

ECOTOXICIDADE DA ÁGUA PRODUZIDA EM *LACTUCA SATIVA* TRATADA POR OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

Letícia Bezerra do Amaral¹, Jéssica Pires Barreto, Viviane de Oliveira Campos, Danyelle Medeiros de Araújo, Carlos Alberto Martínez-Huitle

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada, Instituto de Química - leticiaabdo@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo referente ao tratamento da água produzida por meio de processos de oxidação eletroquímica em sistema de batelada utilizando o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) submetido a densidades de correntes de 15 mA cm^{-2} e 60 mA cm^{-2} . Logo após esses tratamentos, as eficiências foram estimadas por meio da análise de decaimento da demanda química de oxigênio (DQO), mostrando os melhores resultados no tratamento quando a amostra é submetida a 60 mA cm^{-2} . Além disso, a toxicidade do efluente tratado eletroquimicamente foi avaliada por meio do cultivo da *Lactuca sativa*.

Oxidação eletroquímica, *Lactuca sativa*, toxidade.

1. INTRODUÇÃO

O principal resíduo nos processos de extração e tratamento do petróleo é a água produzida (AP), a qual pode ser oriunda das formações subterrâneas ou do processo de extração. Este efluente é caracterizado por possuir metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ag, Ni, Zn), microrganismos, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos e compostos orgânicos, sendo os mais comuns o benzeno, tolueno, xilenos, fenol, compostos aromáticos halogenados, clorofórmio e tricloroetileno [ROCHA, 2012, apud Ahmadun, 2009]. Em decorrência da sua grande contaminação, a AP pode contribuir em sérios problemas nas

etapas de produção, transporte e refino [THOMAS, 2001], bem como gerar impactos ambientais resultantes da sua alta toxicidade e elevada quantidade de constituintes, fazendo necessário um tratamento deste efluente.

A água produzida pode ser encontrada em solução ou como emulsão estável no petróleo bruto, o qual é submetido a uma série de processos para separação e tratamento do gás, óleo e água. O primeiro processo é a dessalgação, o qual separa as frações mencionadas pela ação da gravidade. Após este processo, a fração de óleo passa por uma separação para retirada das partículas de água ainda restantes, onde ocorrem os processos químicos e eletrostáticos. As frações de água

resultantes da dessalgação e dos processos anteriores são submetidas a um tratamento específico com processos clássicos como hidrociclones e floculadores [THOMAS, 2001], com a finalidade de adequar a AP as especificações de acordo com o seu destino (descarte, reuso ou injeção).

Os processos clássicos apresentam bons resultados, porém necessitam de uma grande área para o tratamento e de um longo período de tempo quando comparados às tecnologias eletroquímicas, nas quais possui uma maior versatilidade, compatibilidade ambiental e potencial de rentabilidade, atraindo bastantes pesquisas desde os anos 70 com os estudos de conversão/destruição/eliminação da matéria orgânica [MARTÍNEZ-HUITLE, 2006], o que resultou em tecnologias eletroquímicas avançadas. Dentre elas estão eletroredução, eletroflotação, eletrocoagulação, oxidação eletroquímica, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton e fotoeletrocatalise [SANTOS, 2014].

No caso da oxidação eletroquímica, este é um processo que promove a mineralização/conversão da matéria orgânica por meio da oxidação, transformando-os em dióxido de carbono, água ou substâncias menos tóxicas quando convertidas [OLIVEIRA, 2012]. Esse processo pode ser dividido em oxidação direta e indireta. A oxidação direta é um processo que ocorre diretamente no ânodo, a baixos potenciais, a partir da geração de oxigênio

ativo quimicamente ou fisicamente adsorvido na superfície do eletrodo. Já a oxidação indireta ocorre por meio de espécies oxidantes produzidas no eletrodo e que reagem com os compostos orgânicos. Ambos os processos dependem de três parâmetros, (1) geração de radicais hidroxilas fisicamente ou quimicamente adsorvidos, (2) natureza do material anódico e (3) processo de competição com a evolução de oxigênio, podendo conferir diferentes resultados de degradação de acordo com as condições submetidas [MARTÍNEZ-HUITLE, 2006].

Nesse trabalho, foram realizados estudos do tratamento da AP com o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Este material vem sendo bastante utilizado devido as suas vantagens como uma ampla janela de potencial, utilização de baixas densidades de correntes e produção de espécies oxidantes [ALFARO, 2006]. Neste sentido, o objetivo é avaliar o tratamento da AP por meio da oxidação eletroquímica em duas densidades de corrente e posteriormente analisar os resultados obtidos, assim como a toxicidade do efluente tratado, por meio da demanda química de oxigênio (DQO) e do cultivo da *Lectuca Sativa*, respectivamente.

2. METODOLOGIA

2.1. Oxidação eletroquímica

As oxidações dos compostos orgânicos dissolvidos na AP foram numa célula eletroquímica em batelada. O ânodo e o cátodo utilizados foram de DDB e titânio, respectivamente (Figura 1), com área geométrica de 18 cm². As densidades de corrente (15 e 60 mA cm⁻²) foram aplicadas por uma fonte de alimentação MINIPA MPL-3305 a temperatura ambiente. As coletas foram realizadas a cada 5 min durante 30 min e após esse intervalo elas foram realizadas a cada 30 min até decorridos 180 min de experimento.

