

Artigos

Tratamento de cátions sódio e potássio presentes em água produzida de petróleo sintética: uso de eletrodialise

Synthetic petroleum produced water treatment: use of electro dialysis

Natalia Vogel¹; Thiago Favarini Beltrame¹

¹ Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Feliz, RS, Brasil.

✉ naty.vogel@hotmail.com, t_thiago@hotmail.com

Palavras-chave:

Eletrodialise;
Tratamento de água;
Indústria Petroquímica.

Resumo

A indústria petroquímica possui um processo produtivo que gera grandes volumes de água com alta concentração de sais, tanto na exploração, quanto no refino. Para que esta água possa retornar ao meio ambiente, ou para que possa ser reutilizada no processo, a mesma deve passar por algum tipo de tratamento visando diminuir a concentração dos sais presentes. Então, este trabalho tem como objetivo estudar a remoção dos íons de sódio e potássio de uma água contaminada por meio do processo de separação por membranas - eletrodialise, simulando um efluente de extração do petróleo. A metodologia do estudo consistiu em utilizar soluções de cloreto de sódio e cloreto de potássio simulando uma água de lavagem de um processo de extração de petróleo, sendo essa solução tratada em um sistema de eletrodialise. Foi aplicada uma corrente elétrica, através de uma fonte, e determinou-se o potencial da membrana. Também, avaliou-se o pH, condutividade e concentração das soluções. Os resultados obtidos demonstram que houve uma remoção de $78 \pm 1\%$ de potássio e $66 \pm 3\%$ de sódio. A taxa de desmineralização foi de $72 \pm 1\%$ para o potássio e $65 \pm 1\%$ para o sódio. Por fim, foram encontrados os valores de consumo energético os quais foram de 0,2 kWh/Kg para o potássio e 0,6 kWh/Kg para o sódio.

Keywords:

Electrodialysis;
Water Treatment;
Petrochemical Industry.

Revisão por pares.
Recebido em: 16/05/2022.
Aprovado em: 17/11/2022.

Abstract

The petrochemical industry has a production process that generates large volumes of water with a high concentration of salts, both in exploration and in refining process. In order for this water to be returned to the environment, or to be reused in the process, it must undergo some type of treatment to decrease the concentration of salts present. So, this work aims to study the removal of sodium and potassium ions from a contaminated water by means of membrane separation process - electro dialysis, simulating an oil extraction effluent. The study methodology consisted of using a solution of sodium chloride and potassium chloride simulating a washing water from an oil extraction process, this solution is then treated in an electro dialysis system. An electric current was applied, through a source, and the membrane potential was determined. The pH, conductivity and concentration of the solutions were also evaluated. The results obtained show that there was a removal of $78 \pm 1\%$ of potassium and $66 \pm 3\%$ of sodium. The demineralization rate was $72 \pm 1\%$ for potassium and $65 \pm 1\%$ for sodium. Finally, the energy consumption values were found to be 0,2 kWh/Kg for potassium and 0.6 kWh/Kg for sodium.

DOI: <http://doi.org/10.14295/ras.v36i2.30139>

1. INTRODUÇÃO

Praticamente em todo ramo industrial existe a geração de efluentes, podendo-se destacar os processos farmacêuticos, alimentícios e o petroquímico (GONÇALVES, 2019). O petróleo é uma substância encontrada na forma de um sólido, líquido ou gás dependendo da temperatura e pressão do local geográfico (SANTOS, 2017). É um mineral composto por uma mistura de hidrocarbonetos oriundos da matéria orgânica presente no mar (OLIVEIRA, 2022; STEVANATO, 2020).

No processo petroquímico ocorre, primeiramente, a exploração em que, através de estudos como a geofísica e a geologia, determina-se o local para o mesmo (SALDANHA, 2019; GAUTO & ROSA, 2013). O petróleo encontra-se sobre águas salgadas e

abaixo de uma camada de gás. Assim, durante a sua exploração e produção, tem-se a extração da água de formação oriunda do processo. Quando essa água chega à superfície é chamada de água produzida (SILVA *et al.*, 2019; BARBOSA *et al.*, 2019).

A alta salinidade presente nas águas contaminadas (quatro vezes maior que a água do mar) e que são geradas nesse processo industrial (SILVA *et al.*, 2019; FERREIRA, 2016), podem acarretar em incrustações ou corrosões em tubos (BARBOSA *et al.*, 2019; CUNHA, 2014), caldeiras, além de gerar desequilíbrio no meio ambiente (FIDELIX, 2017). Como prejuízo ambiental pode-se citar a contaminação dos solos (FIDELIX, 2017), bem como a perda de potabilidade da água (ROJAS, 2020). Dentre os sais presentes em maior abundância na água produzida tem-se o $\text{Na}^+_{(aq)}$, $\text{Ca}^{+2}_{(aq)}$ e $\text{Cl}^-_{(aq)}$ e, em concentrações menores, $\text{K}^+_{(aq)}$,

$Al^{3+}_{(aq)}$ e $Li^{+}_{(aq)}$. Os íons $Na^{+}_{(aq)}$ e $Cl^{-}_{(aq)}$ são os responsáveis pela salinidade da água, podendo variar de poucos mg/L até 300.000 mg/L (FERREIRA, 2016; SANTOS, 2017).

Logo, faz-se necessário o estudo de meios de tratamento das águas que contenham esses contaminantes, podendo ser utilizado o processo de eletrodialise (ED). Portanto, este trabalho teve como objetivo principal realizar o tratamento, através de um sistema de eletrodialise, de íons sódio e potássio presentes em efluente sintético simulando uma concentração iônica que poderia estar presente em água produzida do processo de extração petroquímica. A partir disso, determinou-se a densidade de corrente recomendada para a realização da eletrodialise, acompanhou-se a variação do pH e condutividade das soluções, verificou-se a remoção dos íons sódio e potássio na densidade de corrente obtida, e avaliou-se a taxa de desmineralização e o consumo energético das soluções de trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os processos de separação por membranas são utilizados em tratamentos de água visando o seu reuso em outras etapas do processo ou descarte adequado no meio ambiente. Podem-se citar as tecnologias de osmose inversa, nanofiltração e eletrodialise (JUVE *et al.*, 2022; MACEDO, 2018; KRAPF & FERREIRA, 2014).

