos e por membrana apresentam a desvantagem de sofrerem interferência negativa da salinidade, diminuindo a eficiência desses processos [SANTOS, 2014].

Dentre os processos avançados de oxidação as tecnologias eletroquímicas, como a oxidação eletroquímica, se apresentam

como alternativas versáteis, pois podem ser aplicadas nos mais diversos meios e desde escalas laboratoriais a industriais, são livres de reagentes químicos, já que usam como reagente o elétron, apresenta uma melhor eficiência energética quando comparada a outros processos não eletroquímicos e a relação custo benefício é favorável quando as células eletroquímicas são eficientes e com materiais de baixo custo [MOURA, 2014]. Nas tecnologias eletroquímicas o poluente é degradado a produtos de menor impacto de contaminação ou até mesmo a biodegradáveis, o tipo de ânodo utilizado na célula eletroquímica tem grande influência na eficiência de descontaminação [COMNINELLIS, 1994].

A degradação por oxidação eletroquímica envolve mecanismo direto e indireto, no processo direto elétrons são transferidos para o ânodo onde os poluentes são adsorvidos e degradados pela transferência de elétrons. Já no processo indireto a degradação ocorre pela produção em solução de espécies oxidativas, que ao se manterem aderidas ao ânodo promovem a oxidação dos poluentes. Os ânodos são classificados em ativos e não-ativos em razão da sua influência na oxidação, os ativos, como o RuO_2 e Pt favorecem a oxidação parcial e seletiva dos poluentes e os não ativos como o DDB e PbO_2 favorecem a combustão completa

[COMNINELLIS, 1994; MARTÍNEZ-HUITLE, 2006 e 2009].

Esse trabalho tem como objetivo estudar a descontaminação de um efluente real, proveniente da indústria petroquímica do Rio Grande do Norte, aplicando a técnica de oxidação eletroquímica em batelada com diferentes densidades de correntes comparando a influência do material eletrocatalítico na eficiência do tratamento através da demanda química de oxigênio (DQO).

2. METODOLOGIA

2.1. Oxidação eletroquímica (OE)

A oxidação eletroquímica da água produzida foi realizada numa célula eletroquímica galvanostática em batelada com um volume de 300 mL. Foram utilizados o $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ e o DDB, ambos como ânodo e o Ti, como cátodo. A área exposta dos eletrodos foi de 18 cm^2 . Duas densidades de corrente foram avaliadas, 45 mA cm^{-2} e 90 mA cm^{-2} , através de uma fonte de alimentação MINIPA MPL-3305 a temperatura ambiente. As amostras foram coletadas a cada 5 min. durante 30 min. e após esse intervalo a cada 30 min. até o tempo total de 360 min. de experimento. O tempo total de cada experimento foi de 6 horas, onde se fez necessário realiza-los dentro da capela devido

ao odor muito forte do efluente inicial. A Figura 1 apresenta o sistema eletroquímico utilizado para o desenvolvimento deste trabalho.



Figura 1: Sistema eletroquímico em batelada, ânodos de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ e DDB e cátodos de Ti. Fonte: AUTOR, 2016.

2.2. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Foram coletadas amostras para as análises de DQO a cada 1 hora de experimento, dessas coletas se diluiu 0,2 mL da amostra em 1,8mL de água destilada e assim, foi adicionada em tubos contendo um reagente precisamente pré-doseado (ácido sulfúrico, sulfato de mercúrio (II) e dicromato de potássio). A mistura foi agitada e aquecida a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ em um termo reator modelo HI 839800 da marca HANNA instruments® por 2 horas. Depois de aquecidas as amostras foram resfriadas naturalmente até atingir a

temperatura ambiente e em seguida realizadas as leituras em um fotômetro multiparâmetros modelo HI 83099 da mesma marca. O intervalo de medida utilizado foi de 0 – 1500 mg/L DQO.

