



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – PPGQB

DESENVOLVIMENTO DE REATORES ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Amaro Carlos dos Santos

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta

Co-Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió, dezembro de 2006.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – PPGQB

DESENVOLVIMENTO DE REATORES ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Amaro Carlos dos Santos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência, área de concentração Físico-Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta

Co-Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió, dezembro de 2006.

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Renata Barros Domingos

S237d Santos, Amaro Carlos dos.

Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água de produção de petróleo/ Amaro Carlos dos Santos. – Maceió, 2006.
63 f.: il.

Orientadora: Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta

Co-Orientador: João Inácio Soletti.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2006.

Bibliografia: f. 57-63.

1. Água – Purificação. 2. Água – Flotação. 3. Petróleo – Resíduos
4. Reatores – Teste de materiais. I. Título.

CDU:544.6:628.1

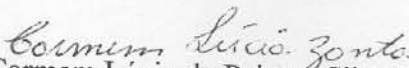


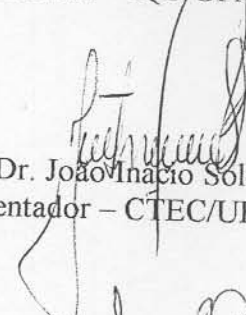
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**
Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas
Tel. 55 82 3214-1384 Fax. 55 82 3214-1389
www.qui.ufal.br


Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970
Maceió-AL
Brasil

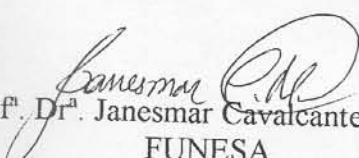
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Amaro Carlos dos Santos, intitulada: **“DESENVOLVIMENTO DE REATORES ELETROQUÍMICOS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 20 de dezembro de 2006, às 14:00 horas na sala de Multimeios do bloco 14.


COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
Orientadora – IQB/UFAL


Prof. Dr. João Inácio Soletti
Co-orientador – CTEC/UFAL


Prof. Dr. Josealdo Tonholo
IQB/UFAL


Prof.^a Dr.^a Janesmar Cavalcante Camilo
FUNESA


Dr. Marcio Henrique de Andrade
BRASKEM

DEDICATÓRIA

À Deus dedico esse trabalho e agradeço por Ele ter me iluminado e me dado disposição e perseverança para enfrentar mais esse desafio.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai **Cícero Antônio** (*in memoriam*) e à minha mãe **Edith Alves** (*in memoriam*) que me ensinaram as primeiras noções de vida e me guiaram em minha caminhada.

À tia Marilí (*in memoriam*) pela dedicação por grande parte da minha vida. À minha esposa Zenilda e aos meus filhos Ana Cecília e Luiz Gustavo pela compreensão e pelo incentivo. A todos os meus familiares.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora **Prof^a Carmem Zanta** pela amizade, ensinamentos, compreensão e principalmente paciência demonstrados durante toda duração do trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. João Soletti pelo incentivo e pela contribuição no desenvolvimento de nosso trabalho.

Ao Prof. Josealdo Tonholo por todo apoio e ensinamentos repassados, por acreditar em meu trabalho e pela amizade durante todo esse período.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro das seguintes instituições: Universidade Federal de Alagoas, FAPEAL, CAPES, CNPq. A todos, o meu muito obrigado.

Ao Prof. Nivaldo pela amizade e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Almir Mirapalheta por toda sua contribuição e companheirismo.

Aos Professores Paulo César, Mariano, Marília e Lúcia Rebouças pelos ensinamentos transmitidos.

À colega Sandra Rodrigues pelo grandioso apoio dado no início e durante todo trabalho desenvolvido, me auxiliando e passando sua experiência sempre com boa vontade todas as vezes que houve necessidade.

Ao colega de pesquisa Abel Coelho pela convivência e pelas idéias trocadas durante todo esse tempo.

Aos colegas Marcos Sá e Ginaldo Júnior pela amizade e por estarem sempre prontos a contribuir de algum modo.

Aos demais colegas do laboratório pelo ambiente cordial.

Ao colega Ronaldo Vanderley (Supervisor) pela compreensão em negociar para que fosse possível assistir todas as aulas.

Ao colega Dr. Adelmo Lima Bastos por ter me despertado para o retorno aos estudos.

Ao colega Amaro Cavalcante pela experiência transmitida, sugestões e pelos momentos de descontração nos intervalos das atividades.

Ao colega Cícero Alexandre por todas as orientações sobre os trâmites necessários ao ingresso no mestrado e por ter me aproximado do grupo de eletroquímica.

Aos funcionários Romildo da Xérox, Aldir e todos os demais.

Sumário

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	iv
Resumo	v
Abstract	vi
1 – Introdução	1
1.1 – Apresentação	1
1.2 – Geral	2
1.2.1 - Oxidação eletroquímica	3
1.2.2 - Processos Oxidativos Avançados (POA's).	8
1.2.3 - Os ADEs	12
1.3 - Água	14
1.3.1 – Importância da água	14
1.3.2 – Escassez de água no mundo	15
1.3.3 – Água produzida de petróleo	16
2 - Objetivo	21
3 – Experimental	22
3.1 – Materiais e equipamentos	22
3.1.1 – Análise <i>in situ</i>	22
3.1.2 - Eletrólises	22
3.1.3 – Análise DQO (Demanda Química de Oxigênio)	23
3.1.4 - Análise TOG (Teor de óleos e graxas)	23
3.2 – Reagentes e soluções	23
3.2.1- Amostras	23
3.2.2 - Análises de DQO e TOG	24
3.3 – Procedimento experimental para os estudos em bancada	25
3.3.1 – Construção de eletrodos	25
3.3.1.1 - Eletrodo de Trabalho	26
3.3.1.2 - Eletrodo auxiliar	27
3.3.1.3 - Eletrodo de Referência	28
3.3.2 - Montagem da Cella Eletroquímica	29
3.3.3 – Eletrólises	29
3.4 - Procedimento experimental para os estudos do reator.	30
3.4.1 - Construção do reator	30
3.4.2 - Operação do reator	32
3.5 – Metodologia de Análises	33
3.5.1 - Análise da DQO	33
3.5.2 - Análise de TOG	34
4 – Resultados e Discussão	35
4.1 - Caracterização da amostra	35
4.2 – Avaliação dos eletrodos	36

4.3 – Eletrólise em escala de bancada.	38
4.3.1- Estudo em função da diluição da amostra	38
4.3.2 - Estudo em função da densidade de corrente	41
4.3.3- Estudo de novos materiais catódicos	45
4.4 Eletrólise em reator de fluxo contínuo	48
4.4.1 – Estudo da Densidade de Corrente:	48
4.4.2 – Estudo em Densidade de Corrente Maiores:	50
4.4.3 – Estudo da Vazão e da coluna flotante:	52
5 – Conclusões	56
6 – Referências Bibliográficas	57

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema de evolução de oxigênio sobre ânodos óxidos metálicos.	6
Figura 2 – Esquema de oxidação de compostos orgânicos com simultânea evolução de oxigênio sobre ânodos óxidos metálicos.	7
Figura 3 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV - Banda de valência; BC - Banca de condução.	11
Figura 4 – Reservatório Esquemático de Óleo.....	17
Figura 5 – Movimento do contato óleo/água	18
Figura 6 – Fluxograma do processamento de petróleo em Estação coletora da Petrobrás UN-SEAL	24
Figura 7 – ADE – Montagem final.	26
Figura 8 – Aço inoxidável 316 – Montagem final.....	27
Figura 9 – Grafite – Montagem final	28
Figura 10 – Eletrodo de Referência – Montagem final	28
Figura 11 – Reator eletroquímico de fluxo contínuo (fluxograma e detalhe). di=7cm; Alt= 53,0cm; l ₁ =36cm; l ₂ = 46cm; h ₁ = 6cm; h ₂ = 10cm.	31
Figura 12 - Voltamogramas representativos dos ADE comerciais em H ₂ SO ₄ 0,5mol.dm ⁻³ . Eletrodos de composição nominal Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂	37
Figura 13 – Redução da DQO* em função do tempo de eletrólise em diferentes diluições de solução. Eletrodo Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . T=25°C. Área 16cm ² . *[% redução da DQO = (DQO _{t=x} /DQO _{T=0}) x 100]	39
Figura 14 - Redução da DQO* em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente. Eletrodo Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . T=25°C. Área 16cm ²	41
Figura 15 – Eletrodo antes da eletrólise (sem incrustação) e após eletrólise (com material depositado).....	44
Figura 16 - Redução da DQO em função do tempo para diferentes materiais catódicos. Eletrodo Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . T=25°C. Área 16cm ²	46
Figura 17 - Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente. Eletrodo Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . *[% redução da DQO = (DQO _{t=x} /DQO _{T=0}) x 100].....	49
Figura 18 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente. Eletrodo Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . *[% redução da DQO = (DQO _{t=x} /DQO _{T=0}) x 100].....	51
Figura 19 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator Eletrodo. Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . *[% redução da DQO = (DQO _{t=x} /DQO _{T=0}) x 100].....	53
Figura 20 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator Eletrodo. Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . *[% redução da DQO = (DQO _{t=x} /DQO _{T=0}) x 100].....	54
Figura 21 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator.Eletrodo Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂ . *[% redução da DQO = (DQO _{t=x} /DQO _{T=0}) x 100].....	55

Índice de Tabelas

Tabela 1– Composição média da água produzida	35
Tabela 2 – Resolução CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005	36
Tabela 3 – Concentração de DQO em função do tempo de eletrólise	38
Tabela 4 - Potencial entre o cátodo ânodo (Volts)	40
Tabela 5 - Relação da quantidade de carbono reduzido em função da densidade de corrente.	42
Tabela 6 - Relação de carga aplicada e quantidade de carbono reduzido.....	43
Tabela 7 – Resultado do TOG.....	47
Tabela 8 – Parâmetros monitorados durante a eletrólise.....	47
Tabela 9 – Resultado de TOG em função da densidade de corrente	48
Tabela 10 – Variação do pH em função do tempo para várias densidade de corrente.....	50
Tabela 11 - Variação da DQO em função da densidade de corrente.....	51
Tabela 12 - Resultado de TOG em função da vazão ($Q= 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).....	53
Tabela 13 - Resultado de TOG em função da vazão ($Q=1200 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).....	54

Resumo

A produção de petróleo no Brasil vem aumentando a cada ano. Em consequência, um volume crescente de água de produção é gerado como parte do próprio processo de formação das jazidas, muitas vezes em proporções maiores que o próprio óleo. A água produzida possui uma grande diversidade de contaminantes, o que aliado ao seu alto volume, traz sérios problemas no momento de lhe dar uma disposição final. Várias soluções foram tentadas, por conta das leis cada dia mais restritivo dos órgãos ambientais, mas ainda de maneira paliativa.

O presente trabalho propõe avaliar materiais eletródicos e condições experimentais adequadas para serem utilizadas em reatores, propiciando o tratamento eletroquímico desse resíduo.

Como ânodo foram utilizados ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) comerciais, com composição $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Como cátodos foram avaliados os ADE, aço 316 e grafite. Dentre os materiais catódicos estudados o aço apresentou melhor desempenho, tanto com relação à eficiência do processo, quanto na redução da incrustação catódica.

Nos estudos em batelada, verificou-se que a diluição da solução e a densidade de corrente influenciam significativamente na eficiência do processo de oxidação. O aumento da diluição aumenta acentuadamente a eficiência do processo. Já a velocidade de redução da DQO aumenta com a densidade de corrente, no entanto o aumento não é linear indicando que o processo é controlado por difusão.

A eficiência do processo eletroquímico na redução da DQO da amostra foi associada a três fatores:

a) ((oxidação direta do resíduo orgânico sobre o eletrodo; b) remoção do material particulado pelos gases eletrogerados (eletroflotação); c) oxidação indireta através de espécies intermediárias reativas.

No caso do reator, pôde ser notado que, o controle da vazão e da densidade de corrente, bem como da altura da coluna flotante influenciam na eficiência do tratamento do efluente, além de minimizar a incrustação sobre os cátodos. Nas condições otimizadas: vazão de $800 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, densidade de 50 mA cm^{-2} e coluna flotante de 10 cm obteve-se a redução considerável da DQO e do TOG, comprovando a possibilidade da aplicação da tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo.

Abstract

The production of oil in Brazil is increasing to each year. As result a increasing volume of production water is generated as part of the process itself of formation of the deposits, many times in bigger ratios that the oil itself. The produced water owns a great diversity of contaminants, what ally to its high volume, brings serious problems at the moment of giving a final disposal to it. Some solutions had been attempted; on account of the more restrictive laws each day of the ambient agencies, but still in palliative way.

The present work considers evaluating eletrodocs materials and experimental conditions adjusted to be used in reactors, propitiating the electrochemical treatment of this residue. As anodes Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) commercial had been used, with nominal composition of $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. As cathodes the ADE, 316 steel and graphite had been evaluated. Amongst the cathodic materials studied the steel it presented performance better, as much with regard to efficiency of the process how much in the reduction of the cathodic incrustation.

In the studies in batelada, was verified that the dilution of the solution and the current density influence significantly in the efficiency of the oxidation process. The increase of the dilution increases greatly the efficiency of the process. Already the speed of reduction of the DQO increases with the current density, however, the increase is not linear indicating that the process is controlled for diffusion. The efficiency of the electrochemical process in the reduction of the DQO of the sample was associated the three factors: a) the direct oxidation of the organic residue on the electrode; b) removal of the powdered material for the eletrogenerated gases (eletroflotation); c) indirect oxidation through reactive intermediate species. In the case of the reactor, it could be noticed that, the control of the outflow and the current density, as well as of the height of the flotant column influence in the efficiency of the treatment of the effluent, one beyond minimizing the incrustation on the cathodes. In the optimized conditions: outflow 800mLh^{-1} , current density of 50mAcm^{-2} and flotant column of 10cm got it considerable reduction of the DQO and the TOG, proving the possibility of the application of the electrochemical technology in the treatment of the produced water of oil.

1 – Introdução

1.1 – Apresentação

O presente trabalho é dirigido ao tratamento de um dos principais resíduos da indústria petrolífera, talvez o mais indesejado, tanto pela sua composição complexa de contaminantes, como pelo seu volume crescente de acordo com o aumento da produção de petróleo no país: água produzida ou água de produção. Para isso optou-se pela investigação da oxidação eletroquímica, haja vista ser essa técnica considerada “limpa” por não haver necessidade de adição de reagentes, onde o próprio elétron faz esse papel e pelo interesse que vem sendo despertado pela comunidade científica seguindo a linha de pesquisa denominada “Processos Oxidativos Avançados” (POA) (JARDIM *et al.*, 2001; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

No nosso estudo, foram utilizados, como material anódico, ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) de composição nominal $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$. Nesse tipo de eletrodo o óxido de rutênio funciona como componente ativo (catalítico) e o óxido de titânio como agente que confere estabilidade química e mecânica à mistura. Este processo é considerado como eletrocatalise direta, onde a oxidação ocorre na superfície do eletrodo através das espécies RuO_x ; no entanto, reações paralelas, como reação de desprendimento de cloro e oxigênio, levam à formação de espécies intermediárias OH^\bullet e ClO^\bullet que são fortes agentes oxidantes e que contribuem significativamente para o processo de oxidação.

