

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO RIO
GRANDE DO SUL: CAMPUS FELIZ**

NATÁLIA VOGEL

**TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO SINTÉTICA CONTENDO
ÍONS DE SÓDIO E POTÁSSIO POR ELETRODIÁLISE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de
bacharelado em Engenharia Química.

Área da Engenharia Química: Tecnologia Química

Sub-área: Tratamentos e Aproveitamento de Rejeitos

Orientador: Prof. Dr. Thiago Favarini Beltrame

FELIZ

2021

NATÁLIA VOGEL

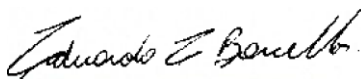
TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO SINTÉTICA CONTENDO ÍONS DE SÓDIO E POTÁSSIO POR ELETRODIÁLISE

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de bacharelado em Engenharia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharela em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr.ª. Niceia Chies da Fre



Prof. Ms. Eduardo Echevengua Barcellos

ORIENTADOR



Prof. Dr. Thiago Favarini Beltrame

Feliz, 22 de março de 2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha saúde, disposição e coragem para seguir em frente ao longo desta caminhada, colocando pessoas tão importantes ao meu lado para compartilharem esta etapa comigo.

Aos meus pais que nunca mediram esforços para que eu pudesse concluir meus sonhos, e estavam sempre ao meu lado. Ao meu irmão e minha irmã que são meus companheiros em todas as horas. Amo vocês!

Ao meu noivo, Guilherme Saballa Flach, por compartilhar seus conhecimentos e não medir esforços para me ajudar em qualquer hora do dia. Esteve sempre presente nos momentos de tristeza ou de alegria, sempre me incentivado para que eu pudesse alcançar meus objetivos. Você foi muito importante nesta caminhada. Te amo!

Aos meus colegas e amigos do IFRS-Campus Feliz por tornarem os dias mais leves e alegres. Companheiros desta etapa da minha vida!

Ao meu orientador Dr. Thiago Favarini Beltrame por compartilhar comigo seus conhecimentos e descobertas, não medindo esforços para que este trabalho pudesse ser concluído. Muito obrigada!

À banca examinadora pelos comentários e contribuições agregando valor ao trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul por toda a estrutura desde o início desta fase.

Ao LACOR (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e a Prof^a Dr^a Andréa por todo auxílio e disponibilização da estrutura, oportunizando o desenvolvimento desta etapa.

Às professoras Dr^a Aline Cassini e Dr^a Bethania Brochier por auxiliarem nas análises deste trabalho.

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

RESUMO

A água é um constituinte da matéria viva, estando presente em grande quantidade em processos industriais, e podendo gerar, neste caso, uma água contaminada. 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 seja, reutilizada no processo petroquímico, a mesma deve passar por algum tipo de tratamento visando diminuir a concentração, por exemplo, dos sais presentes. Então, este estudo tem como objetivo mostrar 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 uma empresa de extração do petróleo. Foram obtidas curvas corrente-voltagem para determinar as densidades de corrente utilizadas no tratamento por eletrodialise. Assim, após a montagem da célula de eletrodialise, os valores de densidade de corrente encontrados para soluções de cloreto de sódio e cloreto de potássio foram testados, analisando-se o comportamento do pH, condutividade e a remoção dos íons sódio e potássio, em cada solução. Os resultados obtidos demonstram que houve uma remoção de $77,86 \pm 0,73\%$ de potássio e $66,44 \pm 3,24\%$ de sódio, mostrando que houve uma remoção desses cátions por meio da eletrodialise. A taxa de desmineralização foi de $71,74 \pm 0,01\%$ para o potássio e $65,30 \pm 0,01\%$ para o sódio. Por fim, foram encontrados os valores de consumo energético os quais foram de 0,16 kWh/Kg para o potássio e 0,64 kWh/Kg para o sódio.

Palavras-chave: Eletrodialise; Tratamento de água; Indústria Petroquímica.