A eletrodialise é uma técnica eletroquímica que utiliza membranas íon-seletivas, denominadas catiônicas e aniônicas, juntamente com um potencial elétrico aplicado entre dois eletrodos, gerando uma corrente elétrica entre as soluções e removendo os íons presentes na mesma (CAVALCANTI, 2016; TENEDINI, 2019). Os íons carregados positivamente (cátions) são retidos pela membrana aniônica e os íons negativos (ânions) na catiônica. Através deste tratamento obtém-se uma solução diluída (o tratado) e uma solução concentrada (AKHTER, 2018; JUVE *et al.*, 2022; MACEDO, 2018). A solução diluída pode ser descartada ou reutilizada nos processos da indústria, como na reinjeção nos poços - indústria petroquímica - fazendo com que ajude no deslocamento do petróleo (SANTOS, 2017; FERREIRA, 2016; MACHADO, 2008) e o concentrado, pode ser tratado em células de eletrorredução, por exemplo (BELTRAME, 2021).

A fim de obter uma maior quantidade de íons por unidade de área de membrana, utiliza-se uma maior densidade de corrente, porém, neste caso, pode ocorrer o fenômeno de polarização por concentração ou até mesmo a dissociação da água em íons H^{+} e OH^{-} (OBERHERR, 2019). Deste modo, é necessário que se faça um estudo a respeito da solução a ser tratada, construindo-se a curva corrente-voltagem (do inglês *Current - voltage curves - CVC*) (ALBORNOZ *et al.*, 2019).

As curvas de corrente-voltagem são geradas através da relação entre a corrente aplicada e o potencial da membrana (BUZZI *et al.*, 2013; OBERHERR, 2019). Normalmente, tem-se uma curva com três regiões, sendo a primeira região chamada de região

ôhmica, e nela obtém-se uma relação linear entre o potencial e a densidade de corrente aplicada (ANDREEVA *et al.*, 2020). Na região II, conhecida como região de corrente limite, ocorre uma diminuição do número de íons na camada adjacente da superfície da membrana. Na região III, tem-se a região sobre limite, resultando novamente em um aumento da densidade de corrente com o potencial (PILCO *et al.*, 2019).

A curva de corrente potencial assegura a aplicação de uma densidade de corrente abaixo do limite, minimizando a polarização (BELTRAME, 2018). Ainda assim é indicado que se trabalhe com um valor entre 70% e 80% do valor de corrente limite encontrado (MACEDO, 2018; BITTENCOURT, 2019; SANTOS, 2016). Este valor é obtido pela intersecção da tangente entre as curvas das regiões I e II (PILCO *et al.*, 2019; OBERHERR, 2019).

Ainda, de uma forma teórica, a corrente limite de um sistema de eletrodialise pode ser obtida pela Equação 1 (MACEDO, 2018).

$$i_{lim} = \frac{C_o \times D \times Z_j \times F}{\delta \times (t_m \times t_s)} \quad (1)$$

Onde: i_{lim} = Densidade de corrente limite; C_o = Concentração iônica do diluído; D = Coeficiente de difusão do sal na solução; Z_j = Carga do contra-íon; F = Constante de Faraday (96500c); δ = Espessura da camada limite de difusão; t_m = Número de transporte do contra-íon na membrana; t_s = Número de transporte do contra-íon na solução.

Como parâmetros utilizados para verificar a eficiência do tratamento pode-se calcular a extração percentual, a taxa de desmineralização e o consumo energético. A extração percentual (E_p), pode ser obtida pela Equação 2:

$$E_p(\%) = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

Sendo: E_p a extração percentual (%); C_f a concentração do íon no tempo final e C_i a concentração do íon no tempo inicial.

A taxa de desmineralização é calculada para avaliar o desempenho do processo. Essa taxa mostra a quantidade total de íons que foram retirados do efluente, podendo ser calculada pela Equação 3 (BENVENUTI *et al.*, 2013; MERKEL *et al.*, 2018):

$$T_d(\%) = \frac{\lambda_i - \lambda_t}{\lambda_i} \times 100\% \quad (3)$$

Onde: T_d é a taxa de desmineralização (%); λ_i e λ_t são as condutividades das soluções medidas antes e após o tratamento ($\mu S/cm$).

Também, pode-se avaliar o consumo de energia do processo. Este valor demonstra a quantidade de energia necessária para a remoção dos íons presentes na solução, podendo ser calculada pela Equação 4 (YAN *et al.*, 2015; BITTENCOURT, 2018):

$$C_e = \frac{UxIxt}{Vx(C_i - C_f)} \quad (4)$$

Onde: C_e é o Consumo energético (Kwh/kg); U é o potencial elétrico (V); I é a corrente (A); t é o tempo (h); V é o volume (L); C_i é a Concentração inicial de íons no compartimento do diluído (g/L) e C_f é a concentração final de íons no compartimento do diluído (g/L).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes químicos

Foram preparadas soluções sintéticas com íons sódio e potássio simulando as concentrações presentes em uma água de lavagem de um processo de extração de petróleo. Estas soluções foram obtidas através da mistura de 0,3 g de cloreto de sódio P.A., da marca Química Moderna (P.M. 58,44) e 0,4 g de cloreto de potássio P.A., da marca Synth (P.M. 74,55) em 1 L de água destilada, gerando-se soluções que continham 319,6 mg/L e 406,2 mg/L, respectivamente. Ainda, foi utilizado a solução de sulfato de sódio (4 g/L) da marca Química Moderna (P.M. 142,04) no compartimento do eletrodo.

Para a calibração do pHmetro foram utilizadas soluções tampão da empresa Neon e, para o condutivímetro, a solução usada foi o eletrólito padrão de condutividade 1413 μ S da marca Akso.