1.2 – Geral

Com o atual nível de crescimento da população mundial, faz-se necessário um incremento na produção de alimentos, bens e serviços, e com isto o aumento de produtos industrializados é inevitável e conseqüentemente tem-se um aumento dos resíduos gerados.

Efluentes industriais podem conter materiais inorgânicos, como também orgânicos, de tratamento mais difícil. Segundo a legislação, não é permitida a diluição das águas geradas nos diversos processos industriais, para fins de descarte. Some-se a isso o fato de que as leis ambientais tornam-se cada vez mais restritivas, seguindo a tendência mundial após diversas reuniões entre líderes governamentais e representantes da sociedade civil em busca de um modelo de desenvolvimento auto-sustentável.

Vários métodos de tratamento são empregados nos diversos setores da indústria.

Uma técnica que vem despertando interesse no tratamento de efluentes industriais, principalmente os oleosos, é a **flotação** (GAO *et al.*, 2005; GE *et al.*, 2004). Essa técnica tem sido bastante empregada na indústria de petróleo, no sentido de reduzir o teor de óleos e graxas em suspensão na água produzida a níveis adequados (em torno de 4 mg dm^{-3}), quando o destino final dessa água é a reinjeção. Na flotação as partículas são flotadas através de microbolhas geradas no próprio sistema ou por processo externo ao sistema, facilitando assim, a redução da carga orgânica particulada. (GERNJAK *et al.*, 2004; HOSNY, 1996; MOSTEFA e TIR, 2004).

No caso do reator em estudo, as bolhas são geradas na superfície dos eletrodos, processo denominado de eletroflotação, através da evolução de gases, como o H_2 , O_2 e Cl_2 , que migram para a superfície da solução e flotam partículas muito finas. Conforme se pode averiguar na Figura 11, o reator é alimentado na

parte superior, fazendo com que a solução entre em contra fluxo com os gases eletrogerados, facilitando assim, a eletroflotação.

Dentre estas tecnologias, destaca-se a eletroquímica por se tratar de uma tecnologia "amiga do meio ambiente"(SANTOS, 2000), pois o processo utiliza reagentes limpos (usam-se elétrons) e potencialmente gera poucos resíduos. A tecnologia eletroquímica também apresenta as seguintes vantagens: relativa disponibilidade de energia elétrica, as condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis permitindo a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas.

1.2.1 - Oxidação eletroquímica

Tendo em vista o problema enfrentado pelas indústrias na hora de descartar seus resíduos, faz-se cada vez mais necessário uma solução mais viável para o problema, podendo ser na tentativa de redução na geração desses resíduos, como no tratamento adequado dos mesmos.

Um dos métodos bastante estudado atualmente, principalmente em resíduos contendo substâncias orgânicas, é a degradação através da oxidação eletroquímica. Esse método tem despertado interesse por ser de fácil controle, limpo (não há necessidade do uso de reagentes) e de baixo custo (RAJESHMAR *et al.*, 1994; CHEN, 2004).

Na oxidação eletroquímica, o mecanismo é fortemente dependente do material do ânodo. Por exemplo, a oxidação anódica do fenol produz hidroquinona e benzoquinona em ânodos Ti/IrO₂ e principalmente, dióxido de carbono em Ti/SnO₂-Sb₂O₅(COMNINELLIS e BATTISTI, 1996; FÓTI *et al.*, 1997). A oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas acima do potencial de evolução de oxigênio pode ocorrer, mas de forma muito lenta, devido a um comportamento

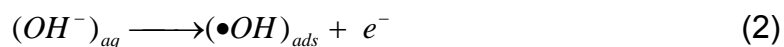
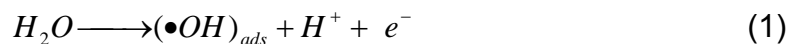
mais propriamente atribuído a limitações cinéticas em vez de termodinâmicas (SANTOS, 2002).

O uso de materiais eletrocatalíticos foi proposto para resolver esse problema. Vários materiais foram testados, como, por exemplo, platina e paládio. Porém, esses materiais apresentaram o inconveniente de ter sua atividade eletrocatalítica reduzida quando a oxidação de substâncias orgânicas de dava em potencial anódico constante. Isso em razão da adsorção das moléculas orgânicas na superfície do eletrodo.

Trassati e Buzzanca propuseram-se a resolver esse problema através do uso de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). Porém, isso não foi possível devido à rugosidade característica desses eletrodos, causando dificuldade na remoção de materiais adsorvidos nas micro-rachaduras. Apesar disso, os ADE possuem um baixo potencial para evolução de oxigênio ou reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (COMNINELLIS e BATTISTI, 1996; SILVA *et al.*, 2001).

Em processos simultâneos com a RDO esse problema pode ser minimizado. Pois, a evolução de gás reduz a possibilidade de adsorção de substâncias orgânicas nos sítios ativos. Por outro lado, a cortina de gás formada sobre os eletrodos acaba por ser um fator de inserção de resistência ôhmica, que resulta em dissipação térmica de parte da energia elétrica consumida no processo, além de estabelecer uma resistência física ao transporte de massas para o eletrodo (SANTOS, 2002).

Propostas mecanísticas diferentes para os meios ácido e básico foram publicadas. Em ambos os casos a formação de radicais hidroxila adsorvidos ($\bullet\text{OH}$)_{ads} é considerada a etapa determinante da velocidade da reação, sendo o reagente dessa etapa diferente para cada caso. Em meio ácido, a transferência de cargas envolve moléculas de água, conforme eq. (1). Em meio alcalino a reação ocorre através de íons hidroxila em meio aquoso, conforme eq. (2) (FÓTI, 1997).

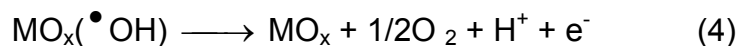


Foi proposto um mecanismo para evolução de oxigênio em eletrodos óxidos metálicos em meio ácido. A Figura 1 mostra o mecanismo envolvendo dois caminhos reacionais paralelos.

O esquema do mecanismo em meio ácido pode ter dois caminhos em eletrodos de óxido de metal: a primeira etapa é comum aos dois caminhos e envolve a descarga da molécula de água na superfície do eletrodo de óxido de metal para formar radicais hidroxilas adsorvidos:



A etapa seguinte depende da natureza de adsorção, que pode ser física ou química. Radicais hidroxila físico-adsorvidos são oxidados eletroquimicamente a oxigênio molecular através da reação:



Supõe-se nessa etapa o peróxido de hidrogênio como intermediário. Nesse caso a evolução de oxigênio não é influenciada pela natureza química da superfície do eletrodo e esse não participa da reação, mas fornece uma superfície inerte necessária para adsorção dos intermediários gerados pela decomposição da água.

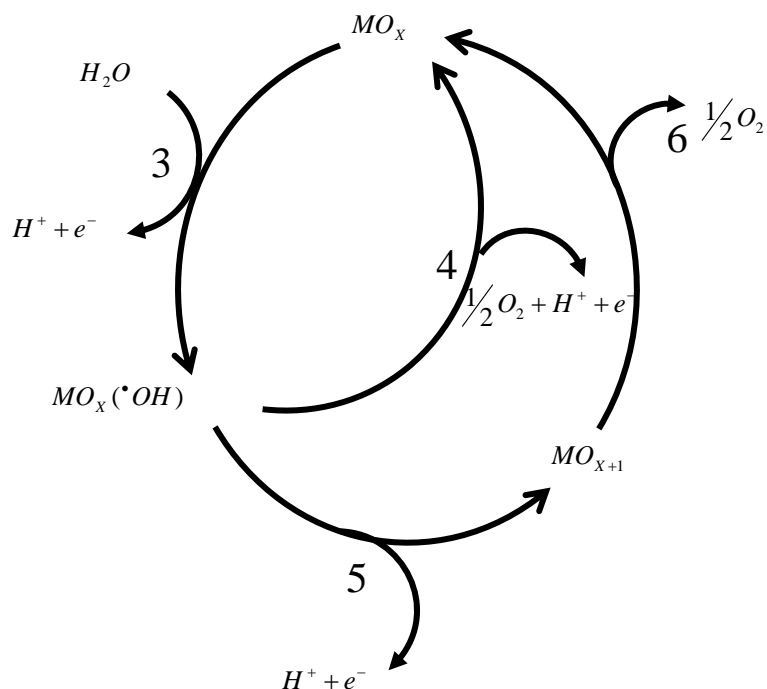
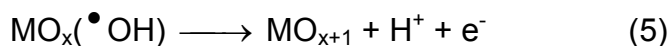


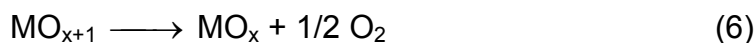
Figura 1 – Esquema de evolução de oxigênio sobre ânodos óxidos metálicos.

Reações: (3) formação pela descarga de água, de radicais hidroxila ($\bullet OH$) fisicamente adsorvidos; (4) evolução de oxigênio pela oxidação eletroquímica de espécies ($\bullet OH$); (5) formação de óxidos metálicos em estado de oxidação mais alto pela oxidação de espécies ($\bullet OH$); (6) evolução de oxigênio pela decomposição química de óxidos em estado de oxidação mais alto (Adaptado de Foti *et al.*, 1997).

O outro caminho é devido à possibilidade de interação química da espécie ($\bullet OH$) com a superfície do eletrodo óxido. Em sítios ativos os radicais hidroxilas são quimicamente adsorvidos e sua oxidação eletroquímica resulta na formação de superfícies óxidas em alto estado de oxidação:



Nesse caso a evolução de oxigênio consiste da redução do alto estado de oxidação da superfície óxida:



Logicamente que esse caminho depende da natureza do óxido, tendo em vista que o mesmo participa diretamente da reação. Baseado nesses mecanismos, Fóti e colaboradores propuseram a classificação dos eletrodos em não ativos para o primeiro caso e ativos para o segundo caso.

Para o caso de oxidação de substâncias orgânicas, a mesma pode ocorrer de maneira direta através da troca de elétrons entre as espécies orgânicas e a superfície do eletrodo ou de maneira indireta através da intermediação de espécies eletroativas.

Um modelo compreensivo de oxidação anódica de orgânicos deve obviamente incluir a competição com evolução de oxigênio.

A Figura 2 mostra os dois caminhos possíveis, dependendo da natureza do mediador:

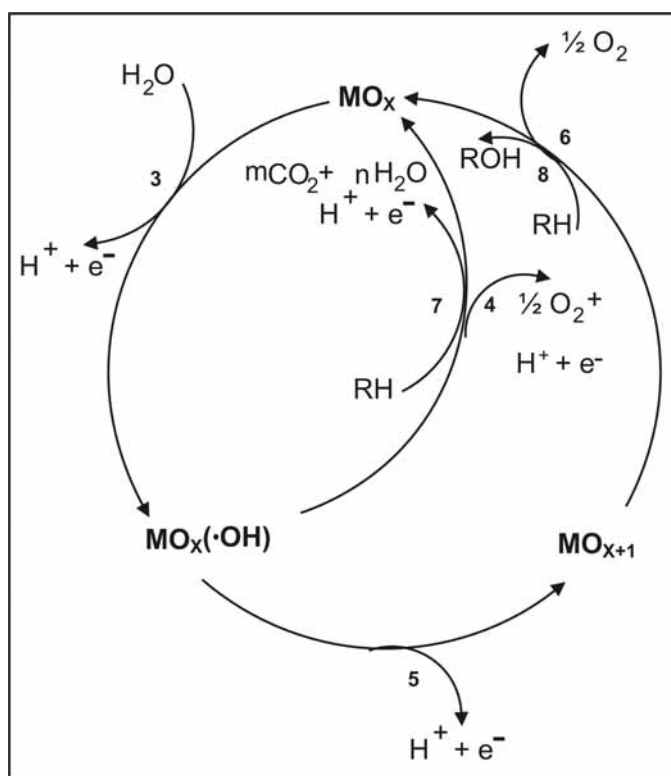


Figura 2 – Esquema de oxidação de compostos orgânicos com simultânea evolução de oxigênio sobre ânodos óxidos metálicos.

Reações: (3), (4), (5) e (6) estão descritas na Figura 1; (7) combustão da substância orgânica, RH, via oxidação eletroquímica intermediada por radicais hidroxila fisicamente adsorvidos; (8) oxidação química seletiva de compostos orgânicos nos sítios de superfície de óxidos metálicos em estado de oxidação mais alto Adaptada de FÓTI *et al.* 1997.

Em eletrodos não ativos o caminho é dado por:



R é a fração de uma substância orgânica não contendo heteroátomos o qual precisa de um átomo de oxigênio para ser transformada em substâncias completamente oxidadas; *m* e *n* dependem da composição elementar de R. Tal comportamento, caracterizado pela competição entre evolução de oxigênio e combustão de substâncias orgânicas, é esperado em ânodos tipo óxidos metálico completamente oxidado, tais como SnO₂ ou PbO₂.

Em eletrodos ativos o caminho é:



Nesse caso, as substâncias orgânicas tanto podem ser decompostas por evolução de oxigênio, como através de intermediários, serem oxidadas seletivamente.

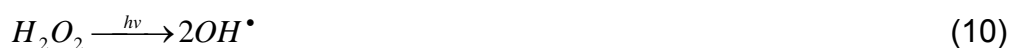
1.2.2 - Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Os processos oxidativos avançados são sistemas que se baseiam na geração *in-situ* de agentes oxidantes altamente potentes e não seletivos, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), poderosos oxidantes ($E^0=2,8\text{V}$), e capazes de reagir com, praticamente, todas as classes de substâncias orgânicas e inorgânicas. Estes processos vêm se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes, tais como os

organoclorados e derivados de petróleo (KONG, WATTS & CHOI, 1998), levando-os à formação de intermediários mais biodegradáveis (MILLER *et al.*, 1996), e muitas vezes à total mineralização, ou seja, tendo como produtos finais do tratamento o CO₂, H₂O e íons inorgânicos. Entretanto, a eficiência desses processos é reduzida na presença de altas concentrações de substâncias seqüestradoras de radicais $\cdot\text{OH}$, como o carbonato, o bicarbonato e o íon cloreto (NADTOCHENCO e KIWI, 1998; KIWI, LOPEZ e NADTOCHENCO, 2000).

Os processos oxidativos avançados dividem-se em: Homogêneos e Heterogêneos.

Os processos homogêneos caracterizam-se por ocorrerem em uma única fase, sendo utilizados o ozônio (O₃) e/ou peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como gerador de radicais hidroxilas, na presença ou na ausência de irradiação luminosa (KUNZ *et al.*, 2002; PHILIPPOPOULOS e POULOPOULO, 2003). A obtenção desses radicais se dá de acordo com as seguintes reações:

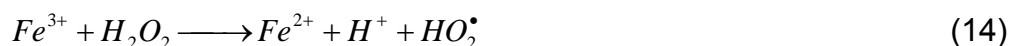
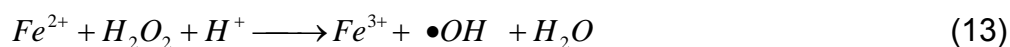


No caso da utilização de ozônio, a principal desvantagem apontada para esses processos é a dificuldade de transferência de uma massa significativa de ozônio gasoso para a fase líquida. Some-se a isso o fato de que a geração de ozônio deve ser muito bem controlada para que o mesmo seja totalmente consumido no processo ou este deve ser realizado em sistema fechado, uma vez

que o ozônio pode causar danos ao meio ambiente e/ou a saúde humana devido ao seu alto poder oxidante.