ABSTRACT

The water is a constituent of living matter, being present in large part of industrial processes, in this case, it could generate, contaminated water. The petrochemical industry has a productive process that generates large volumes of water with a high concentration of salts, both in exploration and refining. For this water to return to the environment, or be, reused in the petrochemical process, the water must undergo treatment aiming to decrease the concentration, for instance, of the salts present. Therefore, this research has the purpose of showing how to remove sodium and potassium ions from contaminated water through the membrane separation process – electro dialysis, simulating a wastewater from an oil extraction company. Current-voltage curves were obtained to determine the current densities used in electro dialysis treatment. Thus, after assembling the electro dialysis cell, the current density values found for sodium chloride and potassium chloride were tested and the behavior of pH, conductivity and the removal of each solution were analyzed. The results obtained demonstrate that there was a removal of $77,86\pm 0,73\%$ of potassium and $66,44\pm 3,24\%$ of sodium, showing that there was a removal of these cations through electro dialysis. The demineralization rate was of $71,74\pm 0,01\%$ for potassium and $65,30\pm 0,01\%$ for sodium. Also, the energy consumption values for the respective treatment were found, which were of 0,16 kWh/Kg for potassium and 0,64 kWh/Kg for sodium.

Palavras-chave: Eletrodialysis; Water Treatment; Petrochemical Industry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo petroquímico.....	19
Figura 2: Representação do sistema de eletrodialise.....	23
Figura 3: Representação de curva corrente-voltagem padrão.....	25
Figura 4: Representação da metodologia.....	27
Figura 5: Membrana catiônica (a) e aniônica (b).....	29
Figura 6: Configuração da célula de eletrodialise.	30
Figura 7: Curva corrente-voltagem obtida para a membrana catiônica para a solução de cloreto de sódio.	36
Figura 8: Curva corrente-voltagem obtida para a membrana aniônica para a solução de cloreto de sódio.	36
Figura 9: Curva obtida para a membrana catiônica para a solução de cloreto de potássio.	37
Figura 10: Curva obtida para a membrana aniônica para a solução de cloreto de potássio.	38
Figura 11: Curvas obtidas de pH x tempo para a solução de NaCl.	39
Figura 12: Condutividade obtida para o NaCl.....	41
Figura 13: Condutividade obtida para o KCl.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre a atividade humana e meio ambiente.....	16
Tabela 2: Principais agentes poluidores das águas.	17
Tabela 3: Principais processos de separação por membranas.	22
Tabela 4: Propriedades das membranas HDX 100 e HDX 200.....	28
Tabela 5: Dados obtidos para vazão da bomba 1.	34
Tabela 6: Dados obtidos para vazão da bomba 2.	34
Tabela 7: Dados obtidos para vazão da bomba 3.	35
Tabela 8: Dados obtidos para vazão da bomba 4.	35
Tabela 9: Valores de pH para KCl.	40
Tabela 10: Valores de pH do eletrodo.	40
Tabela 11: Valores de condutividade do eletrodo para solução de NaCl.	42
Tabela 12: Valores de condutividade do eletrodo para solução de KCl.	42
Tabela 13: Média dos valores de potencial da membrana para solução de NaCl.	43
Tabela 14: Valores de potencial da membrana para solução de KCl.	43
Tabela 15: Valores de potencial da célula para as soluções de NaCl e KCl.	44
Tabela 16: Valores de concentração de sódio antes e após o tratamento.	45
Tabela 17: Comparação de parâmetros para a solução de NaCl.	45
Tabela 18: Valores de concentração de potássio antes e após o tratamento.	46
Tabela 19: Comparação de parâmetros para a solução de KCl.	46
Tabela 20: Consumo energético para as soluções.	47
Tabela 21: Comparação de parâmetros para o NaCl.	49
Tabela 22: Comparação de parâmetros para o KCl.	50

LISTA DE ABREVIATURAS

CONSEMA Conselho Estadual do Meio Ambiente

ED Eletrodialise

OD Oxigênio dissolvido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
1.2 JUSTIFICATIVA	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 Contaminação das águas.....	16
2.2 Indústria petroquímica	18
2.3 Tratamentos de águas contaminadas provenientes do processo petroquímico..	20
2.4 Eletrodialise.....	23
2.4.2 Eletrodialise para remoção de contaminantes.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Materiais.....	27
3.1.1 Soluções de trabalho.....	28
3.1.2 Equipamentos e aparelhos.....	29
3.2 Eletrodialise - sistema de bancada.....	29
3.2.1 Obtenção das vazões de cada bomba centrífuga	31
3.2.2 Obtenção da curva corrente-voltagem (CVC)	31
3.3 Caracterização química.....	32
3.3.1 Extração percentual.....	32
3.3.2 Taxa de desmineralização.....	32
3.3.3 Consumo energético	33
4. RESULTADOS	34
4.1 Obtenção das vazões de cada bomba centrífuga	34
4.2 Obtenção das curvas corrente-voltagem (CVC).....	35
4.3 Experimentos realizados da célula de eletrodialise	38
4.3.1 Comportamento do pH	39
4.3.2 Comportamento da condutividade.....	40
4.3.3 Comportamento dos potenciais da membrana.....	42
4.3.4 Comportamento do potencial da célula	44
4.3.5 Eficiência de remoção	44