3.2 Equipamentos e aparelhos

Para aplicação e determinação da corrente elétrica e dos potenciais das membranas, medição de pH e condutividade, e concentração de íons utilizou-se:

- Fonte PS-7000 de 0-36V, 0-3A da marca Icel Manaus;
- Três multímetros das marcas Chip SCE, Mister e Icel Manaus;
- pHmetro DM-22, da marca Digimed;
- Condutivímetro Modelo 8361 da marca AZ;
- Cromatógrafo iônico DIONEX ICS- 1100, coluna e supressora de cátions ION PAC CG12A e CS12A 2 mm, respectivamente.

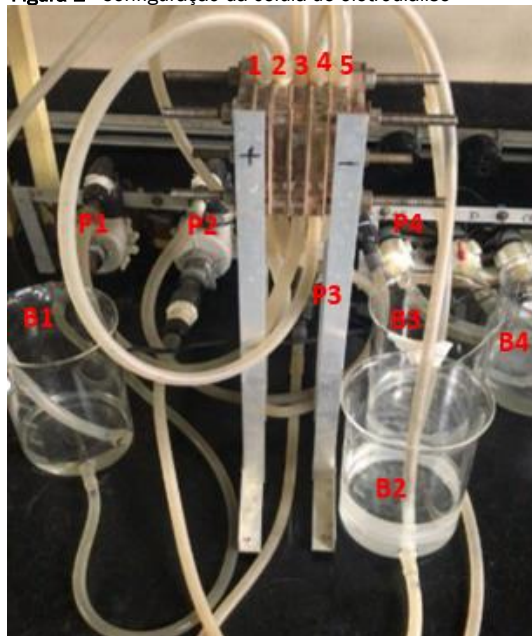
3.3 Eletrodialise - Sistema de Bancada

Os experimentos foram realizados em um sistema de eletrodialise de bancada (Figura 1), em duplicata, e densidades obtidas na CVC. As membranas utilizadas foram (ambas fornecidas pela Hidrodex):

- Membrana catiônica: HDX 100;
- Membrana aniônica: HDX 200.

As soluções foram colocadas nos compartimentos de concentrado de cátions (B2), concentrado de ânions (B4) e compartimento de solução diluída (B3). No compartimento de eletrodo (B1), a solução foi recirculada durante o tratamento. Em cada compartimento utilizou-se 500 mL das respectivas soluções.

Figura 1 - Configuração da célula de eletrodialise



Os compartimentos de eletrodo foram conectados através da bomba (P1) e os compartimentos de concentrado de cátions, de ânions e solução diluída interligados pelas bombas (P2, P3 e

P4). Na Tabela 1, encontram-se as características da célula utilizada:

Tabela 1 - Descrição dos parâmetros da célula.

PARÂMETROS	DESCRIÇÃO
Nº de compartimentos	05
Distância entre membranas	10×10^{-3} m
Área da membrana/eletrodo	16 cm ²
Eletrodos	Titânio coberto com óxido de titânio e rutênio com proporção de 70/30 como ânodo e cátodo (MORENO <i>et al.</i> , 2018).
Medição da diferença de potencial	Multímetros conectados a fios de platina (PILCO <i>et al.</i> , 2019)
Densidade de corrente	Obtida por meio de Curva corrente-voltagem (BARROS <i>et al.</i> , 2016; PILCO <i>et al.</i> , 2019)
Tempo de ensaio	Até que se atingiu uma condutividade menor que 200 μ S/cm (BITTENCOURT, 2018; BENVENUTI, 2017).

3.4 Obtenção da curva corrente-voltagem (CVC)

A curva corrente-voltagem foi obtida para que o processo de tratamento fosse conduzido abaixo da corrente limite. A metodologia consistiu em:

- Adicionar 500 mL de cada solução em seu respectivo compartimento;
- Ambientar e estabilizar as membranas;
- Ligar a fonte, ajustar e aplicar incrementos de corrente a cada 2 minutos;
- Gerar o gráfico da corrente pelo potencial da membrana e, encontrar as regiões (conforme item 4.1).

3.5 Caracterização química

A caracterização química das soluções foi realizada por meio de medições da condutividade, do pH, do potencial das membranas e da célula, e da concentração de sódio e potássio. O tratamento foi realizado até que se atingiu o valor final de condutividade de 200 μ S/cm, sendo averiguado este parâmetro de hora em hora. Este valor de condutividade foi delimitado a partir do trabalho de Bittencourt (2018) que realizou o tratamento até alcançar a condutividade de 200 μ S/cm afim de reutilizá-lo como água de enxágue. Também, em Carvalho (2011) foi

realizada uma comparação entre o valor de condutividade e do risco de salinidade, demonstrando que em valores de condutividade abaixo de 250 μ S/cm o teor de salinidade é diminuído.

Para os valores de pH e concentração dos íons, os mesmos foram analisados no início do tratamento, e ao final, em duplicata. A concentração dos íons foi realizada por uma empresa terceirizada.