Quando nos processos homogêneos é utilizado o Fe^{2+} como catalisador da reação, a mesma é denominada “**Reação de Fenton**”, podendo a mesma ocorrer em presença de luz (foto-Fenton) (WATTS *et al.*, 2000).

As reações abaixo nos mostram o mecanismo do processo:



Nos processos heterogêneos as reações ocorrem em fases distintas, sendo utilizados vários semicondutores como catalisadores. Os semicondutores caracterizam-se por possuírem banda de valência e banda de condução. O princípio baseia-se na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de absorção de uma quantidade de energia suficiente para esse fim. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução chama-se “**bandgap**”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na Figura 3.

O processo pode ser denominado de foto catálise heterogênea (BESSA *et al.*, 2001), quando a energia é fornecida através de luz solar ou luz artificial, ou eletrocatalise heterogênea, quando a energia é fornecida por processos puramente eletroquímicos. A partir do momento em que ocorre a excitação, é

gerado no semiconductor um par elétron-lacuna (e^-/h^+), tendo essa lacuna caráter fortemente oxidante (+2,0 a 3,5 V), podendo reagir com a água adsorvida na superfície do semiconductor produzindo radicais hidroxila ou oxidando diretamente as moléculas orgânicas situadas nas vizinhanças até completa mineralização gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente.

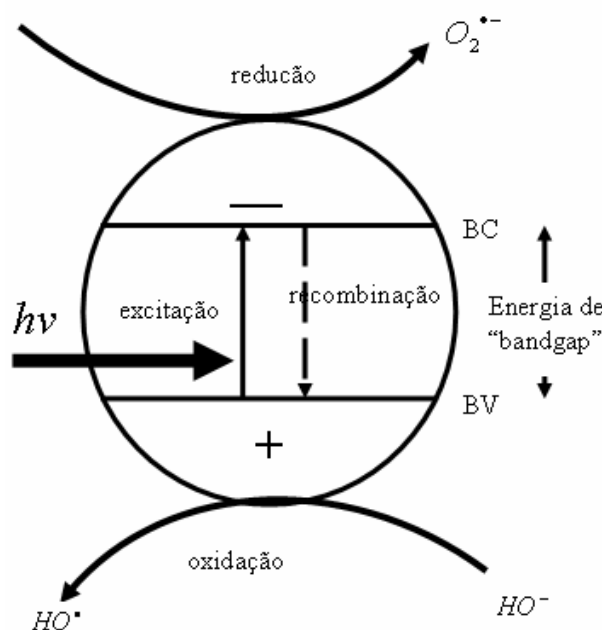


Figura 3 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV - Banda de valência; BC - Banca de condução.

Um inconveniente apresentado nesse processo é a recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor. As reações abaixo apresentam o mecanismo de todo o processo:



1.2.3 - Os ADEs

Neste estudo foram escolhidos os ânodos dimensionalmente estáveis como material eletródico para construção dos reatores eletroquímicos. Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) tiveram sua origem na década de 60 quando Beer descobriu que óxidos de metais nobres são melhores catalisadores que os metais puros (TRASATTI, 2000). Daí intensificaram-se as investigações das propriedades fundamentais e eletrocatalíticas dos eletrodos revestidos por óxidos condutores.

No período de 1900 a 1970, ânodos de grafite eram utilizados na indústria de produção de cloro-álcali. Porém a vida útil desses ânodos era de cerca de um ano, sendo os fatores limitantes principalmente a oxidação de carbono para dióxido de carbono e o desgaste físico causado pela ação mecânica do intenso desprendimento do gás. Isto pode causar contaminação do meio reacional pelos produtos de degradação do grafite. Com o advento dos ânodos dimensionalmente estáveis, a indústria passou a utilizá-los largamente substituindo os eletrodos de grafite (TRASATTI, 2000).

Os ADE são preparados a partir de solução de sais precursores através de decomposição térmica e posterior borrifação ou pincelamento da mistura de óxidos sobre a base metálica, geralmente Ti, sob temperatura e fluxo de O_2 adequado (MOUSTY *et al.*, 1999). A composição utilizada em nosso trabalho foi de 34% de óxido de rutênio (RuO_2) e 66% de óxido de titânio (TiO_2), cuja representação é $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$. Essa composição permite à mistura dos óxidos manter uma estrutura rutilica muito próxima à da estrutura do RuO_2 puro, garantindo o caráter eletrocatalítico (atribuído ao rutênio) ao mesmo tempo em que permite estabilidade mecânica satisfatória face à matriz suportada pelo TiO_2 .

Uma característica favorável apresentada pelos ADE é sua extensa área superficial decorrente de sua preparação pela técnica de decomposição térmica, numa faixa de temperatura entre 350 a 500 °C, o que ocasiona na camada de óxido inúmeras fendas, fissuras e micro-rachaduras. Este fato acontece

principalmente por conta das diferenças no coeficiente térmico dos óxidos constituintes e da propriedade de segregação apresentada por alguns óxidos. A seguir algumas vantagens apresentadas pelos ADE: (ZANTA, 2000)

- Sobrepotencial anódico reduzido;
- Estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial;
- Maior durabilidade;
- Facilidade de utilização como tela expandida, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido;
- Mais leve e maior versatilidade de fabricação conforme exigência do desenho da célula;
- Maior área eletroquimicamente ativa;
- Menor custo de operação;
- Menor consumo de energia.

Tais propriedades incentivaram a sociedade científica a estudar a atividade eletrocatalítica dos ADE na oxidação de substâncias orgânicas visando a aplicação no tratamento de efluentes. Os resultados foram promissores e vários trabalhos comprovaram a eficiência destes eletrodos tanto na mineralização dos compostos orgânicos quanto na oxidação seletiva a substâncias menos tóxicas (COMNINELLIS e NERINI, 1995; FOTI *et al.* 1999; ZANTA, *et al.* 2003; ALVES *et al.* 2004; FORTI *et al.* 2006).

1.3 - Água

1.3.1 – Importância da água

Desde o aparecimento de vida na terra a mais ou menos 3,5 bilhões de anos que o ser vivo depende direta e indiretamente da água. O homem depende dela para seu consumo, higiene, transporte, uso na agricultura em forma de irrigação e mais recentemente na indústria além de outros. Assim, desde os primórdios da civilização a água sempre despertou variados sentimentos e costumes. Na tradição cristã, a água está ligada ao batismo, à purificação e à regeneração. A ablução com água é fundamental em todas as religiões, do Islã ao Taoísmo. O “Rig Veda”, texto sagrado dos hindus, exalta a água como elemento que traz vida, força e pureza, tanto física como espiritualmente (AVELINE, 1999).

Já escreveu o chefe Seattle, dos índios duwamish em 1855, ao presidente norte-americano F. Pierce que queria comprar as terras indígenas: “Essa água brilhante que escorre nos riachos e rios não é somente água, mas o sangue de nossos antepassados”. Na sua carta, que constitui, talvez, o mais importante manifesto ecológico de todos os tempos, Seattle também declarava: “Os rios são nossos irmãos, eles saciam a nossa sede” (FONSECA, 1999).

Os oceanos e mares constituem 97% de toda água contida no planeta em forma de água salgada. A água doce representa dessa forma, apenas 3% do volume total, estando a maior parte congelada nos pólos e apenas 0,6% em forma de água doce disponível para o consumo humano. Destes 0,6%, 97% correspondem a águas subterrâneas e apenas 3% apresentam-se na forma de água superficial nos lagos e rios (ALVES, 1998).

1.3.2 – Escassez de água no mundo

Um dos problemas de escassez de água doce no mundo é sua má distribuição. Grande parte do Oriente médio e África, e partes da América Central e Oeste dos Estados Unidos já se encontram carentes de água. A escassez pode resultar de uma série de fatores, incluindo, fontes limitadas, grandes demandas, uso ineficiente em forma de desperdícios e principalmente, contaminação de fontes já existentes.

No continente Africano o consumo médio é de 10 a 15 dm³ dia⁻¹. Já em Nova York chega-se a gastar 2000 dm³ dia⁻¹.

Segundo a Unicef (Fundo das Nações Unidas para a Infância), menos da metade da população tem acesso a água potável. A irrigação consome 73% da água doce disponível, a indústria 21%, restando apenas 6% para o consumo doméstico (FONSECA, 1999).

Alguns exemplos de desperdício, aumento de demanda e contaminação de fontes (CETESB, 1975):

- O gotejamento de uma torneira chega a um desperdício de 46dm³ por dia. Isto é, mais de um metro cúbico por mês;
- Há 2000 anos, a população mundial correspondia a 3% da população atual, enquanto o volume de água permanece o mesmo;
- 75,6% dos domicílios no Brasil descarregam seus dejetos sem nenhum tipo de tratamento em rios, lagos e no oceano (IBGE, 2000);

Ao contrário do combustível fóssil e do solo, as águas doces são uma fonte renovável. Se forem usadas de forma adequada e cuidadosamente conservadas, o ciclo hidrológico global pode satisfazer as necessidades por água em uma base sustentável.

O Brasil é privilegiado em termos de recursos hídricos, pois detém aproximadamente 20% dos recursos de água doce aproveitável do planeta, ocupando o primeiro lugar mundial. Dispõe de um volume armazenado de 58.000km³ de água subterrânea e 257.790m³ veiculando nas coleções superficiais (DALTRO FILHO, 1998). Mas, apesar disso, faz-se necessário maior empenho no sentido de um aproveitamento mais eficiente, bem como maior atenção no tratamento de resíduos de toda espécie antes de descartá-los no meio ambiente poupando dessa maneira nossa reserva de água potável.

1.3.3 – Água produzida de petróleo

A água produzida de petróleo é o principal resíduo gerado durante a extração na atividade petrolífera. A disposição desse resíduo representa um desafio, tendo em vista o alto volume envolvido, bem como pela sua composição. Geralmente contém alto teor de sal, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos (componentes inorgânicos), como também substâncias orgânicas dissolvidas resultantes de longos períodos geológicos que água e compostos orgânicos mantiveram-se em contato propiciando a solubilidade dessas substâncias e por vezes alguma radioatividade (VEGUERIA *et al.*, 2002). A água produzida tem sua origem basicamente junto com o petróleo e está relacionada com as condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo. Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas tende a reunir as condições necessárias para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes.

O petróleo gerado migra então para rochas permeáveis adjacentes, que trapeadas estruturalmente por rochas impermeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório. Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas mantendo muitas vezes contato com os aquíferos (Figura 4) (FONSECA, 1999).

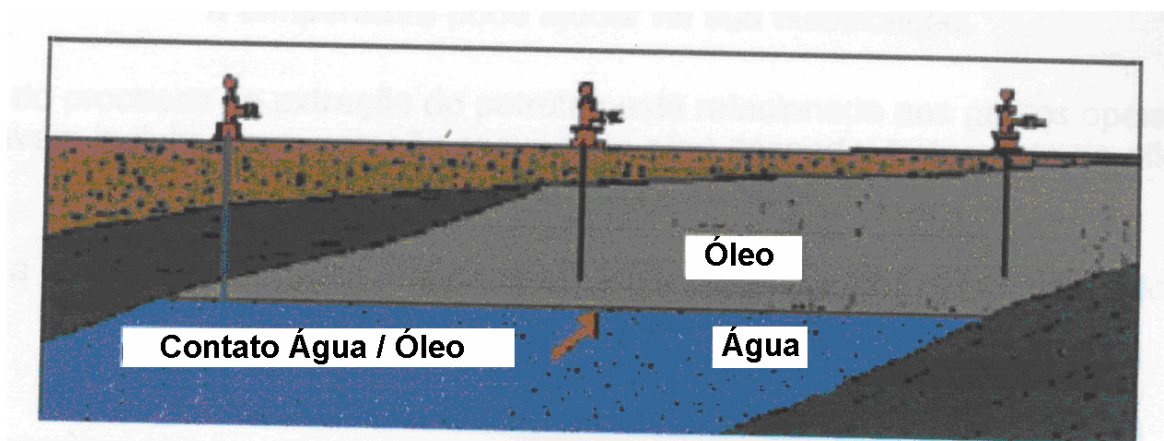


Figura 4 – Reservatório Esquemático de Óleo

A água motivo de nosso estudo pode ser a existente no reservatório de óleo desde a sua formação, a que chamamos Água Conata, ou a sua mistura com a água subterrânea que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada Água de Injeção (ENDEAN e SHELTON, 1991).

Os poços são perfurados com base em estudos da estrutura geológica, de modo que a quantidade de água produzida a princípio seja pequena. Em virtude da produção, pode ocorrer o movimento do contato (O/A) inicialmente existente no reservatório. A água começa a alcançar os poços produtores. Daí, o aumento do percentual de água nos poços produtores a medida que os mesmos tornam-se maduros (Figura 5).

Durante a vida econômica de um campo em produção, o volume de água pode ser maior que dez vezes o volume de hidrocarbonetos produzido. Apesar de o descarte de grandes volumes de água produzida já existir há muito tempo, apenas recentemente foram intensificados os estudos para avaliação dos riscos que poderiam estar sendo gerados para as comunidades aquáticas presentes no corpo receptor (GABARDO *et al.*, 1996).

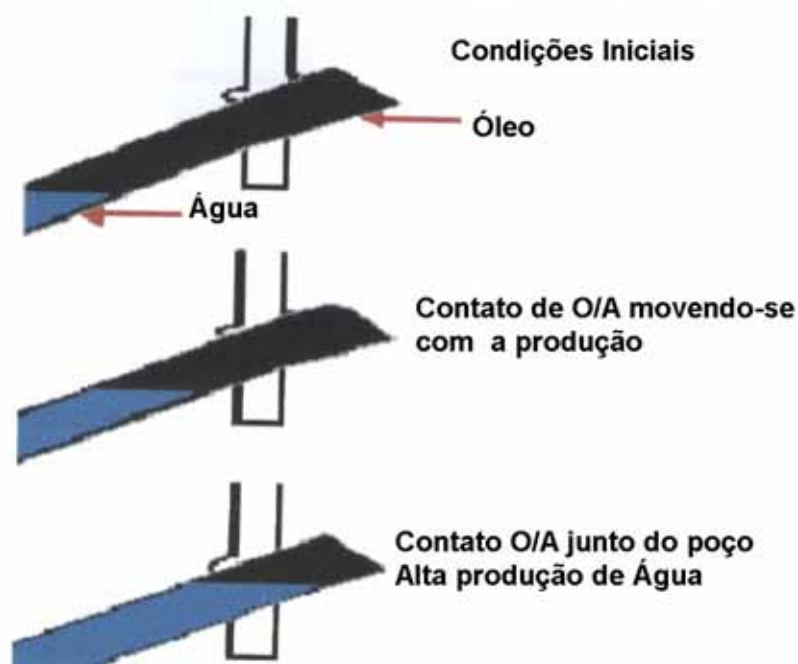


Figura 5 – Movimento do contato óleo/água

O tratamento biológico é um método largamente utilizado no tratamento da água produzida por ser mais econômico, principalmente na remoção de **N**-amoniacal em efluentes com baixa salinidade. Porém quando se trata de altos volumes de efluentes com alta salinidade, como é o caso da amostra em estudo, o mesmo não é tão eficaz, haja vista o problema de aclimação dos microorganismos, bem como o elevado tempo de residência para se conseguir algum resultado.