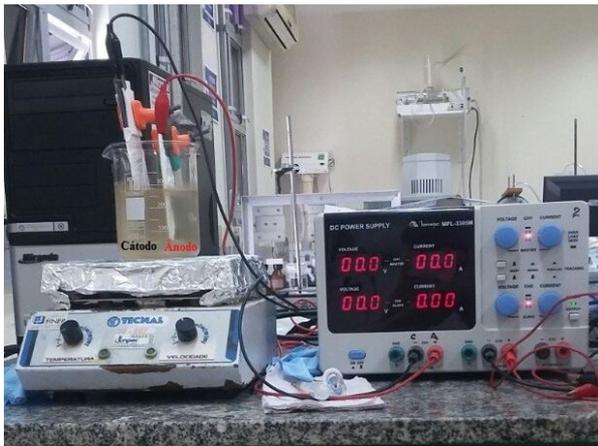


Figura 1: Sistema em batelada utilizado, usando cátodo de Ti e como ânodo, o DDB.

2.2. Demanda química de oxigênio

A análise de DQO foi obtida a partir da adição de 2 ml da amostra em tubos contendo um reagente precisamente pré-doseado (ácido sulfúrico, sulfato de mercúrio (II) e dicromato de potássio). A mistura foi agitada

e aquecida a 150 °C em termo-reator modelo HI 839800 da marca HANNA instruments® por 2h. Depois de aquecida as amostras foram resfriadas naturalmente até atingir a temperatura ambiente e em seguida realizadas as leituras em um fotômetro multi-parâmetros modelo HI 83099 da mesma marca. O intervalo de medida utilizado foi de 0 – 1500 mg/L.

2.3. Germinação

A germinação foi realizada a partir do cultivo de *lactuca sativa* em amostras de água produzida, água destilada e água tratada eletroquimicamente com DDB nas densidades de corrente de 15 e 60 mA cm⁻². O experimento foi realizado em duplicata, no qual 4 ml da amostra foi saturado em uma placa Petri contendo papel filtro e em seguida 20 sementes foram adicionadas de forma equidistante. As placas foram cobertas em sacos plásticos e levadas a incubadora por um período de 120 h (5 dias) a uma temperatura de 22 ± 2 °C. Decorrido esse intervalo, as placas foram retiradas e o comprimento de cada caule foi medido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Demanda química de oxigênio

O estudo da DQO é bastante importante, uma vez que ele é um indicador

de matéria orgânica presente na amostra. A Figura 2 apresenta a DQO em função do tempo, e é possível observar o seu decaimento com as densidades de corrente de corrente de 15 e 60 mA cm⁻² quando submetidas ao tratamento eletroquímico.

Na Figura 2 observa-se também que a densidade de corrente é um fator bastante determinante no processo de degradação da matéria orgânica presente na AP porque a densidade de 15 mA cm⁻² não apresentou um decaimento tão eficiente quando comparado com a densidade de 60 mA cm⁻², que obteve 100% de remoção da matéria orgânica com 80 minutos de tratamento. Isto indica que o aumento da densidade de corrente favorece a geração de uma maior quantidade de radicais hidroxilas, que é um forte oxidante, na superfície do eletrodo, justificando a rápida e significativa eliminação de poluentes dissolvidos no efluente.

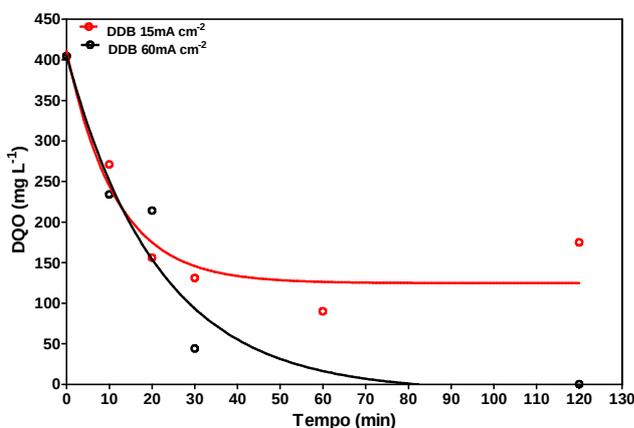


Figura 2: Gráfico de decaimento de DQO em função do tempo usando DDB.

3.2. Estudos toxicológicos

Um dos aspectos determinantes para os estudos toxicológicos é o fator de germinação da semente, o qual pode ser observado a partir de uma relação entre o número de sementes cultivadas e o número de sementes germinadas.

Na Figura 3 tem-se o fator de germinação referente à água destilada, a qual foi utilizada como referencial, a água produzida antes de ser submetida aos tratamentos e a água produzida logo após os tratamentos eletroquímicos com as densidades de corrente de 15 e 60 mA cm⁻².