2.3. UV-vis

Para cada amostra coletada durante os experimentos foram realizadas as leituras no espectrofotômetro UV/Vis Specord 210 Plus da marca Analytik Jena, com monocromador de duplo feixe, na faixa espectral de 190 nm – 800 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra o gráfico do comportamento da DQO no decorrer do tempo aplicando diferentes densidades de correntes (45 e 90 mA cm⁻²) e usando os eletrodos de Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ e DDB. A DQO inicial deste efluente antes do tratamento foi de 4600 mg/L, o que indicou uma grande quantidade de matéria orgânica a ser degradada pelo processo de oxidação eletroquímica.

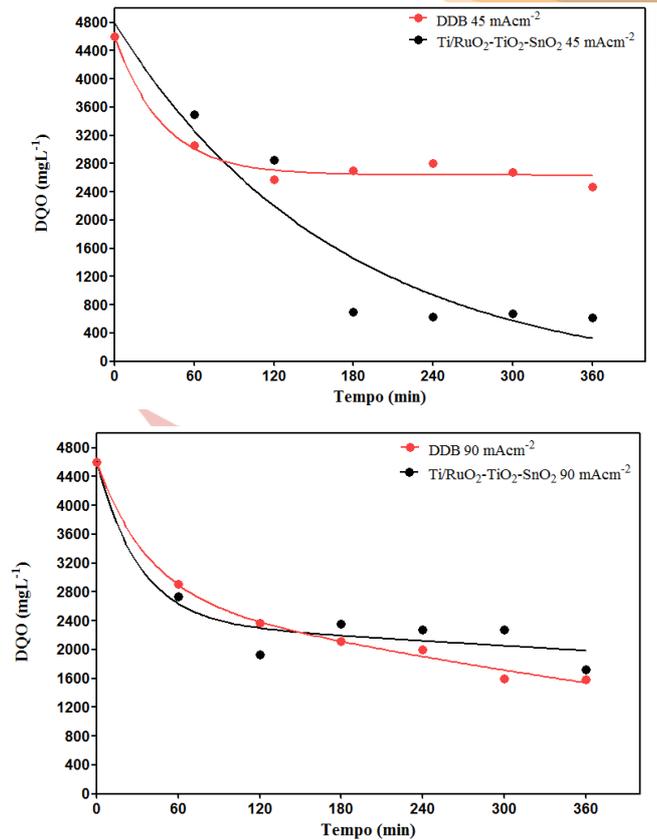


Figura 2. DQO em função do tempo para os eletrodos de DDB e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ nas densidades de: (A) 45mA cm⁻² e (B) 90 mA cm⁻².

Como pode ser observado na Figura 2, o aumento da densidade de corrente não favoreceu o aumento da degradação da matéria orgânica usando o Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ como ânodo. Este comportamento é devido ao favorecimento das reações parasitas, tais como evolução de oxigênio, quando um eletrodo ativo é empregado. O ânodo de Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂, é considerado um material eletrocatalítico ativo porque tem um baixo eletro potencial de evolução de oxigênio, favorecendo a produção do

oxigênio gás, e conseqüentemente, limitando a degradação dos poluentes presentes no efluente. Entretanto, quando utilizado o eletrodo não ativo, DDB, o aumento da densidade favoreceu uma maior degradação da matéria orgânica. O DDB diferentemente do eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ possui um potencial maior de sobrepotencial, tornando-se um pobre electrocatalisador da reação de evolução de oxigênio, e conseqüentemente, a maioria da energia elétrica fornecida ao sistema é utilizada para degradar a matéria orgânica presente no composto analisado, mediante a produção de espécies fortemente oxidantes, tais como os radicais hidroxila.

Quando analisado o melhor comportamento nas condições acima estudadas, pode-se observar que o eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ aplicando 45 mA cm^{-2} obteve a melhor eficiência de remoção, totalizando 91,37%. Este comportamento pode estar relacionado com a geração de espécies fortemente oxidantes tais como radicais hidroxila (anteriormente mencionadas) e espécies cloro ativas gerada no decorrer do tratamento eletroquímico desse efluente com esse eletrodo em conformidade com Brito et al, 2015. Isto acontece devido ao alto teor de cloreto presente no efluente real, e o uso de um eletrodo ativo, que favorece mais a produção de espécies ativas de cloro do que um eletrodo não ativo.