Além do tratamento biológico, tratamentos químicos também são utilizados para esses resíduos. O método escolhido depende das substâncias contidas no efluente, podendo ser dispersos ou dissolvidos (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000). Os compostos dispersos em água produzida ocorrem a partir dos processos de separação na indústria de petróleo, que muitas vezes não são eficientes na dispersão de emulsões estáveis. Os processos convencionais de tratamento nesses casos são: vasos gravitacionais, os sistemas de filtração em meio granular, a flotação por gás induzido ou dissolvido, a centrifugação e o emprego de hidrociclones. Para o caso de substâncias dissolvidas, os principais métodos de tratamento empregados (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000) são:

Precipitação: metais pesados como cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco, podem ser precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos na faixa de pH entre 8,5 e 9,5. Nestas condições, a concentração de metais ainda em solução, é relativamente baixa, atendendo na maioria dos casos, às exigências da legislação ambiental;

Troca iônica: a troca iônica é uma reação química reversível, onde os íons de uma solução são trocados por outros íons ligados a um leito de resina imobilizado.

No tratamento da água produzida, a remoção de íons de metais pesados pode ser realizada por meio de resina de troca catiônica em leito recheado ou coluna. Como o leito de resina é facilmente obstruído pelo óleo disperso e pelos sólidos suspensos, torna-se necessário um pré- tratamento da água produzida, utilizando-se meios filtrantes que devem ser instalados a jusante do sistema de tratamento.

Dentre esses tratamentos, lagoas de sedimentação e remediação de efluentes, são limitados na degradação de materiais de altas massas moleculares relativas, demandando ainda extenso tempo de degradação (meses e até anos) (BRILLAS *et al.*, 1998). Outro exemplo utilizado no tratamento de efluentes é a adsorção em carbono ativado seguido de extração com solvente para recuperação dos reagentes/produtos. Esse tratamento baseia-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem, contudo destruí-los. Assim como a adsorção, grande parte dos processos de tratamento hoje usados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental. No entanto, tecnologias que caminhem simultaneamente com o desenvolvimento sustentável não são facilmente alcançáveis, principalmente a curto e médio prazo. Uma alternativa bastante promissora nos últimos anos no tratamento de várias matrizes ambientais são os Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Uma opção para disposição da água produzida seria sua reinjeção. Porém quando esse processo é feito sem tratamento, vários problemas são detectados, havendo uma redução com relação à injetividade devido principalmente aos sólidos suspensos e aos resíduos de óleo presentes na água (GARCIA, 1985).

Pode ocorrer também incompatibilidade entre a água que está sendo injetada e a água do aquífero provocando a formação de sais que da mesma forma irá dificultar a injetividade (SKINNER, 1981; FONSECA, 1999).

Dentro deste contexto verifica-se a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam de forma mais eficiente o tratamento da água de produção de extração de petróleo independente da sua disposição final reinjeção ou descarte.

2 - Objetivo

Os resíduos gerados nos diversos processos industriais constituem-se um grave problema no momento de serem descartados no meio ambiente. Diante das normas ambientais cada vez mais exigentes, bem como a conscientização crescente da população em relação à preservação do local em que vivemos, faz-se necessário dessa forma a utilização de métodos cada vez mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente no tratamento desses resíduos. No caso particular da água produzida de petróleo a situação torna-se mais complicada, haja vista a complexidade de sua composição e sua alta salinidade, dificultando um tratamento biológico mais eficaz. Daí, a eletroquímica surge como uma técnica promissora, por ser esta uma técnica limpa e rápida.

O objetivo desse trabalho é testar materiais eletródicos para serem utilizados como cátodos frente aos ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) como material anódico e a construção de um reator que funcione em sistema contínuo no tratamento da água produzida enquadrando-a na legislação em vigor para o descarte.

3 – Experimental

3.1 – Materiais e equipamentos

3.1.1 – Análise *in situ*

Voltamogramas cíclicos dos materiais eletródicos foram registrados para avaliação através de potenciostato/galvanostato EG&G PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A acoplado a um microcomputador PS2 486 da IBM. Para interface microcomputador/potenciostato utilizou-se o programa M270 da EG&G PAR.

3.1.2 - Eletrólises

Na primeira etapa do trabalho foram utilizados uma fonte geradora de corrente POWER SUPPLY EMG 1834 e agitador magnético STIRRER, modelo OP-912/3. Utilizou-se uma cela eletroquímica de compartimento único com volume de 1 dm³, eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl, Cl⁻ (0,1 mol dm⁻³), adaptado num tubo de Luggin, com objetivo de aumentar a proximidade entre os eletrodos de trabalho e de referência, diminuindo a resistência ôhmica da solução. Foi utilizada como eletrodo de trabalho uma placa com área geométrica (4x4 cm) construída a partir de telas de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) comerciais de uso industrial, adquirida da De Nora com composição em mol: 34 % de óxido de rutênio (RuO₂) e 66 % de óxido de titânio (TiO₂), representado por Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂. Como cátodos foram utilizados placas com mesma área geométrica e mesmo materiais que os ânodos.

Na segunda etapa do trabalho onde utilizou-se reator eletroquímico, foi utilizada uma fonte geradora de corrente modelo MCE 1399 de 30 V e 50 A e uma bomba dosadora peristáltica MILAN.

3.1.3 – Análise DQO (Demanda Química de Oxigênio)

No processo de digestão das amostras com as soluções catalisadoras e digestiva foi utilizado um Termo-reator Aqua Litic AL32 e para as leituras de DQO foi utilizado um colorímetro PCcompact[®] Aqua Litic[®].

3.1.4 - Análise TOG (Teor de óleos e graxas)

Foi utilizado para análise de TOG o analisador de óleo e graxa em água por infravermelho modelo Infracal[®] TOG/TPH.

3.2 – Reagentes e soluções

3.2.1- Amostras

As amostras estudadas foram coletadas na saída do vaso trifásico de tratamento termoquímico TO75 da estação coletora de Pilar (PETROBRÁS UNSEAL/ATP-AL), conforme mostra a Figura 6. As amostras foram utilizadas *in natura*, ou seja, sem adição de novos reagentes, apenas com diluição quando necessário.

Efetivaram-se as eletrólises no tempo máximo de 24 horas após a coleta com o intuito de minimizar o efeito da instabilidade da amostra.

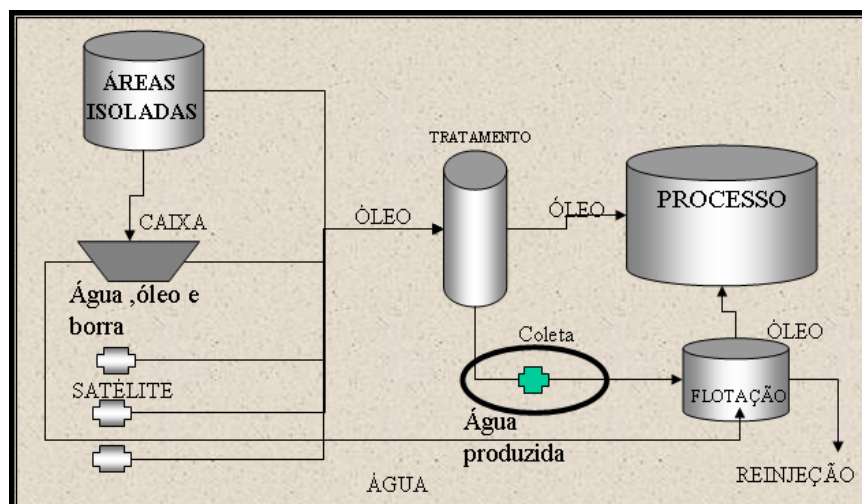


Figura 6 – Fluxograma do processamento de petróleo em Estação coletora da Petrobrás UN-SEAL

3.2.2 - Análises de DQO e TOG

Para análise de DQO foram utilizadas as seguintes soluções:

Solução digestiva

- Para composição da solução digestiva foram utilizados sulfato de mercúrio (II), HgSO_4 , Vetec, P.A., dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Merck, P.A., e ácido sulfúrico, H_2SO_4 , Vetec, P.A. A solução foi preparada através da pesagem de 3,337 g de HgSO_4 , seguida da adição de $16,7 \text{ cm}^3$ de H_2SO_4 concentrado, pesagem de 1,021 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e adição lenta de água destilada (gota a gota), mantendo a solução em banho-maria a temperatura ambiente (25°C), até completar o volume de 100 cm^3 . A solução

foi então submetida a banho em ultra-som por 15 minutos para obtenção de uma dissolução completa. As concentrações finais de cada componente foram, em mol dm⁻³: HgSO₄ = 0,112; K₂Cr₂O₇ = 0,035; H₂SO₄ = 3,04.

Solução catalisadora

- Esta solução é composta de sulfato de prata, Ag₂SO₄, e de ácido sulfúrico, H₂SO₄, ambos Vetec, P.A. A solução foi preparada a partir da pesagem de 0,902 g de Ag₂SO₄ e adição de H₂SO₄ concentrado completando o volume a 100 cm³. Submeteu-se a solução a banho em ultra-som até dissolução completa. A concentração final de Ag₂SO₄ foi de 0,289 mol.dm⁻³.

Para análise de TOG foi utilizada o seguinte reagente:

N-hexano

- Foi utilizado o N-hexano como reagente conforme metodologia para extração dos óleos e graxas.

3.3 – Procedimento experimental para os estudos em bancada

3.3.1 – Construção de eletrodos

3.3.1.1 - Eletrodo de Trabalho

Os eletrodos de trabalho foram construídos a partir de telas de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE) comerciais de uso industrial com composição em mol: 34 % de óxido de rutênio (RuO_2) e 66 % de óxido de titânio (TiO_2), cuja representação é $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Os eletrodos foram cortados a partir de telas expandidas de ADE com 0,5 mm de espessura, adquiridas da De Nora do Brasil, em formato retangular com área geométrica de 16 cm^2 (4x4 cm). Deve-se observar que a área geométrica inclui os espaços vazios, não sendo, portanto a área geométrica real, mas, aproximada. Eletrodos com telas expandidas são utilizados na indústria cloro-soda com o objetivo de promover maior difusão dos gases gerados em suas superfícies. Isso diminui a resistência ôhmica. Após o corte, os eletrodos foram mergulhados em álcool isopropílico para remoção de qualquer matéria orgânica que pudesse estar presente em sua superfície. Em seguida as placas foram enxaguadas exaustivamente com água destilada. Após secagem, foi efetuada a soldagem em fios de cobre com 20 cm de comprimento, com pasta coloidal de prata, para garantir o contato elétrico. O ponto de solda foi coberto com cola de silicone para proteger essa área de uma possível infiltração durante as eletrólises. E finalmente, foi efetuada uma cobertura com cola epóxi, para fixação da placa de eletrodo ao fio de cobre. Eletrodo pronto para ser utilizado é mostrado na Figura 7.



Figura 7 – ADE – Montagem final.

3.3.1.2 - Eletrodo auxiliar

Inicialmente utilizou-se ADE comercial como material eletródico tanto para o ânodo como para o cátodo. Portanto, a preparação do eletrodo auxiliar seguiu a mesma metodologia de preparação dos eletrodos de trabalho.

Para o estudo de novos materiais para cátodo, foram testados aço 316 (Níquel 14%, Molibdênio 3%, Cromo 18%, Ferro 62%, Manganês 2%, Carbono 0,08% e Silício 1%) e grafite. No caso do aço foram cortadas placas retangulares com área geométrica de 16 cm² (4x4 cm) como mostra a Figura 8, e a partir daí, foi seguido o mesmo procedimento efetuado para os eletrodos de trabalho.



Figura 8 – Aço inoxidável 316 – Montagem final

Nos cátodos de grafite, utilizaram-se dois bastões com aproximadamente 30 cm de comprimento e 1,2 cm de diâmetro como mostra a Figura 9. Os eletrodos cátodo/ânodo/cátodo foram montados mantendo entre eles uma distância aproximada de 0,5 cm.



Figura 9 – Grafite – Montagem final

3.3.1.3 - Eletrodo de Referência

Como eletrodo de referência foi utilizado o sistema Ag/AgCl, Cl⁻ (0,1 mol dm⁻³), adaptado num tubo de luggin, com objetivo de aumentar a proximidade entre o eletrodo de trabalho e o de referência, a fim de diminuir a resistência ôhmica da solução. Tubos de vidro de aproximadamente 18 cm de comprimento, 6,0 mm de diâmetro externo e 1 mm de espessura, teflon termo-retrátil (comprimento em torno de 3 cm) e disco de vycor[®] foram usados na confecção dos eletrodos (Figura 10).

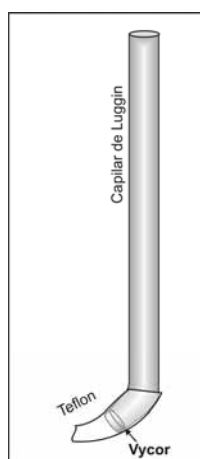


Figura 10 – Eletrodo de Referência – Montagem final

Todas as peças foram previamente lavadas com água destilada e desengorduradas com acetona. Após secagem a temperatura ambiente, a peça de teflon foi acoplada ao tubo de vidro, inserindo em seguida o disco de vycor[®] no teflon até ficar em contato com o tubo. Em seguida o conjunto foi levado a estufa, previamente aquecida a 150 °C, por 15 minutos para retração do teflon e fixação. Por fim, o excesso de teflon foi cortado rente à superfície do vycor[®].

Solução de AgCl e NaCl, Cl⁻ (0,1 mol dm⁻³) foi adicionada ao capilar de Luggin. Todos foram imersos na mesma solução por no mínimo 72 horas antes de sua utilização, para garantir a hidratação do vycor[®].

3.3.2 - Montagem da Cella Eletroquímica

Nos estudos voltamétricos foram utilizadas celas de compartimento único, com os eletrodos montados de maneira tal, que a distância entre eles se mantivesse em torno de 0,5 cm. O eletrodo de referência foi disposto entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar para acompanhamento do potencial do ânodo. Colocou-se também um termômetro para acompanhamento da temperatura.

3.3.3 – Eletrólises

As eletrólises da primeira etapa do trabalho foram efetuadas a corrente constante e conduzidas por 10 horas para cada variação de parâmetro. O primeiro parâmetro estudado foi o percentual de diluição da água produzida. Mantendo-se a corrente constante 100 mA cm⁻², variou-se a diluição de água produzida em 25, 50 e 100% em volume de água produzida em água deionizada num total de 700 cm³. Durante a eletrólise foram coletadas alíquotas de 2,0 cm³ de amostras nos tempos 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 h para análise de DQO. Foram

retiradas também alíquotas de 50,0 cm³ antes e após a eletrólise para análise do teor de óleos e graxas. Durante a eletrólise foram monitorados o potencial da cela, o potencial do eletrodo de trabalho, bem como a temperatura e o pH da solução.