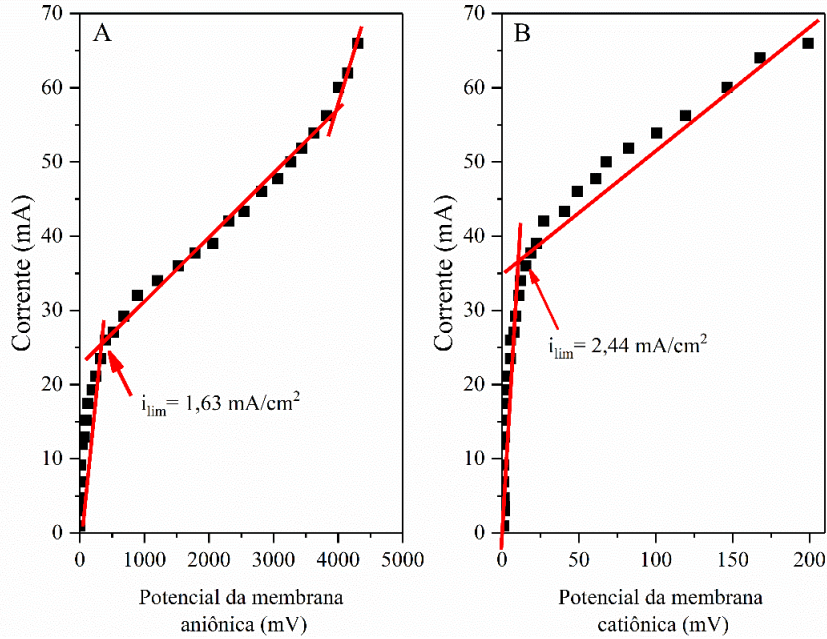
Através dos valores encontrados, foi calculado a extração percentual (Equação 2), taxa de desmineralização (Equação 3) e o consumo energético do processo (Equação 4).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curva corrente potencial (CVC)

A fim de obter os valores de corrente limite das membranas aniônica e catiônica das soluções de NaCl e KCl, foram inseridos os valores de potencial da membrana e da corrente aplicada no *software Origin*, e gerado o gráfico objetivando a identificação das três regiões características. Deste modo, no ponto em que a 1^a e 2^a regiões se interceptaram, foi obtido o valor de corrente limite. A Figura 2 demonstra as curvas corrente-voltagem obtidas para a solução de cloreto de sódio para a membrana aniônica e catiônica.

Figura 2 - Curvas corrente-voltagem obtidas para a membrana aniônica (gráfico A) e catiônica (gráfico B) para a solução de cloreto de sódio

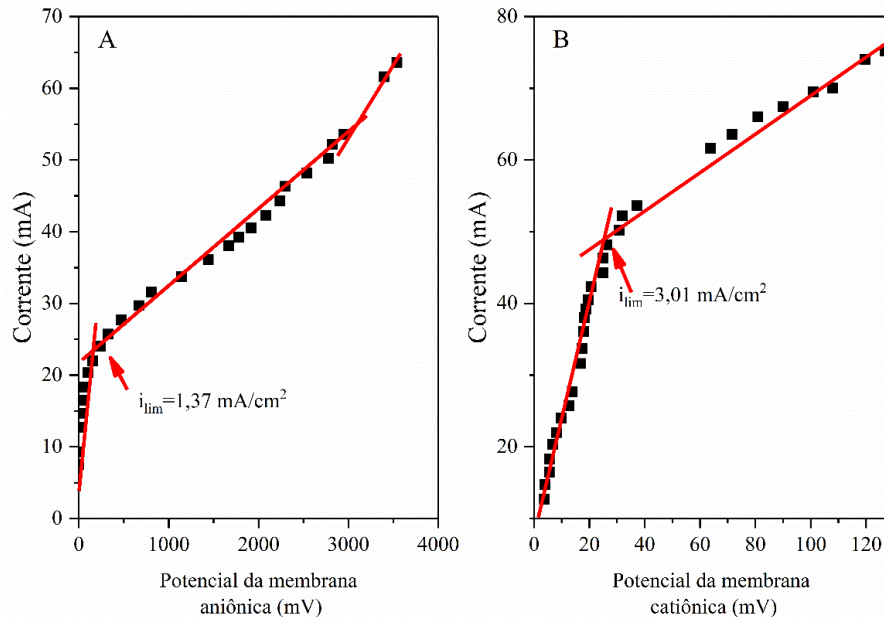


A partir dos valores de corrente limite obtidos, foi calculado o valor de densidade de corrente limite da solução, dividindo o mesmo pela área da membrana, no caso, 16 cm^2 . Percebe-se que na Figura 2A obteve-se uma 3ª região na curva, que pode ser gerada pela polarização por concentração como, por exemplo, a dissociação da água (BITENCOURT, 2018).

corrente limite de $2,44 \text{ mA/cm}^2$ e para a membrana aniônica $1,63 \text{ mA/cm}^2$. Portanto, trabalhou-se com a densidade de corrente encontrada para a membrana aniônica, por apresentar menor valor, indicando que o sistema está limitado por esta membrana. Utilizou-se 80% da densidade de corrente limite encontrada, resultando em $1,30 \text{ mA/cm}^2$. Para o cloreto de potássio foi realizado o mesmo processo, sendo os resultados apresentados na Figura 3 para a membrana aniônica e catiônica.

Para a membrana catiônica foi obtido o valor de densidade de

Figura 3 - Curvas corrente-voltagem obtidas para a membrana aniônica (gráfico A) e catiônica (gráfico B) para a solução de cloreto de potássio



Para a membrana catiônica foi obtida a densidade de corrente limite no valor de $3,01 \text{ mA/cm}^2$ e para a membrana aniônica $1,37 \text{ mA/cm}^2$. Portanto, foi trabalhado com o valor de densidade de corrente encontrado na membrana aniônica, sendo utilizado 80% do seu valor, ou seja, $1,10 \text{ mA/cm}^2$.

4.2 Remoção dos cátions sódio e potássio

A remoção dos cátions sódio e potássio foi analisada através das suas concentrações. As amostras das soluções foram

coletadas no início e no final de cada tratamento, sendo feitas em duplicata.

Com os valores de concentração, foi obtido a média de $128 \pm 1 \text{ mg/L}$ para a amostra inicial e $32 \pm 3 \text{ mg/L}$ para a solução tratada. A partir disso, calculou-se para os cátions de sódio, a extração percentual (Ep), através da Equação 2, a taxa de desmineralização (Td), através da Equação 3, e também, o consumo energético por meio da Equação 4. Os valores foram comparados com o trabalho de Macedo (2018), como demonstrado na Tabela 2:

Tabela 2 - Comparação de parâmetros do sódio para a solução de NaCl

Parâmetros	Macedo (2018)	Vogel (2021)
Ep (%)	49 ± 2	66 ± 3
Td (%)	45 ± 2	65 ± 1
Ce (kWh/Kg)	-	0,6
Densidade de corrente limite (mA/cm^2)	1,63	1,30
Concentração inicial de NaCl (mg/L)	320	319,6
Tempo de tratamento (h)	1,5	3

A concentração inicial de Macedo foi um valor próximo ao utilizado no respectivo trabalho. A densidade de corrente também apresentou proximidade nos dois trabalhos podendo ter interferido na extração percentual. Além disso, a diferença no tempo de ensaio pode ter influenciado na extração percentual e na taxa de desmineralização.