A Figura 3 apresenta os gráficos de UV-vis dos dois eletrodos estudados na melhor densidade de corrente estudada (45 mA cm^{-2}).

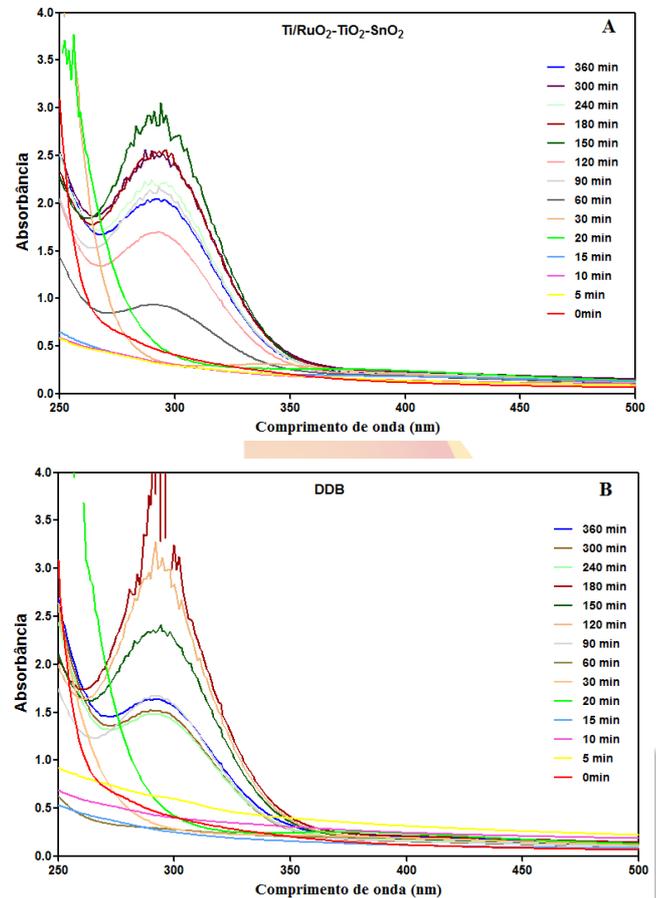


Figura 3. Absorbância em função do comprimento de onda para os eletrodos: (A) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ e (B) DDB na densidade 45 mA cm^{-2} .

De acordo com a Figura 3 foi observado que independente do eletrodo utilizado para o tratamento eletroquímico da água produzida as bandas de absorbância a 290 nm aumentam no decorrer dos tempos de eletrólise. Sugere-se que este pico seja dos intermediários que

possam ser formados durante a degradação da matéria orgânica presente na AP.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nas condições analisadas, a oxidação eletroquímica é um método rápido e eficiente para a degradação de compostos orgânicos presentes em águas residuárias.

O ânodo que obteve a melhor eficiência (91,37%) de acordo com a análise de DQO foi o de Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ a uma densidade de corrente de 45 mA cm⁻².

Este projeto está ainda em andamento, serão realizadas análises de Cromatografia Líquida de alta Resolução, HPLC, a fim de identificar os intermediários gerados durante o processo, bem como análises de Enxofre Total e de Cloreto para uma melhor avaliação do tratamento realizado.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química e ao Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela contribuição na construção desse trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE: CONAMA. Resolução n.º 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <
http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf>
Acesso em: 01 junho 2016.

BRITO, C. N.; ARAÚJO, D. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. *Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio*. *Electrochemistry Communications*, v. 55, p. 34-38, 2015.

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

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, p. 105–145, 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, p. 1324–1340, 2006.

MOURA, D. da C. *Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) para o tratamento de efluentes reais ou sintéticos*. 2014, 164p.

Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Química. Natal-RN.

SANTOS, E.V.; BEZERRA, J.H.; ARAÚJO, D.M.; MOURA, D.C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. *Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview*, Environ Sci Pollut Res, v. 21, p. 8432–8441, 2014.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Interciência, 2001.