Em seguida, utilizando-se a amostra *in natura*, ou seja, sem diluição, adequando-se à Norma Petrobrás, que não permite a diluição de efluentes para descarte, variou-se a densidade de corrente aplicada. Nesse caso, foram aplicadas densidades de corrente de 25, 50 e 100 mA cm⁻². Foi seguida a mesma metodologia empregada para o estudo da influência da diluição para coleta de amostras e monitoramento dos eletrodos e solução. Neste estudo utilizaram-se inicialmente cátodos de ADE, e em seguida testou-se cátodos de aço 316 e também a grafite. A metodologia de coleta de amostra foi a mesma dos estudos anteriores.

3.4 - Procedimento experimental para os estudos do reator.

3.4.1 - Construção do reator

Baseado nos resultados obtidos nos estudos em bancada, decidiu-se desenvolver um reator eletroquímico em fluxo contínuo apresentado na Figura 11. O reator foi construído a partir de um tubo de acrílico com 7,0 cm de diâmetro interno e comprimento de 50,0 cm.

Reatores já foram utilizados anteriormente para o tratamento de efluentes contendo substâncias orgânicas (GERNJAK *et al.*, 2004), com resultados satisfatórios. Para o caso de efluentes oleosos (BENITO, 2002), o efluente após tratado encontrava-se em condições de ser descarregado em esgotos ou serem submetidos a tratamentos convencionais.

No tratamento de água produzida de petróleo, reatores eletroquímicos em sistema contínuo foram estudados, tendo como material anódico o ADE para remoção principalmente de **N**-amoniacal (QUEIRÓZ, 1996). Neste estudo, apesar resultados promissores, o pesquisador se deparou com dois problemas: 1) baixo tempo de vida útil dos ADE devido a deposição de material oleoso na superfície dos ânodos; 2) Eletrólise não foi concluída, devido à incrustação catódica de hidróxidos e carbonatos.

No trabalho em questão, a deposição oleosa na superfície dos ânodos foi evitada realizando a alimentação no topo do reator, possibilitando a passagem da solução por uma região de flotante, onde os gases gerados nos eletrodos posicionados na base do reator possibilitassem a remoção da maior parte do material oleoso particulado concentrando no topo do reator.

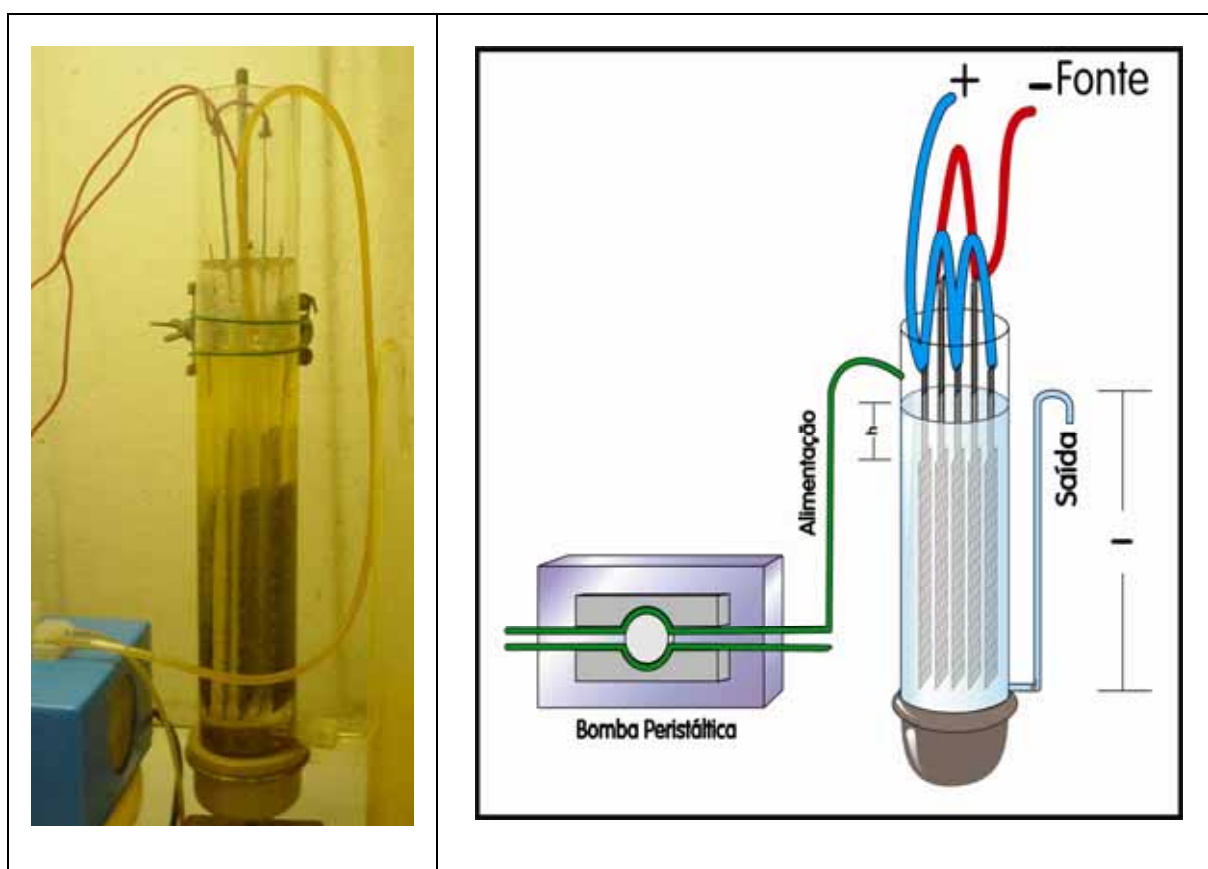


Figura 11 – Reator eletroquímico de fluxo contínuo (fluxograma e detalhe). $d_i=7\text{cm}$; $Alt=53,0\text{cm}$; $l_1=36\text{cm}$; $l_2=46\text{cm}$; $h_1=6\text{cm}$; $h_2=10\text{cm}$.

No caso da deposição catódica, várias metodologias foram estudadas visando evitar a incrustação. Os resultados serão discutidos posteriormente.

No reator foram utilizados como ânodos, placas de ADE, sendo uma placa central com área geométrica de 6 x 17 cm e duas placas com áreas geométricas de 5 x 17 cm. Como cátodos foram utilizadas duas placas de aço inoxidável 316 com dimensões 6 x 21 cm. Para o contato elétrico soldou-se aos eletrodos placas de mesmo material, com a finalidade de evitar-se a formação de pilhas, sendo placas de titânio para os ânodos e placas de aço 316 para os cátodos. Os eletrodos foram dispostos paralelamente de forma alternados (cátodo/ânodo/cátodo), separados por uma distância de aproximadamente 1,0 cm. Foram considerados os valores de 6cm e 10 cm para a coluna flotante (distância entre o nível máximo da solução e os eletrodos).

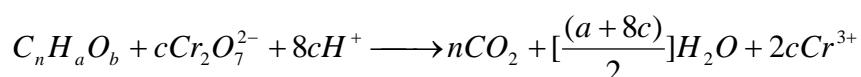
3.4.2 - Operação do reator

Com o reator trabalhou-se numa vazão contínua de aproximadamente $800 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, com um volume operacional de 1300 cm^3 , com tempos de 150 minutos cada eletrólise. Foram coletadas amostras em alíquotas de $2,0 \text{ cm}^3$ nos tempos: 0, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos a partir do início da eletrólise, para análise de DQO. Foram coletadas também alíquotas de $50,0 \text{ cm}^3$ no início e ao final de cada corrida para análise do teor de óleos e graxas. Durante o experimento, monitorou-se o potencial da cela, temperatura e o pH da solução. Neste estudo trabalhou-se sempre com a amostra de água produzida *in natura*, e variou-se a densidade de corrente aplicada em 5, 10 e 20 mA cm^{-2} .

3.5 – Metodologia de Análises

3.5.1 - Análise da DQO

Essa análise mede a quantidade de matéria orgânica presente em águas residuárias e águas naturais de maneira indireta através da determinação da quantidade de oxigênio necessário para oxidar essa matéria orgânica, utilizando-se um composto fortemente oxidante, no nosso caso o dicromato de potássio em meio ácido. O método utilizado no trabalho, considerou o valor de 1500 ppm como o máximo aceitável. A reação ocorre de acordo com a seguinte equação:



Onde $c = \frac{2}{3}n + \frac{a}{6} - \frac{b}{3}$

Cabe aqui ressaltar que há várias substâncias inorgânicas que também são oxidados pelo dicromato, sendo também computado na análise de DQO. Como a amostra estudada é bastante complexa, a análise de DQO das amostras indica a concentração de compostos oxidáveis (orgânicos e inorgânicos) e não apenas a matéria orgânica.

Tendo em vista a alta concentração de cloretos das amostras *in natura*, podendo chegar a 5000 mg dm⁻³ (QUEIROZ, 1996), houve necessidade de diluir as amostras visando diminuir a influência dos interferentes. Segundo Medeiros (2002) o cloreto é o interferente mais comum, quando ocorre em valores acima de 2000 mg dm⁻³. Para essa análise, partiu-se das alíquotas de 2,0 cm³ de amostras coletadas durante as eletrólises e diluiu-se para 25 cm³. Após a diluição, separou-se 2,0 cm³ da amostra diluída, acrescentaram-se 1,5 cm³ de solução digestiva e mais 3,5 cm³ de solução catalisadora. Em seguida, levaram-se as amostras para aquecimento a uma temperatura de 150 °C, durante duas horas, com agitações a cada 30 minutos. Ao final desse tempo, as amostras foram equalizadas com a

temperatura ambiente, e daí, efetuou-se a leitura da DQO em colorímetro PCcompact® Aqua Litic, com resultados diretos em ppm.

3.5.2 - Análise de TOG

Na análise de TOG, o óleo e graxa são extraídos da água através de solvente apropriado. Os hidrocarbonetos extraídos absorvem energia infravermelha a um comprimento de onda específico e a quantidade de energia absorvida é proporcional à concentração de óleo/graxa no solvente. O analisador pode ser diretamente calibrado para ler na unidade que for desejada. Devemos, no entanto sempre controlar e conhecer a razão de solvente para a amostra utilizada na extração e fazer a devida compensação.

Para efetuar-se a análise, coletou-se inicialmente uma alíquota de 50 cm³ da amostra. À alíquota de 50 cm³ da amostra, adicionou-se 10 cm³ de **n**-hexano para extração do óleo. A seguir agitou-se a mistura e deixou-se em repouso, até que se formassem duas fases visualmente distintas. Uma fase é composta basicamente de água e a outra, a fase mais leve, de **n**-hexano e óleo.

Após a separação das fases, retirou-se uma alíquota de 50 µL da fase do **N**-hexano e óleo, e distribuiu-se sobre a lente do aparelho da maneira mais homogênea possível e efetuou-se a leitura do TOG. A mesma é expressa em mg.dm⁻³.

4 – Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização da amostra

As amostras de água produzida, utilizadas em nosso estudo, foram caracterizadas através de análises efetuadas no laboratório da Qualitex usando-se os métodos apropriados para cada finalidade. O resultado da análise encontra-se ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1– Composição média da água produzida

Impurezas	Concentração normal (mg dm ⁻³)*
Óleos e graxas	85
Sólidos Suspensos	278,4
DQO	2067,5
N-amoniacal	100
Sulfetos	33,3
Fenóis	1,8
Cloretos	47653
Bário	Não determinado
Ferro	0,56
Sólidos dissolvidos totais	79

*pH=7,0

Analisando-se a Resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (Tabela 2) pode-se observar que comparando a composição da água produzida com o seu possível efluente de descarte, águas salinas, conforme Tabela 2, que existem vários compostos acima da concentração permitida para descarte. No caso de reinjeção nos poços, os limites estabelecidos pela própria PETROBRAS são, em alguns casos, mais rígidos que os estabelecido pelo CONAMA. Portanto independente do seu destino final é necessário o tratamento e adequação deste resíduo.

Tabela 2 – Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de Março de 2005

PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS (VALOR MÁXIMO) mg dm ⁻³	
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo total	0,5
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0 ¹
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01 ¹
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0
PARÂMETROS ORGÂNICOS (VALOR MÁXIMO) mg dm ⁻³	
Clorofórmio	1,0
Dicloroetano	1,0
Fenóis totais(substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5
Tetracloroeto de Carbono	1,0
Tricloroetano	1,0

4.2 – Avaliação dos eletrodos

A estabilidade dos ADE utilizados nos estudos foi monitorada através de voltamograma cíclico registrados em H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³ na ausência do efluente antes e após a eletrólise. O comportamento voltamétrico representativo observado é apresentado na Figura 12. O voltamograma obtido é característico dos eletrodos contendo RuO₂ onde se observa uma banda entre 0,2 a 0,5V devido a transferência eletrônica da dupla Ru(III)/Ru(IV) e um suave ombro entre 0,8 a 1,0V devido a formação de óxidos superiores de rutênio Ru(IV)/Ru(VI) (BURKE e HEALY, 1981; SILVA *et al.*, 2001). A estabilidade do ADE foi observada pela manutenção da intensidade da carga voltamétrica, parâmetro representativo da área eletroquimicamente ativa.

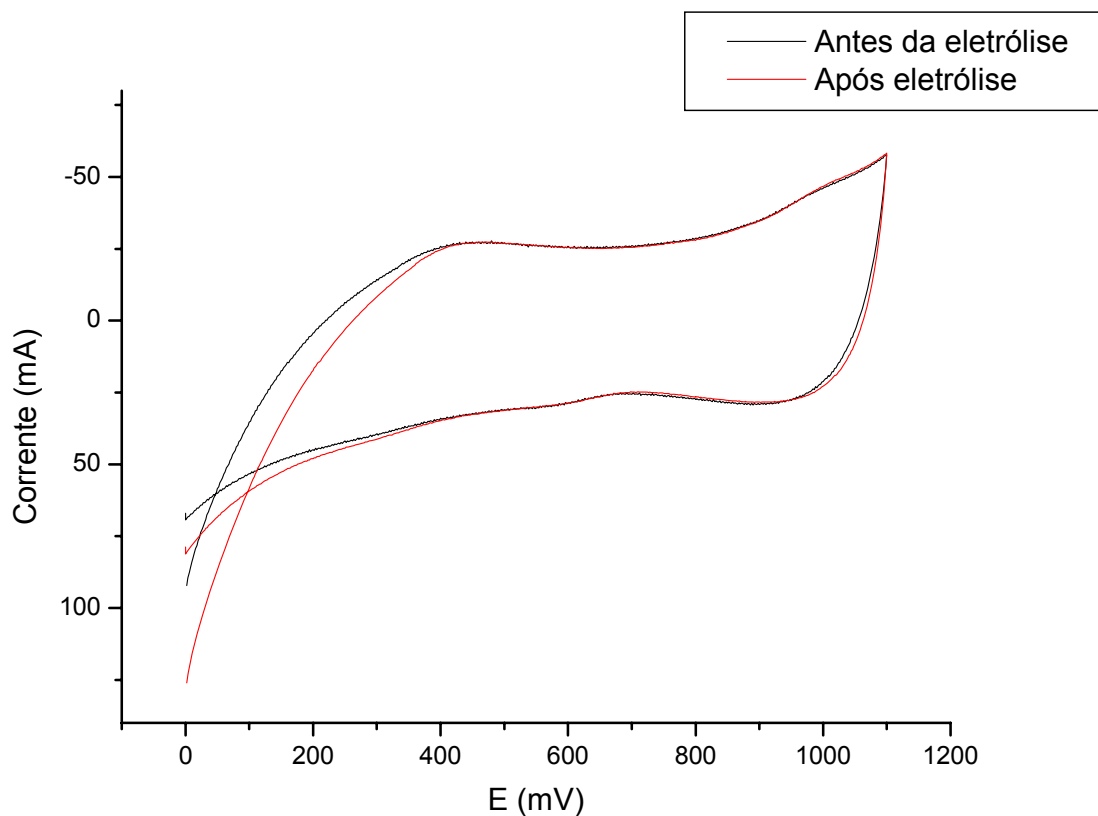


Figura 12 - Voltamogramas representativos dos ADE comerciais em H_2SO_4 $0,5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$

Outro parâmetro importante que pode ser monitorado através dos estudos voltamétricos é a de adsorção. A ausência de picos ou bandas adicionais após o eletrodo ter sido submetido a 10hs de eletrólise em um efluente contendo uma composição complexa, descarta a possibilidade de deposição ou adsorção irreversível sobre os eletrodos.