Para as soluções de KCl, a média das concentrações foi de $213 \pm 1 \text{ mg/L}$ para a amostra inicial e $35 \pm 1 \text{ mg/L}$ para a solução tratada. A partir disso, calculou-se os parâmetros para os cátions de potássio e, comparou-se com o trabalho de Bittencourt (2018), como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação de parâmetros do potássio para a solução de KCl

Parâmetros	Bittencourt (2018)	Vogel (2021)
Ep (%)	69,8	78 ± 1
Td (%)	~95	72 ± 1
Ce (kWh/Kg)	16,8	0,2
Densidade de corrente limite (mA/cm^2)	5,00	1,37
Concentração inicial de potássio (mg/L)	1050	212,8
Tempo de tratamento (h)	4	4

Bittencourt (2018) obteve uma redução percentual de 69,8%, sendo que no respectivo trabalho encontrou-se $78 \pm 1\%$, indicando que o íon é removível tanto em concentrações maiores, quanto em menores.

Referente à taxa de desmineralização para o potássio, nota-se que no trabalho de Bittencourt (2018) o valor ficou próximo de 95%. Seria possível atingir uma maior obtenção da taxa de desmineralização caso as soluções fossem tratadas até um menor valor de condutividade, visto que, as condutividades iniciais e finais das soluções estão relacionadas diretamente

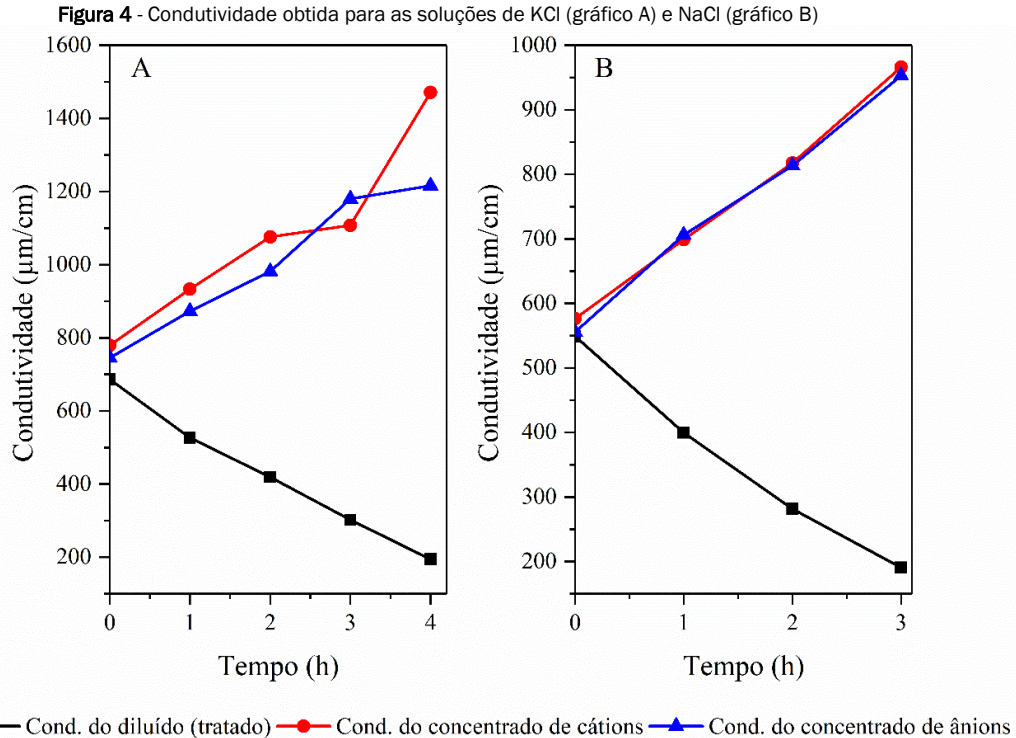
com a taxa de desmineralização (BENVENUTI, 2017; MACEDO, 2018).

Quanto ao consumo energético, Bittencourt (2018) gerou 16,8 kWh/kg para remoção de potássio, e no respectivo trabalho chegou-se no valor de 0,2 kWh/kg. Essa diferença dos valores de consumo energético obtidos pode ser explicada devido às diferenças de concentrações iniciais e finais de cada solução, bem como os tempos de ensaios, potenciais da célula e correntes aplicadas para cada solução de trabalho.

4.3 Comportamento da condutividade e pH

O comportamento da condutividade também é um parâmetro influenciado pelo transporte dos íons. Através do monitoramen-

to deste fator de hora em hora, por um período de 3 (NaCl) e 4 horas (KCl), foram gerados os gráficos no software *Origin*, apresentados na Figura 4.



A Figura 4 mostrou que a condutividade do tratado diminuiu, em ambas as soluções, evidenciando que os sais foram retirados da solução a ser tratada e, conseqüentemente, ocorreu o aumento da condutividade dos concentrados catiônicos e aniônicos em razão do aumento de íons (MACEDO, 2018).