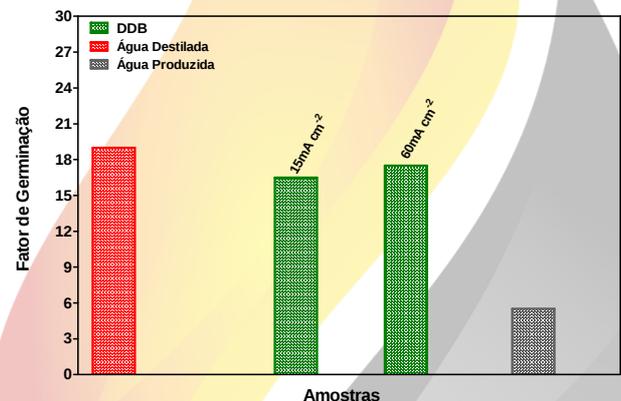


Figura 3: Gráfico de Densidade de corrente vs Fator de germinação.

De acordo com o gráfico da Figura 3, pode-se observar que houve um grande aumento no desenvolvimento das sementes na água produzida após tratamento, uma vez que antes do tratamento a água produzida obteve um fator de germinação 5 e após o tratamento

obteve um fator de 16 e 17 para as densidades de 15 e 60 mA cm⁻², respectivamente. Este resultado foi bastante satisfatório, tendo em vista que as amostras tratadas obtiveram um fator de germinação três vezes maior do que o da água inicial e também uma aproximação com os resultados da água destilada, a qual obteve um fator de germinação 19.

Outro parâmetro analisado nos estudos toxicológicos foi o desenvolvimento do caule, o qual foi analisado pela medição do comprimento de cada caule germinado. Na Figura 4 tem-se a relação das sementes germinadas com o comprimento dos caules nas amostras da água produzida antes e após o tratamento.

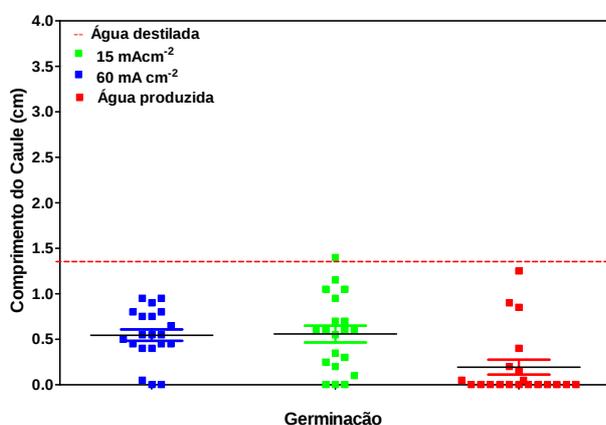


Figura 4: Gráfico de Germinação vs Comprimento do Caule.

Como pode ser visto na Figura 4 o desenvolvimento dos caules da água tratada apresentaram um melhor resultado quando comparado à água produzida antes do

tratamento, chegando a uma média de 0,6 cm. Este valor se encontra aproximadamente no ponto intermediário entre a média dos valores da água sem tratamento e a média dos valores da água destilada, indicando mais uma vez a eficiência do tratamento na remoção dos poluentes orgânicos dissolvidos no efluente, tendo em vista que ele proporcionou uma evolução no desenvolvimento dos caules tendendo para os valores referenciais.

Outro ponto que se pode destacar neste estudo é a semelhança entre os resultados da água tratada com as diferentes densidades de correntes de 15 e 60 mA cm⁻², o que pode ser visto pelo fator de germinação e pelo comprimento dos caules que apresentaram resultados similares, mostrando que na germinação a diferentes densidades de corrente não interfere muito, pois os nutrientes necessários já estão dispostos na amostra e a sua toxicidade consegue ser diminuída aplicando baixas densidades de corrente.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o tratamento de eletroquímico aplicado é bastante promissor para o tratamento da matéria orgânica presentes em água produzida e que o estudo da germinação é eficiente na determinação da toxicidade da



II CONEPETRO

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

amostra. O nível de toxicidade foi diminuído aplicando baixas densidades de corrente, uma vez os resultados a 15 e 60 mA cm⁻² foram bastante semelhantes. E quanto a DQO, a maior densidade apresentou melhores resultados na remoção da matéria orgânica.

5. AGRADECIMENTOS

L. B. A. agradece ao CNPQ pela bolsa concebida, ao Instituto de Química e ao Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada pelo apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUNA, F.-R.; PENDASHTEH, A.; CHUAH ABDULLAH, L.; AWANG BIAK, D.R.; SIAVASH MADAENI, S.; ZAINAL ABIDIN, Z. *Review of technologies for oil and gas produced water treatment*, Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530–538, 2009.

ALFARO, M.A.Q.; FERRO, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; VONGC, Y.M. *Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment*, J. Braz. Chem. Soc., v. 17, p. 227-236, 2006.

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

OLIVEIRA, G. R. *Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de Oxidação eletroquímica*. 2012, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Química. Natal-RN.

ROCHA, J.H.B.; GOMES, M.M.S.; FERNANDES, N.S.; SILVA, D.R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. *Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry*, Fuel Processing Technology, v. 96, p.80-87, 2012.

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

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