4.3 – Eletrólise em escala de bancada.

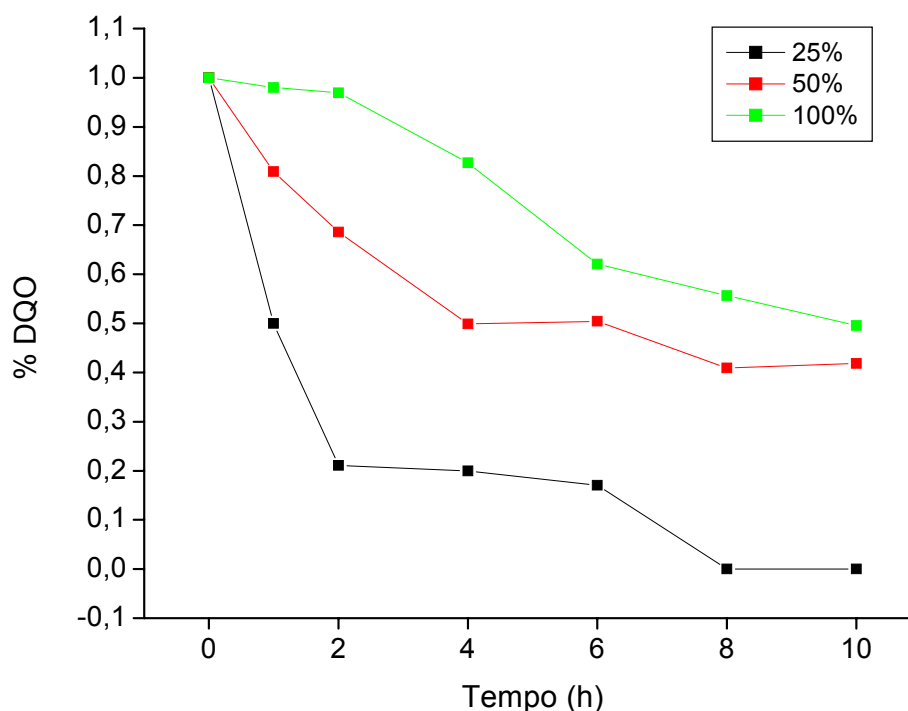
4.3.1- Estudo em função da diluição da amostra

Estudo em função da diluição da água produzida foi realizado aplicando-se a densidade de 100 mA cm^{-2} variando-se os percentuais de diluição em 25, 50 e 100% (volume de amostra em água destilada). A redução da demanda química de oxigênio durante as eletrólises é apresentada na Tabela 3 e representada na Figura 13.

Tabela 3 – Concentração de DQO em função do tempo de eletrólise dos estudos em função da diluição da amostra.

Tempo (h)	Diluição da amostra		
	25 %	50%	100%
0	270	325	722
1	37	263	707
2	57	223	700
4	54	162	597
6	46	164	448
8	**	133	402
10	**	136	358

** valores abaixo do limite de detecção



**Figura 13 – Redução da DQO* em função do tempo de eletrólise em diferentes diluições de solução. Eletrodo Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂. T=25°C. Área 16cm².
*[% redução da DQO = (DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) x 100]**

A concentração da solução influencia significativamente na eficiência do processo de oxidação. Como pode se observar na Figura 13, o aumento da concentração diminui acentuadamente a eficiência. Este comportamento é normal nos processos de oxidação, uma vez que o aumento da concentração exige maior energia (carga de corrente, mA cm⁻² h⁻¹) para a oxidação/degradação do material.

Neste estudo a diminuição da concentração da solução tem um segundo efeito: a redução da condutividade da solução. A redução da condutividade reflete diretamente no potencial aplicado ao processo (Tabela 4). Na eletrolise da solução concentrada (sem diluição) o potencial aplicado foi aproximadamente 1,0V a menor que nas outras concentrações representando uma redução no custo operacional do tratamento do efluente.

Tabela 4 - Potencial entre o cátodo ânodo (Volts)

Tempo (h)	Diluição da amostra		
	25 %	50%	100%
0	6,1	6,0	4,7
1	6,4	6,3	5,3
2	6,4	6,1	5,2
4	----	6,1	5,2
6	6,0	6,1	5,2
8	5,9	6,0	5,2
10	6,0	6,1	5,2

Durante a eletrólise observou-se a deposição de um material branco sobre o cátodo, sendo a quantidade de material depositado proporcional a concentração da amostra. Esta camada de deposição já foi observada por Queiroz (1996) em estudos eletroquímicos no tratamento do mesmo efluente. Este material foi caracterizado como hidróxidos e carbonatos de sais presentes na solução (QUEIRÓZ, 1996).

O pH da solução que inicialmente foi de 6,2 aumentou ligeiramente após duas horas e depois se manteve constante em 6,8 até o fim da eletrólise. Nas eletrólises em que a camada de depósito foi significativa, observou-se a diminuição do pH da solução em função de que o material depositado no cátodo diminui a liberação da hidroxila aumentando a concentração de ácido clorídrico, gerado no ânodo.

A temperatura da solução se manteve constante durante toda a eletrólise ao redor de $33 \pm 1^\circ\text{C}$ para todas as concentrações estudadas.

Apesar dos resultados indicarem maior eficiência do processo em menor diluição de amostras na solução, devido às leis ambientais não permitirem a

diluição do efluente, decidiu-se continuar os estudos utilizando a amostra *in natura*, ou seja, sem diluição ou adição de novos reagentes.

4.3.2 - Estudo em função da densidade de corrente

Utilizando-se a amostra *in natura*, atendendo à determinação dos órgãos ambientais para a não diluição dos efluentes a fim de descarte no meio ambiente, avaliou-se a influência da densidade de corrente na eficiência do processo de oxidação. Neste estudo foram aplicadas as correntes de 25, 50 e 100 mA cm⁻² e os resultados das análises da DQO são apresentados na Figura 14, a partir dos dados da Tabela 5.

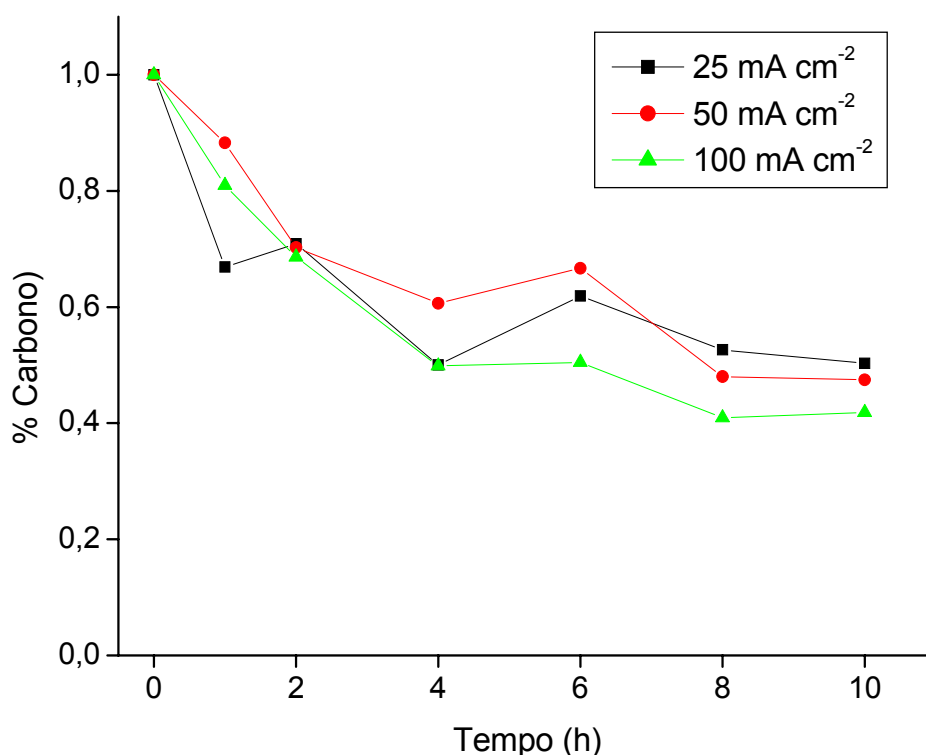


Figura 14 - Redução da DQO* em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente. Eletrodo Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂. T=25°C. Área 16cm².

*[% redução da DQO = (DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) x 100]

Tabela 5 - Relação da quantidade de carbono reduzido em função da densidade de corrente.

Tempo (h)	Densidade de Corrente		
	25 mA cm ⁻²	50 mA cm ⁻²	100 mA cm ⁻²
0	302	333	722
1	202	294	707
2	214	234	700
4	151	202	597
6	187	222	448
8	249	160	402
10	152	158	358

A Figura 14 mostra a redução da DQO em função do tempo de eletrólise para todas as densidades de corrente aplicadas, no entanto observou-se que a velocidade de redução não é proporcional a densidade de corrente. Nas eletrólises observou-se a redução de 41, 47 e 50% da DQO para as densidades de 25, 50 e 100 mA cm⁻² respectivamente após 10h de eletrólise. O aumento não linear da eficiência com a densidade de corrente indica que o processo é controlado por difusão.

Analisando-se relação DQO reduzido (em ppm) / carga aplicada (A s⁻¹) (Tabela 6), obtiveram-se as relações 0,208; 0,122; 0,0656 ppm/ A s⁻¹ para as densidades de 25, 50 e 100 mA cm⁻² respectivamente. Ou seja, verifica-se a diminuição da eficiência de degradação com o aumento da corrente aplicada.

A redução da eficiência com o aumento da densidade de corrente indica que parte da corrente aplicada está sendo dissipada ou consumida por reações paralelas. De fato, nas condições experimentais utilizadas têm-se as reações de

desprendimento de oxigênio ou cloro simultânea a reação de oxidação. Neste estudo a reação de desprendimento de gás é uma etapa importante para o tratamento, pois o gás eletrogerado arrasta o óleo e material particulado para a superfície da solução (eletroflotação). Em particular, a reação de desprendimento de cloro ainda contribui para o processo de degradação através de espécies intermediárias geradas bastante reativas, que atuam como agente oxidante auxiliando o processo de degradação.

Portanto, a redução da demanda química de oxigênio pode ser associada a três fatores: 1) oxidação direta dos compostos através da espécie RuO_x ; 2) oxidação indireta através das espécies OH^\bullet , $\text{OH}^\bullet_{\text{ads}}$, ClO^- ; 3) remoção do material particulado ou em suspensão através da eletroflotação.

Tabela 6 - Relação de carga aplicada e quantidade de carbono reduzido em função da densidade de corrente após 10h de eletrólise.

Densidade de corrente (mA cm⁻²)	Concentração inicial (ppm)	DQO reduzido (ppm)	Carga aplicada (A s⁻¹)	DQO reduzido/ Carga Aplicada
25	302	150	720	0,208
50	333	175	1440	0,122
100	325	189	2880	0,0656

Durante todas as eletrólises foi observada a deposição de uma camada de material esbranquiçado sobre os cátodos, sendo que em determinadas condições a espessura da camada foi tão significativa que não permitiu a conclusão de algumas eletrólises (Figura 15). Esta camada também foi observada por Queiroz (1996) em estudos eletroquímicos no tratamento da água produzida e foi apontado como fator limitante para aplicação desta tecnologia no tratamento

deste efluente em escala industrial. Ficando como desafio determinar condições experimentais que evite a formação deste material.

Esta deposição, apesar de indesejável, leva à redução da salinidade da solução e possivelmente à deposição concomitante de metais pesados presentes na amostra. Dependendo do efluente e do processo, este fator pode ser utilizado com sucesso para estes fins.

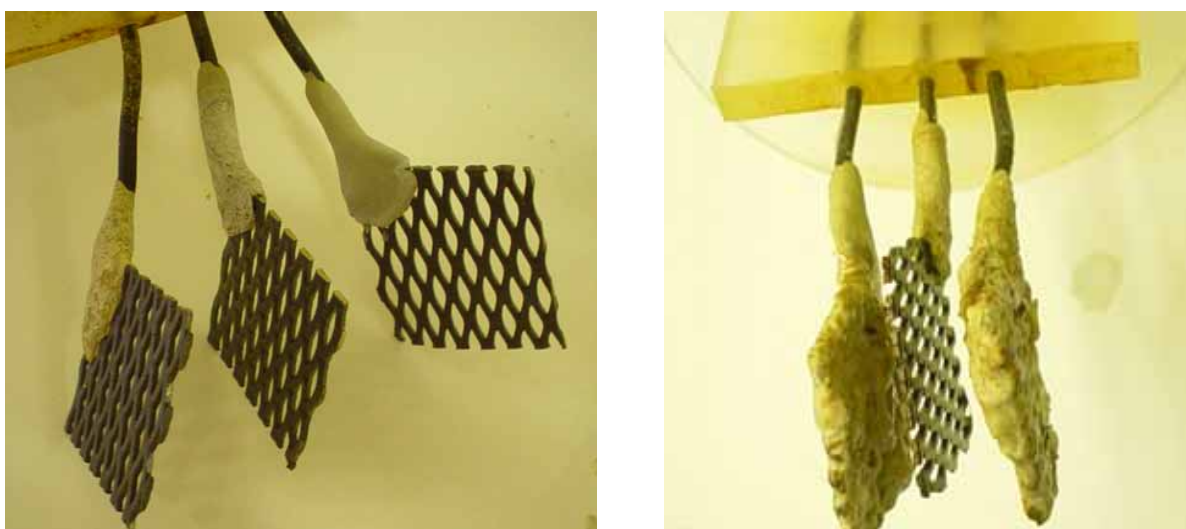


Figura 15 – Eletrodo antes da eletrólise (sem incrustação) e após eletrólise (com material depositado).

Dois métodos de limpeza foram testados para a remoção do material incrustado: Inversão de potencial e dissolução em meio ácido.

Procedeu-se a inversão da polaridade do potencial utilizando-se uma solução aquosa de NaCl $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e aplicando-se ao cátodo uma corrente de $+1,0 \text{ A}$. A remoção da incrustação foi completa após alguns minutos de aplicação da corrente. O material incrustado ficou depositado no fundo da célula no final da eletrólise.

A dissolução da camada em meio ácido procedeu-se através da imersão do eletrodo em uma solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Após poucos segundos se observou a remoção completa da camada incrustada sobre o cátodo.