Nas soluções do cloreto de sódio e cloreto de potássio atingiu-se os valores de condutividade menores do que 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no compartimento tratado, que era o valor mínimo delimitado. Para o cloreto de sódio foi obtida uma condutividade de $191 \pm 6 \mu\text{S}/\text{cm}$ e, para o cloreto de potássio, chegou-se no valor de $194 \pm 4 \mu\text{S}/\text{cm}$, após o tratamento. Essa diferença de tempo ocorreu devido ao fato de que a solução de cloreto de sódio apresentava uma condutividade inicial de $549 \mu\text{S}/\text{cm}$ enquanto

que a solução de cloreto de potássio continha $686,5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

A condutividade inicial do eletrodo nas soluções também foi avaliada, sendo que para o cloreto de sódio a mesma era de $5055 \mu\text{S}/\text{cm}$ e cloreto de potássio de $5325 \mu\text{S}/\text{cm}$ e, ao final do experimento a condutividade foi de $4855 \mu\text{S}/\text{cm}$ e $5050 \mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente. A diminuição da condutividade do eletrodo com o passar do tempo ocorreu, pois, mesmo que a solução não estivesse sofrendo significativas alterações iônicas, pode ter ocorrido a migração destes íons pelas membranas.

Também se monitorou o pH das soluções sendo obtido para a solução de cloreto de sódio os valores demonstrados na Tabela 4 e para o cloreto de potássio na Tabela 5.

Tabela 4 - Valores de pH para o NaCl

Tempo (h)	pH tratado	pH do concentrado de cátions	pH do concentrado de ânions
0	7,3	7,6	8,0
3	4,3	4,5	9,3

Tabela 5 - Valores de pH Para KCl

Tempo (h)	pH tratado	pH do concentrado de cátions	pH do concentrado de ânions
0	7,6	7,3	6,9
4	4,3	3,9	10,2

Os íons presentes em cada compartimento podem ter influenciado o pH de cada solução, como percebe-se nas Tabelas 4 e 5. Para as soluções de tratado e concentrado catiônico houve uma diminuição nos valores de pH, comportamento ocorrido pelo fato de os íons H⁺ se mobilizarem em meio aquoso, passando tanto pela membrana catiônica quanto pela membrana aniônica, sendo transportado mais rapidamente que os demais íons. Já o aumento dos valores de pH para o concentrado aniônico se deve à reação de hidrólise da água, ou seja, ocorreu a separação dos íons H⁺ e OH⁻ justificando a diminuição da solução de tratado, pelo fato do íon H⁺ estar presente e, o aumento do pH na solução aniônica pelo comparecimento do íon OH⁻ (MACEDO, 2018). Os íons H⁺ possuem um menor raio iônico hidratado, e assim uma mobilidade maior. Então, quando é aplicado um campo elétrico em uma membrana aniônica pode ocorrer a passagem destes prótons através das moléculas de água (conhecido como mecanismo de *Grotthus*) ou a migração

do próton como outro cátion adsorvido (fenômeno de próton *leakage*), e assim estes íons acabam passando tanto pela membrana aniônica quanto pela catiônica (MACEDO, 2018; LA-CHACHI *et al.*, 2016).

A solução do eletrodo apresentou pequenas variações de pH de 7,7 para 7,2 pois mesmo que a solução tenha sido apenas recirculada no sistema, em busca do mínimo descarte possível, pode ter ocorrido a migração dos íons entre as membranas (BITTENCOURT, 2018).

4.4 Comportamento dos potenciais da membrana e da célula

Os potenciais das membranas e da célula também foram parâmetros acompanhados durante o processo de eletrodialise. Através das Tabelas 6 e 7 estão demonstrados os valores encontrados para as soluções de NaCl e KCl, respectivamente.

Tabela 6 - Valores de potencial da célula e das membranas para solução de NaCl

Tempo (h)	NaCl		
	Potencial da membrana catiônica (mV)	Potencial da membrana aniônica (mV)	Potencial da célula (mV)
0	10,0	184,3	10885
1	8,3	321,0	11425
2	10,9	1119,5	12740
3	19,3	2325,5	14980

Tabela 7 - Valores de potencial da célula e das membranas para solução de KCl

Tempo (h)	KCl		
	Potencial da membrana catiônica (mV)	Potencial da membrana aniônica (mV)	Potencial da célula (mV)
0	0,8	58,7	9605
1	3,0	130,0	9895
2	5,9	864,5	10745
3	9,6	1808,5	12360
4	23,0	2560,0	14730

É possível verificar, por meio das Tabelas 6 e 7, que o potencial das membranas catiônicas e aniônicas aumentaram durante o ensaio, assim como o potencial da célula. Isto pode ocorrer devido à diminuição de íons no compartimento diluído, que pode formar uma camada limite na superfície da membrana, fazendo com que o transporte seja limitado e necessite de um aumento no potencial da membrana (LEE *et al.*, 2006; BENVENUTI, 2017).

É perceptível que ocorreu um aumento expressivo de potencial na membrana aniônica, a partir da hora 1 para a solução de NaCl e a partir da hora 2 para a solução de KCl, podendo indicar uma possível polarização por concentração associada à escassez dos íons.

4.5 Destino das soluções

Quando se fala em processo produtivo, atualmente, deve-se buscar uma maior sustentabilidade do mesmo, o que pode ser obtido por meio da diminuição do uso de insumos, minimização de resíduos sólidos e líquidos, redução das emissões atmosféricas e, o foco deste trabalho, reaproveitar resíduos gerados no processo de produção. Como visto no trabalho, o processo de eletrodialise gera duas novas soluções ricas em íons, e o eletrólito, no qual neste estudo, é o sulfato de sódio (4 g/L).

O eletrólito, Na₂SO₄, pode ser reaproveitado durante o próprio processo de tratamento de eletrodialise, ou ainda, pode ser utilizado como eletrólito em processos de eletrorredução, visando fornecer a condutividade necessária para o sistema (LI *et al.*, 2009).

Em relação ao concentrado, o mesmo é rico em sódio, cloreto e potássio e além de ser reutilizado no processo produtivo poderia ser aplicado no processo de redução de nitrato, onde emprega-se a eletrorredução, em que este concentrado poderia ser utilizado para proporcionar a condutividade necessária para que as reações ocorram (BELTRAME *et al.*, 2021).

A solução tratada, após passar pelo processo de eletrodialise, apresentou valores de condutividade dentro do aceitável para descarte.