A imersão em ácido clorídrico foi mais eficiente, no entanto em processo contínuo, este método exigiria paradas temporárias para manutenção e limpeza da célula. A inversão de potencial, apesar de menos eficiente, poderia ser realizada durante o processo sem parada para manutenção da célula, no entanto tal procedimento poderá comprometer a camada de óxido. Teste de estabilidade dos eletrodos frente à inversão de potencial deve ser realizados.

4.3.3- Estudo de novos materiais catódicos

A deposição catódica ocorre devido à alta concentração de hidroxila na superfície do eletrodo decorrente da reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). Uma possibilidade de eliminar, ou pelo menos reduzir a incrustação, é utilizar materiais catódicos menos catalíticos para a RDH.

Nesta etapa deste trabalho decidiu-se estudar a influência da composição eletródica no tratamento eletroquímico da água produzida bem como a redução da formação de depósito catódico. Na avaliação dos materiais foi levando em consideração: o custo, eficiência do processo de degradação, e a redução da depósito catódico. Os materiais escolhidos para este estudo foram a grafite e do aço 316.

Eletrólises foram realizadas aplicando-se uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} a uma amostra *in natura*. Os resultados das análises de DQO são apresentados na Figura 16.

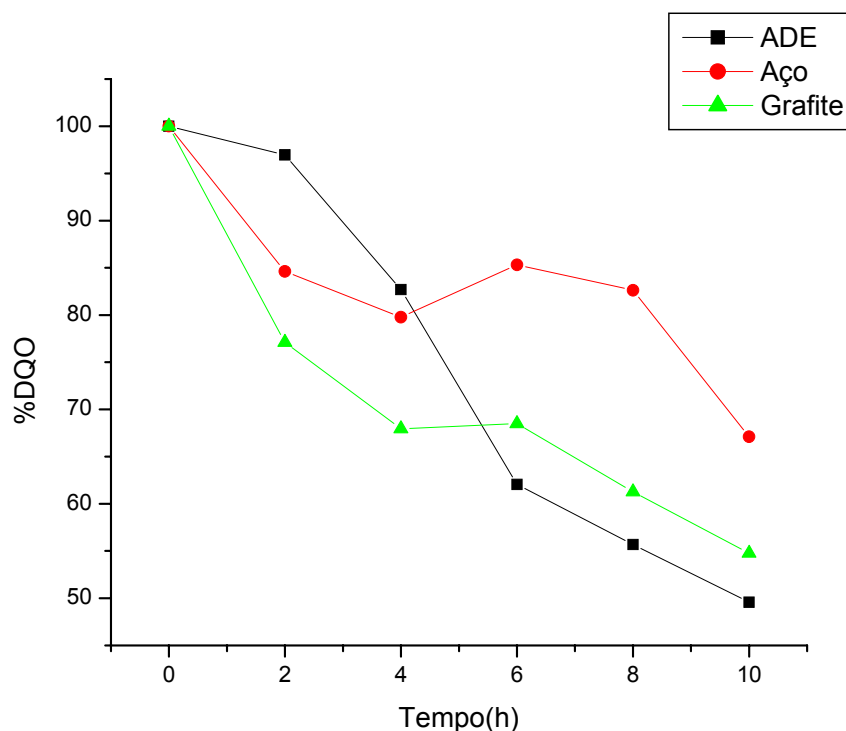


Figura 16 - Redução da DQO em função do tempo para diferentes materiais catódicos. Eletrodo Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂. T=25°C. Área 16cm².

*[% redução da DQO = (DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) x 100]

Na Figura 16 verifica-se maior eficiência do processo eletroquímico quando utilizado ADE como material catódico. A maior eficiência do ADE foi associada a atividade eletrocatalítica deste material para a reação de desprendimento de hidrogênio que contribui na remoção de materiais em suspensão da solução através da eletroflotação, no entanto esta propriedade catalítica favorece a deposição e incrustação catódica.

Comparando-se os cátodos grafite e aço, nas análises de TOG observou-se a mesma eficiência para ambos os materiais catódicos (grafite redução de 93% e Aço 94%) (Tabela 7), já na redução da DQO observou-se maior eficiência quando utilizado cátodo de grafite. A grafite, embora mais eficiente, desgastou-se durante a eletrólise contaminando a solução, não sendo, portanto indicada a sua utilização como material catódico.

Tabela 7 – Resultado do TOG

Tempo (h)	Aço 316 (mg dm ⁻³)	Grafite (mg dm ⁻³)
0	39,5	39,5
10	2,3	2,9

Durante a eletrólise, foram monitorados o potencial anódico e o pH da solução (Tabela 8). Para ambos os materiais catódicos (ADE e aço) foram observados o aumento do potencial anódico nas duas primeiras horas de eletrólise mantendo-se constante ao redor de 5,2 V. Neste estudo esperava-se maior potencial na eletrólise ADE X ADE devido a resistência ôhmica gerada pela maior incrustação, no entanto este efeito é possivelmente compensado pela propriedade eletrocatalítica do ADE.

Tabela 8 – Parâmetros monitorados durante a eletrólise

Tempo (h)	ADE X AÇO		ADE X ADE	
	pH	Potencial(V)	pH	Potencial(V)
0	5,51	5,0	5,42	4,7
2	0,98	5,3	1,53	5,3
4	7,00	5,3	4,11	5,2
6	6,79	5,4	6,67	5,2
8	6,65	5,4	6,69	5,2
10	6,47	5,4	6,61	5,2

Em ambas as eletrólises observou-se a queda acentuada do pH nas primeiras duas horas, seguido do aumento do pH até aproximadamente 6,62 onde se manteve constante até o final da eletrólise.

Embora o processo utilizando ADE como cátodo tenha apresentado maior eficiência na redução da DQO, apresentou também maior deposição catódica. Sendo este o fator limitante para aplicação da tecnologia eletroquímica em larga escala, decidiu-se continuar os estudos utilizando aço como material catódico. Além de menor incrustação, o aço é mais barato, reduzindo o custo da planta operacional.

4.4 Eletrólise em reator de fluxo contínuo

4.4.1 – Estudo da Densidade de Corrente:

Neste estudo foi mantida uma vazão constante em torno de $800 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ e variou-se a densidade de corrente em 5, 10 e 20 mA cm^{-2} . Alíquotas de solução foram coletadas durante as eletrólises e foram feitas análises de DQO e TOG. Os resultados das análises estão apresentados na Figura 17 e Tabela 9

Tabela 9 – Resultado de TOG em função da densidade de corrente

T(min)	5 mA cm⁻²	10 mA cm⁻²	20 mA cm⁻²
0	22	18,5	13,5
150	6	8	7

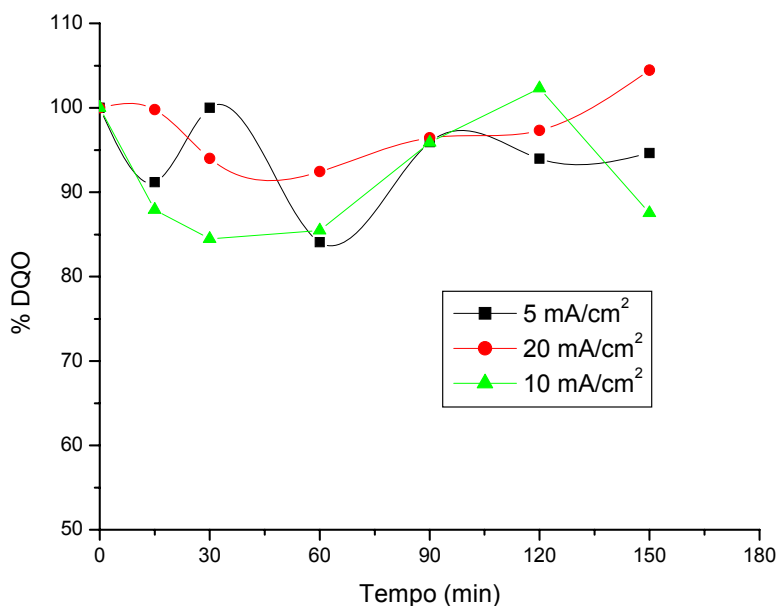


Figura 17 - Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente. Eletrodo Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂. *[% redução da DQO = (DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) x 100]

Os resultados apresentados na Figura 17 apresentaram grandes oscilações e uma redução muito pequena nos valores de DQO. Já os dados de TOG apresentaram uma redução significativa e atingiram valores muito próximos (ao redor de 7 mg dm⁻³) após a eletrólise para todas as densidades de corrente aplicadas.

O resultado da DQO, de acordo com a Figura 17 apresentou grande oscilação nos valores, possivelmente devido ao arraste de material particulado no regime de fluxo contínuo. Não se verificou redução significativa desta durante a eletrólise, indicando que as condições utilizadas não foram eficientes para o tratamento da água produzida. Novos estudos deverão ser realizados diminuindo a vazão do efluente e aumentando a densidade de corrente visando a otimização do processo.

Na Tabela 10 é apresentado o pH da solução em função das densidades de corrente aplicada. Analisando-se os dados desta Tabela verifica-se que nas densidades de 5 e 10 mA cm⁻² o pH diminui gradativamente nos primeiros 90 minutos e a partir de então, o pH manteve-se constante ao redor de 3,3. Já em

20 mA cm⁻² a redução do pH foi menor e se manteve constante após 90 minutos ao redor de pH 5,0.

Tabela 10 – Variação do pH em função do tempo para várias densidade de corrente

Tempo	5 mA cm ⁻²	10 mA cm ⁻²	20 mA cm ⁻²
0	6,2	5,2	7,7
15	2,2	2,1	2,1
30	2,3	1,5	3,3
60	1,8	1,2	3,6
90	3,1	3,7	4,7
120	3,2	3,4	5,9
150	3,3	3,2	5,2

Em função da maior acidez da solução esperava-se menor deposição catódica em baixa densidade de corrente. No entanto, a menor incrustação foi observada aplicando-se 20 mA cm⁻². Este comportamento pode ser associado à maior quantidade de hidrogênio gerado no cátodo, desobstruindo (removendo) gradativamente o material depositado.

4.4.2 – Estudo em Densidade de Corrente Maiores:

Devido a baixa eficiência para a redução da DQO do estudo anterior decidiu-se aumentar a carga aplicada com o intuito de melhorar a eficiência do processo mantendo mesma vazão de vazão de 800 cm³ h⁻¹.

Os resultados desse novo estudo estão representados em forma de gráfico através da Figura 18, a partir dos dados da Tabela 11.

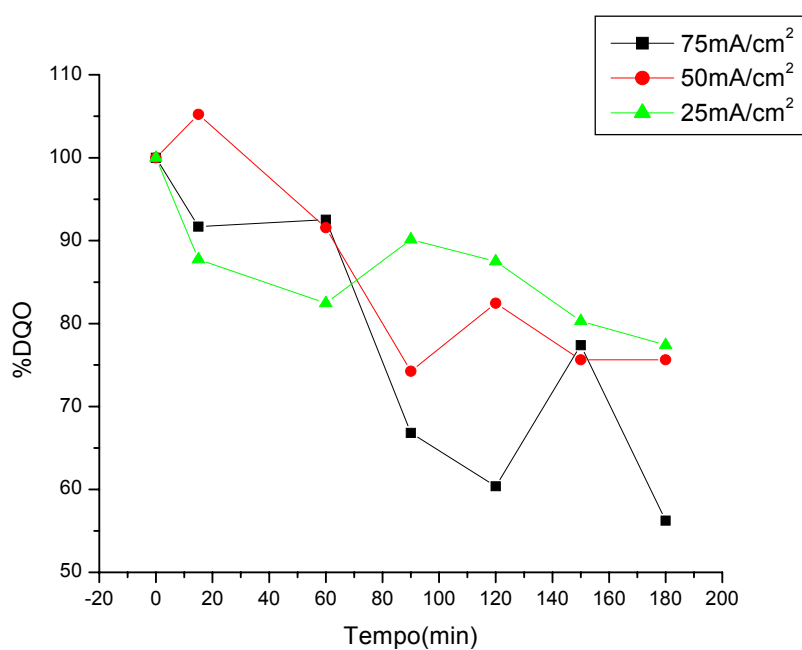


Figura 18 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente. Eletrodo Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂. *[% redução da DQO = (DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) x 100]

Tabela 11 - Variação da DQO em função da densidade de corrente

Tempo	25 mA cm ⁻²	50 mA cm ⁻²	75 mA cm ⁻²
0	416	439	482
15	365	462	442
60	343	402	446
90	375	326	322
120	364	362	291
150	334	332	373
180	322	332	271

Podemos observar a partir dos valores apresentados na Tabela 11 e mostrados através de gráfico (Figura 18), um decaimento nos valores de DQO com o aumento da carga aplicada para o mesmo tempo de residência que o estudo anterior. Nessa condição experimental chegou-se a atingir a redução de 44% da DQO após 180 minutos de eletrólise aplicando-se a corrente de 75 mA cm⁻².

Foi observado também que quando atingido o tempo de residência, os valores da DQO mantêm-se em um patamar com valores próximos até o tempo final da eletrólise, confirmando a teoria do estado estacionário do reator em sistema contínuo, fato esse já comprovado em trabalhos anteriores (QUEIRÓZ-1996).

Também nesse caso ocorreu deposição de material esbranquiçado sobre os cátodos, identificado principalmente como íons cálcio e magnésio (QUEIRÓZ-1996). Ao final dos testes adotou-se como melhor densidade de corrente o valor de 50 mA cm⁻², já que nesta densidade de corrente obteve-se uma boa redução da DQO e a incrustação sobre os cátodos foi bem menor que a densidade de 75 mA cm⁻².

4.4.3 – Estudo da Vazão e da coluna flotante:

A partir dos resultados do estudo da densidade de corrente, decidiu-se melhorar a eficiência do reator através do aumento da altura da coluna de flotação de 6 cm para 10 cm, haja visto que com essa medida o contato entre as bolhas geradas e as partículas em suspensão será mais efetiva, influenciando principalmente no valor final do TOG. Para isso foi realizada nova eletrólise adotando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm⁻² e com coluna flotante de 10 cm. Os resultados são apresentados na Figura 19.

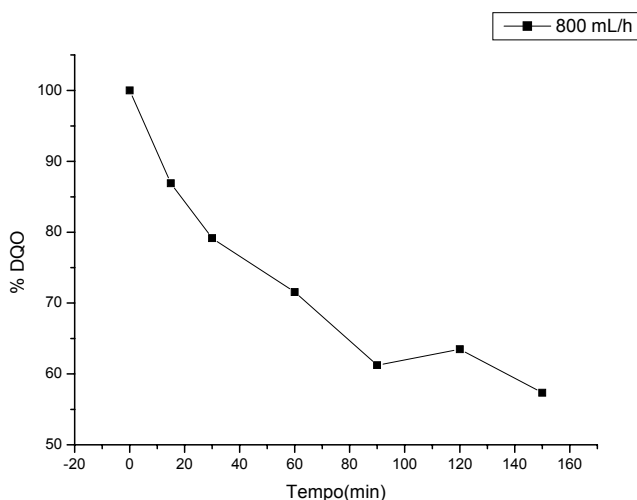


Figura 19 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator Eletrodo. $Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O_2$. *[% redução da DQO = $(DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) \times 100$]

Comparando-se os dados da Figuras 18 a 50 mA cm^{-2} (6 cm de coluna flotante) e da Figura 19 (10 cm de coluna flotante) notou-se que a mudança da altura de flotação aumentou significativamente a eficiência do processo. Com 6 cm de coluna flotante obteve-se a redução de 25% da DQO (Figura 18), já com 10 cm de coluna flotante a redução foi de 43% (Figura 19).

Adotando-se a densidade de 50 mA cm^{-2} e a altura de flotação de 10 cm, tentou-se otimizar as condições experimentais variando-se a vazão. Eletrólises foram realizadas utilizando-se uma vazão de 200 e $1200 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$. Os valores de TOG e DQO são apresentados nas Figuras 20 e 21 e nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Resultado de TOG em função da vazão ($Q= 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Tempo (min)	TOG($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
0	10,3
600	0,79

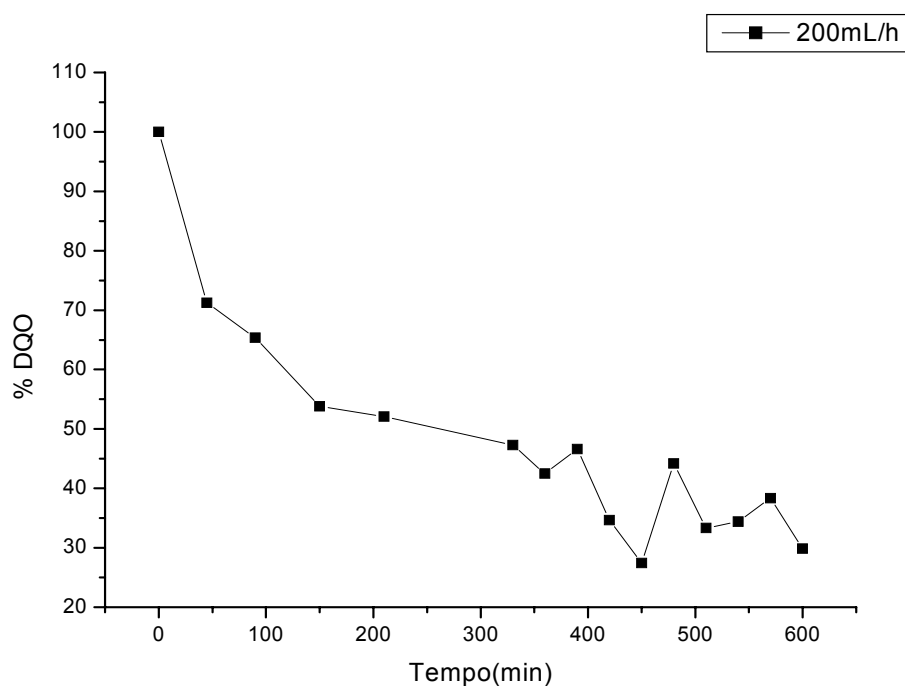


Figura 20 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator Eletrodo. $Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O_2$. *[% redução da DQO = $(DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) \times 100$]

Tabela 13 - Resultado de TOG em função da vazão ($Q=1200 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

Tempo (min)	TOG (mg dm^{-3})
0	7,9
180	2,4

Os resultados mostram que a vazão influencia significativamente na eficiência do tratamento do efluente. O aumento da vazão, e conseqüentemente a diminuição do tempo de residência, diminui consideravelmente a eficiência do processo. Na vazão de $200 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ observou-se a redução de aproximadamente 70% da DQO e 90% do TOG após 10 horas de eletrólise.

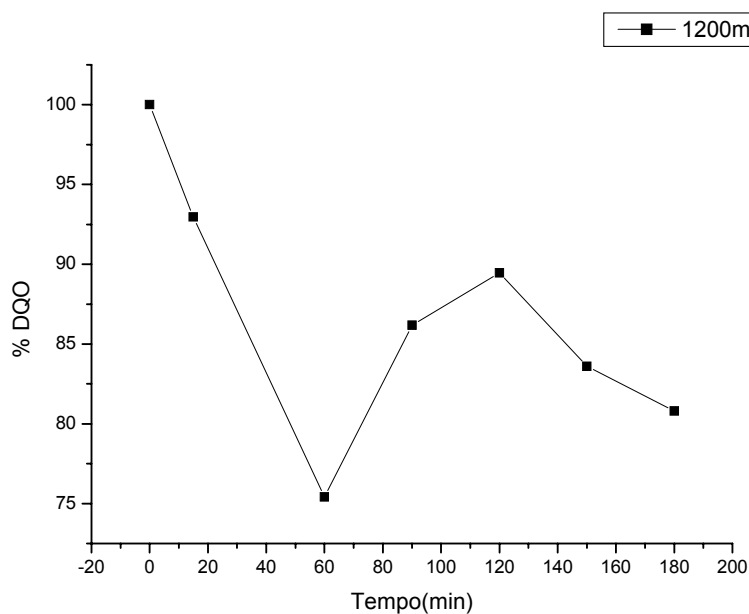


Figura 21 – Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator. Eletrodo $Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O_2$. *[% redução da DQO = $(DQO_{t=x}/DQO_{T=0}) \times 100$]

Se compararmos as vazões de 200 e 800 $cm^3 h^{-1}$ no mesmo tempo de eletrólise (150 minutos) observa-se a mesma eficiência na redução da DQO: em 200 $cm^3 h^{-1}$ a redução foi 45% e em 800 $cm^3 h^{-1}$ a redução foi de aproximadamente 43%. Este resultado indica que em 800 $cm^3 h^{-1}$ já se atingiu o equilíbrio entre o tempo de residência da solução e a velocidade do processo de oxidação/degradação.

5 – Conclusões

O estudo confirmou ser exeqüível o processo eletroquímico no tratamento de efluentes da indústria de petróleo. De acordo com os resultados obtidos, pudemos observar a possibilidade de melhorar a eficiência do processo através de um controle mais apurado dos parâmetros eletroquímicos (densidade de corrente) e materiais eletródicos. A eficiência do tratamento da água produzida foi associada a três fatores: a) oxidação direta do resíduo orgânico sobre o eletrodo; b) remoção do material particulado pelos gases eletrogerados (efetroflotação); c) oxidação indireta através de espécies intermediárias reativas. A incrustação catódica, embora indesejável neste processo, demonstra que a tecnologia eletroquímica também pode ser aplicada na remoção de metais e redução da salinidade do efluente através da eletrodeposição.

No caso do reator, pôde ser notado que, o controle da vazão e da densidade de corrente, bem como da altura coluna flotante influenciam na eficiência do tratamento do efluente além de minimizar a incrustação sobre os cátodos. Nas condições otimizadas de: vazão $800 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, corrente de $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e coluna flotante de 10 cm obteve-se a redução considerável da DQO e do TOG, comprovando a possibilidade da aplicação da tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo.

Pretende-se a partir desses estudos, otimizar o reator para funcionamento em sistema contínuo e, daí, implantar uma planta piloto na área industrial da empresa de petróleo.

6 – Referências Bibliográficas

ALVES, J. P. H. Apostila da Disciplina Química Ambiental do Curso de especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental. Aracaju/Se, 1998.

ALVES, P.D.P.; SPAGNO, L. M.; TREMILLIOSI, G.; ANDRADE, A.R. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15** (2004) 626.

AVELINE, C. C. a Vida secreta da Natureza. Brasília. Editora FEEU, 129p.1999.

BARD, A. J.; FAULKER, L. R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications. New York, John Willey & Sons Inc., 1980. 718p.

BENITO, J. M.; RÍOS, G.; ORTEA, E.; FERNÁNDEZ, E.; CAMBIELLA, A.; PAZOS, C.; COCA, J. Design and construction of a modular pilot plant for the treatment of oil-containing wastewaters. *Desalination*, v. 147; pp. 5-10, 2002.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v. 25, nº3; pp. 477-482, 2002.

BESSA, E.; SANT'ANA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29; pp. 125-134, 2001.

BRILLAS, E.; SAUDELA, R.; CASADO, J. Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation processes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, nº3; pp. 759-765, 1998.

BURKE, L.D.; HEALY, J.F. The importance of reactive surface groups with regard to the electrocatalytic behaviour of oxide (Especially RuO₂) anodes *J. Electroanal. Chem.* v.124 pp. 327-332, 1981.

CHANG, H.; JOHNSON, D. C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions ultrathin films of lead oxide on solid electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, v. 137, nº10; pp. 3108-3113, 1990.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 38; pp. 11-41, 2004.

COMNINELLIS, C.; BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim Phys.*, v. 93; pp. 673-679, 1996.

COMNINELLIS, CH; NERINI, A., *J. Appl. Electrochem.*, 25, 23 1995.

DALTRO FILHO, J. Apostila da Disciplina Sistema de Abastecimento de Água do Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental. Aracaju/Se, 1998.

ENDEAN, H. J.; SHELTON, R. D. Problemas iniciados por el agua en los operaciones de produccion. Houston, Texas: Champion Technologies, 114p, 1991.

FERREIRA, L. C.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C.L.P. S. Oxidação eletroquímica de tolueno: um modelo mecanístico para eletrodegradação de derivados de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 1., Natal, 2001. Livro de resumos. Natal, Sociedade Brasileira de Química, 2001, Ref. QA/QUI-053, p.308.

FONSECA, R. M. R. A Importância do Aproveitamento da Água Resultante da Produção de Petróleo. Aracaju. 1999. 94p. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Ciências Exatas. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de Sergipe.

FORTI, J. C.; MANZO-ROBLEDO, A.; KOKOHB, K.B.; ANDRADE, A.R.; ALONSO-VANTE, N. Electrooxidation of acetaldehyde on platinum-modified Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes, *Electroch. Acta*, **51**, pp. 2800-2808, 2006.

FÓTI, D. G.; COMNINELLIS, CH.; PERRET, A. and HAENNI, W.; *Electroc. and Solid State Letters*, **2**, 228, 1999.

FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. **Current topics in Electrochemistry**, **5**, 71, 1997

GABARDO, I. T.; CARVALHO, F.; TRISTÃO, M. L. *et al.* Caracterização de efluentes do segmento de exploração e produção da PETROBRÁS. Rio de Janeiro. CT 169/96, CENPES / DIQUIM, Dez / 1996.

GAO, P.; CHEN, X.; SHEN, F.; CHEN, G.; Removal of chromium(IV) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, v. 43; pp. 117-123, 2005.

GARCIA, R. L. P. Reinjeção de água produzida (Experiência Internacional). Rio de Janeiro: Petrobrás. Cenpes. DIPLOT/SETRAF, 1985

GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, J. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 36; pp. 33-39, 2004.

GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; BAUER, R. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy*, v. xxx; pp. xxx-xxx, 2004.

HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. *Separations Technology*, v. 6; pp. 9-17, 1996.

IBGE Pesquisa nacional de saneamento básico 2000 disponível in: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf>, acessado em 27/08/2006

JARDIM, W. F.; GUIMARÃES, J. R.; DURAN, N.; LEITE, J. V. I Encontro sobre aplicações ambientais de processos oxidativos avançados – Livros de Resumo. Águas de São Pedro,, R. Vieira Gráfica & Editora Ltda, 2001.

KHELIFA, A.; MOULAY, S.; NACEUR, A. W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique. *Desalination*, v. 181; pp. 27-33, 2005.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-Radical invention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environ. Sci.a Technology*. v. 34, pp. 2162-2168, 2000.

KONG, S.; WATTS, R. J.; CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. *Chemosphere*, v. 37, nº 8, pp. 1473-1482,1998.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA,P.; MORAES,S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, nº1; pp. 78-82, 2002.

LU, J.; WANG. X.; SHAN, B.; LI, X.; WANG, W. Analysis of chemcial compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. *Chemosphere*, v. xxx; pp. xxx-xxx, 2005.

MEDEIROS, M. A. C. Química Sanitária e Laboratório de Saneamento – Apostila de Laboratório, CESET/UNICAMP, 2002.

MILLER, C. M.; VALENTINE, R. L.; ROEHL, M. E.; ALVAREZ, P. J. J. Chemical and microbiological assessment of pendimethalin-contaminated soil after treatment with Fenton's reagent. *Water Research*, v. 30, nº 11, pp. 2579-2586, 1996.

MOSTEFA, N. M.; TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. *Desalination*, v. 161, nº; pp. 115-121, 2004.

MOUSTY, C.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.; REID, V. Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. *Electrochimica Acta*, v. 45; pp. 451-456, 1999.

NADTOCHENKO, V. KIWI, J. Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark. *Environ. Sci. Technol*, v. 32, pp. 3282-3285, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e a sua aplicação ambiental. *Química Nova*, v. 21, nº1; pp. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro. v. 43, nº 2, pp. 129-136. 2000.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v. 28, nº1; pp. 130-136, 2005.

PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. B98; pp. 201-210, 2003.

POON, C. P. C. Electroflotation for groundwater decontamination. *Journal of Hazardous Materials*, v. 55; pp. 159-170, 1997.

QUEIROZ, M. S. – Aplicação do Processo Eletrolítico ao tratamento de efluentes da Indústria do Petróleo, Relatório Interno DITER/SEBIO, Rio de Janeiro; PETROBRÁS/CENPES/DITER/SEBIO, 1996.

RAJESHMAR, K.; IBANEZ, J. G. AND SWAIN, G.M. *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 1077.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, v. 15; pp. 139-155, 2002.

SANTOS, M. R. G. – Eletroquímica: uma alternativa no tratamento de efluentes da indústria do petróleo, usando Ânodos Dimensionalmente Estáveis. – Maceió, 2002, p. 69. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química – Centro de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Federal de Alagoas.

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, v. xxx ; pp. xxx-xxx, 2006.

SARACCO, G.; SOLARINO, L.; AIGOTTI, R.; SPECCHIA, V.; MAJA, M.; Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. *Electrochimica Acta*, v. 46; pp. 373-380, 2000.

SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; FARIA, L.A. Oxygen evolution at $\text{RuO}_2(x)+\text{Co}_3\text{O}_4(1-x)$ electrodes from acid solution. *Electrochimica Acta*, v. 46; pp. 1369-1375, 2001.

SKINNER, D. R. Introduction to petroleum production. Houston, Texas: Gulf, v. 3, 1981-1982.

STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E. M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water Research*, v. 0; pp. 1-6, 2001.

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behavior. *Journal of*

Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry v. 29, nº 2, p. 1-2. 1971.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, v. 45; pp. 2377-2385, 2000.

VEGUERIA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the "Bacia de Campos" oil-field offshore platforms, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 62; pp. 29-38, 2002.

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A foundation for the risk-based treatment of gasoline-contaminated soils using modified Fenton's reactions. *Journal of Hazardous Materials*, v. B76; pp. 73-89, 2000.

ZANTA, C. L. P. S. Eletrocatalise Heterogênea: O Uso de Ânodos Dimensionalmente Estáveis na Oxidação de Olefinas. Ribeirão Preto. 2000. 174p. Tese (doutorado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

ZANTA, C.L.P.S.; P.A. MICHAUD, A.R. ANDRADE, J.F.C. BOODTS, CH. COMNINELLIS, *J. Appl. Electroch.*, **33** (2003) 1211.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, nº3; pp. 319-325, 1998.