Os valores de pH apresentaram valores abaixo do estabelecido (4,3 para a solução diluída de ambas soluções) pela **Resolução 430/2011** (entre 5 e 9), necessitando de um ajuste com a adição de uma solução básica, como o hidróxido de sódio, por exemplo.

4.6 Comparação com escala industrial

Quanto a aplicação desta técnica em escala industrial, pode-se fazer uma comparação a partir dos trabalhos como de Moreno *et al.* (2018) e Akhter *et al.* (2018).

Em Moreno *et al.* (2018) aplicou-se a eletrodialise reversa afim de remover a salinidade do meio, averiguando a diferença do tamanho da célula e do tipo de membrana na densidade de corrente. Os resultados demonstraram que, conforme aumentou o tamanho da célula, também ocorreu o crescimento da densidade de potência utilizada, em razão de que, a célula maior precisou de uma maior velocidade de fluxo para que atingisse o mesmo tempo de residência da entrada de água da célula menor. Este aumento na velocidade também gerou um crescimento na energia de bombeamento, bem como um maior atrito resultando em perdas.

O trabalho de Akhter *et al.* (2018) relacionou diferentes tipos de tratamentos que utilizavam o processo por eletrodialise, aplicadas em diferentes escalas, e apresentou seus maiores problemas. Tratamentos como de dessalinização e processo de tratamento de água, que são aplicadas comercialmente, apresentam um custo maior. Já a produção do sal de cozinha pode causar incrustação na membrana. Mas, citou algumas vantagens em relação à outros processos, como a ausência de necessidade da pressão osmótica e de produtos químicos, além de alcançar um produto de boa qualidade.

5. CONCLUSÕES

A partir do respectivo trabalho, procurou-se utilizar o processo de eletrodialise na remoção dos cátions de sódio e potássio contidos em uma água produzida de petróleo sintética. Avaliou-se a determinação da densidade de corrente aplicada em cada experimento através de gráficos gerados do potencial da membrana pela corrente aplicada, determinando a densidade de corrente limite. Nas duas soluções tratadas no trabalho, o transporte da membrana aniônica foi o limitante do sistema. Através das concentrações iniciais e finais de cada solução foi possível calcular a extração percentual, obtendo-se 66±3% para o sódio e 78±1% para o potássio. A taxa de desmineralização gerada foi de 65±1% para o cloreto de sódio e 72±1% para o cloreto de potássio.

O pH apresentou variação nas soluções demonstrando que os íons estavam sendo transportados pelo sistema. Para o pH de tratado e concentrado catiônico tem-se a diminuição, pois ocorre a mobilização dos íons H⁺ para o concentrado aniônico e obtém-se o aumento do pH podendo se dar pela dissociação da água, fazendo com que os íons OH⁻ se movimentem.

A condutividade apresentou diminuição da solução do tratado demonstrando a remoção dos sais. No concentrado aniônico e catiônico houve o aumento deste parâmetro, sendo que os íons que estavam presentes na solução tratada se movem para as soluções de concentrado.

O consumo energético para o potássio na solução de cloreto de potássio foi de 0,2 KWh/Kg e para o sódio na solução de cloreto de sódio foi de 0,6 KWh/Kg. Por fim, verifica-se que o processo de eletrodialise seria uma alternativa para o tratamento de soluções salinas oriundas do processo de extração do petróleo, visando seu reuso na indústria ou o descarte adequado desta água.

6. AGRADECIMENTOS

Ao LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela disponibilização da estrutura, oportunizando o desenvolvimento desta etapa.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) pelas análises realizadas para conclusão do respectivo trabalho.

REFERÊNCIAS

AKHTER, Mohsan *et al.* Application of electro dialysis in waste water treatment and impact of fouling on process performance. *Journal of membrane*, 2018. <https://doi.org/10.4172/2155-9589.1000182>

ALBORNOZ, Loudi Lauer *et al.* Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102982>

ANDREEVA, Marina A. *et al.* Influence of surface modification of mk-40 membrane with polyaniline on scale formation under electro dialysis. *Membranes*, v. 9, n. 11, jun. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2077-0375/10/7/145>.

BARBOSA, Andreza Miranda de Andrade *et al.* Caracterização e análise do potencial da água produzida como alternativa para reúso. *Holos*, Rio Grande do Norte, v. 8, p. 1-15, 24 dez. 2019. <https://doi.org/10.15628/holos.2019.9200>

BARROS, K.S. *et al.* Determinação da corrente limite através da construção de curvas corrente-voltagem para o tratamento de efluente proveniente da galvanoplastia contendo cobre. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, [Anais...]. Natal, 2016. p. 7545-7554.

BELTRAME, Thiago Favarini *et al.* Effect of operational parameters and pd/in catalyst in the reduction of nitrate using copper electrode. *Environmental Technology* v. 39, n. 22, p. 2835-47. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1367422>

BELTRAME, Thiago Favarini *et al.* Nitrate reduction by electrochemical processes using copper electrode: evaluating operational parameters aiming low nitrite formation. *Water Science & Technology*, v. 84, n. 1, p. 200-215, jun. 2021. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.215>

BENVENUTI, Tatiane *et al.* Avaliação do emprego da eletrodialise no tratamento de efluentes de galvanoplastia: reúso de água. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 20., 2013. [Anais...]. Bento Gonçalves, Brasil, 2013.

BENVENUTI, Tatiane. *Estudo do transporte iônico no tratamento do efluente de niquelação por eletrodialise empregando técnicas potenciométricas*. 2017. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

BITTENCOURT, Sergio Deitos. Eletrodialise: uma tecnologia limpa para o tratamento de efluentes galvânicos. *Revista Meio Ambiente e Sustentabilidade*, Curitiba, v. 16, n. 8, p. 26-42, jun. 2019. <https://doi.org/10.22292/mas.v16i8.827>

BITTENCOURT, Sérgio Deitos *et al.* Tratamento de efluentes de zincagem eletrolítica ácida por eletrodialise: utilização de

densidades de corrente inferiores e superiores a limite. 138 p. Tese de doutorado em Engenharia. UFRGS. 2018.

BRASIL. Ministério do meio ambiente - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasil. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Brasil, 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?co-dlegi=646>.

BUZZI, D.C. *et al.* Water recovery from acid mine drainage by electro dialysis. *Miner Eng.* v. 40. p. 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.005>

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. *Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água*. 2011. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. *Manual de tratamento de efluentes industriais*. 3. ed. aum. São Paulo: Editora Técnica Ltda, 2016. 520 p

CUNHA, Gustavo dos Santos. *Tratamento de efluentes da indústria petrolífera por eletroflotação/eletro-oxidação*. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luis Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

FERREIRA, Pedro Furtado *et al.* Panorama da produção de potássio e o potencial brasileiro - a exploração dos depósitos. 2016. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Geologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016. Disponível em: https://bdm.ufpa.br:8443/jspui/bitstream/preview/906/1/TCC_PanoramaProducaoPotassio.pdf.

FIDELIX, Thábata Layse da Silva. "Tratamento de água produzida para a geração de vapor utilizado na injeção em poços de petróleo". 2017. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/39544/2/Thabata-TCC_2017_Final.pdf.

GAUTO, Marcelo; ROSA, Gilber. *Química industrial*. Porto Alegre: Bookmann, 2013. 283 p.

GONÇALVES, Filipe Mattos. *Contribuição da eletrocoagulação no tratamento de efluentes visando o reúso de água na indústria do petróleo*. 2019. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/31867/1/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20Filipe%20Final%202019.pdf>.

JUVE, Jan-Max Arana *et al.* *Electrodialysis for metal removal and recovery: a review*. *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], v. 435, maio 2022. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134857>

KRAPF, Renan Silvano; FERREIRA, Jane Zoppas. *Avaliação da eficiência do processo de eletrodialise no tratamento de efluentes de níquel*. Salão UFRGS 2014, UFRGS, 2014.

- LACHACHI, Zoubida et al. Study of Proton Leakage at Interface of Anion-Exchange Membrane in Solutions of Acids, Salts, and Solvents Using Current/Voltage Characteristics. *Chemical Engineering Communications*, [S.L.], v. 203, n. 4, p. 566-574, 3 jun. 2015. Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/00986445.2015.1048801>
- LEE, Hong-Joo et al. Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity. Elsevier, p.43-50,2006.
- Li, M. et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *J. Hazard Mater.* 171, p. 724-730. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.066>
- MACEDO, Thaís Helena et al. Avaliação da eficiência da eletrodialise na remoção de cloretos. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - UFRGS, 2018.
- MACHADO, Mara. Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais), 2008.
- MERKEL, Arthur et al. Bipolar membrane electrodialysis assisted pH correction of milk whey. *Journal Of Membrane Science*, [S.L.], v. 555, p. 185-196, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.035>.
- MORENO, Jordi et al. Upscaling Reverse Electrodialysis. *Environmental Science & Technology*, [S.L.], v. 52, n. 18, p. 10856-10863, 13 ago. 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01886>
- OBERHERR, Renata. Aplicação das tecnologias conjugadas de ultrafiltração e eletrodialise ao soro de leite proveniente da indústria láctea para posterior reúso. 2019. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Sistemas Ambientais Sustentáveis, Universidade do Vale do Taquari-Univates, Lajeado, 2019. Disponível em: <https://www.univates.br/bdu/bitstream/10737/2518/1/2019RenataOberherr.pdf>.
- OLIVEIRA, Matheus Raposo Gonçalves de. Custos no processo de refino do petróleo: um estudo de caso da refinaria Alberto Pasqualini (REFAP). 2022. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/16115/TG_MatheusRaposo.pdf?sequence=1.
- PILCO, Alex et al. Current-Voltage Curves for Aqueous Solutions of NaCl: Determination of the Limiting Current. *Journal Of Engineering Research And Application*, v. 9, p. 34-39, nov. 2019. Disponível em: <http://www.ijera.com/papers/vol9no11/Series-1/F0911013439.pdf>.
- ROJAS, Lino Angel Valcárcel. Qualidade química e radiológica de fontes de água para consumo humano do seridó oriental no Rio Grande do Norte-Brasil. 2020. 141 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/38443/1/TESE%20Lino%20Angel%20Valc%C3%A1rcel%20Rojas.pdf>.
- SALDANHA, Fernando Ferreira. Guia didático sobre combustíveis derivados do petróleo: um exemplar para os cursos técnicos em química. 2019. 103 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
- SANTOS, Camila Silveira Lamanes dos. Aplicação do processo de eletrodialise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFU, 2016. <https://doi.org/10.17648/sinaferm-2015-33491>
- SANTOS, Rafael Victor Gomes dos. Tratamento de água produzida utilizando os processos de flotação, ozonização e separação por membranas. 2017. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.
- SILVA, Thiago Crispim da et al. Breve revisão sobre água produzida. In: CONGRESSO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE,16., 2019. [Anais...]. Poços de Caldas. Justiça Social e sustentabilidade medianizado pela economia verde., 2019. v. 11, p. 1-5.
- STEVANATO, Diego Junqueira. Efeitos de hidrocarbonetos derivados de petróleo sobre a ontogênese de *Astyanax lacustris*. 2020. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Zootecnia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/67708/R%20-%20T%20-%20DIEGO%20JUNQUEIRA%20STEVANATO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- TENEDINI, Marcos Vinicius et al. Aplicação da eletrodialise no tratamento terciário de esgoto. 2019. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Qualidade Ambiental, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2019. Disponível em: <https://biblioteca.feevale.br/Vinculo2/00001f/00001f7c.pdf>.
- YAN, H. et al. Separation of alumina alkaline solution by electrodialysis: Membrane stack configuration optimization and repeated batch experiments. *Separation and Purification Technology*, v. 139, p.78-87, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.004>