4.4 Destino das soluções	47
4.4.1 Eletrólito e solução concentrada	47
4.4.2 Solução tratada	49
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
6. TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

A água é um constituinte da matéria viva, como no homem que é constituído por 60% dela em seu peso, ou em animais aquáticos, em que podem chegar a 98% (VON SPERLING, 2014). A mesma é utilizada para alimentação, higiene, produções industriais, entre outros usos e, deve apresentar algumas propriedades as quais caracterizem a mesma como de boa qualidade, ou seja, livre de poluentes. Os principais poluidores são os resíduos, metais, compostos orgânicos e inorgânicos, que acarretam nas características poluidoras da água, prejudicando o meio ambiente (BELTRAME, 2018).

Diversos são os contaminantes que podem fazer-se presente em águas contaminadas provindas de processos industriais, como efluentes de indústrias de alimentos, de couros, petroquímica, entre outros. Entre eles, podem-se citar os sais inorgânicos e compostos orgânicos, como sulfetos, fenóis e hidrocarbonetos, DQO, DBO, entre outros (SANTOS, 2017; CUNHA, 2014). Praticamente em todo ramo industrial há a geração de efluentes, sendo um deles a indústria petroquímica.

A indústria petroquímica começou a ser reconhecida em meados do século XX, devido à demanda de energia, impulsionada pelo fato da expansão da economia mundial. No Brasil, as perfurações começaram em 1939, na cidade de Lobato, Bahia. Depois de vários estudos sobre a formação do petróleo, sabe-se que o mesmo é originado da decomposição da matéria orgânica (GABARDO, 2007).

O petróleo se encontra em camadas, sendo a água encontrada na parte inferior, acima dela o petróleo e na parte superior o gás natural. Assim, é encontrado em bacias sedimentares, formando jazidas. Nos reservatórios encontram-se, também, impurezas como hidrocarbonetos, compostos inorgânicos, metais, assim como substâncias contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio. Esta água contaminada é conhecida como água produzida e é obtida no processo de extração do petróleo (CUNHA, 2014; FERREIRA, 2016).

A água produzida nos processos da indústria petroquímica possui alta salinidade, podendo gerar um desequilíbrio no meio ambiente, caso seja descartado sem algum tratamento ou até impossibilitando seu uso em caldeiras ou torres de resfriamento (CUNHA, 2014; VENSKE *et al.*, 2016). Dentre os sais presentes em maior abundância na água produzida pode-se citar Na^+ , Ca^{+2} e Cl^- e, em

concentrações menores, K^+ , Al^{3+} e Li^+ . Os íons Na^+ e Cl^- são os responsáveis pela salinidade da água, podendo variar de poucos mg/L até 300.000 mg/L (WALHA *et al.*, 2006). Logo, faz-se necessário o estudo de meios de tratamento das águas que contenham esses contaminantes, podendo ser utilizados processos como adsorção, osmose inversa ou eletrodialise.

A eletrodialise é um sistema de separação por membranas em que se separa o íon desejado através da passagem da água contaminada entre membranas íon-seletivas, denominadas catiônicas e aniônicas, ocorrendo a separação dos íons devido a aplicação de uma corrente elétrica ou diferença de potencial (CAVALCANTI, 2016). Nesta separação, tem-se como produto a geração de duas soluções: o permeado, ou diluído, que pode ser reusado no processo ou descartado ao meio ambiente; e o concentrado, ou salmoura, que contém os íons, e pode ser reutilizado em células de eletrorredução, por exemplo (BELTRAME, 2018).

Neste tratamento é necessário que se tenha alguns cuidados para que se consiga uma boa eficiência, podendo citar: extração percentual, densidade de corrente, transporte iônico, entre outros. Para que se tenha um processo com minimização do fenômeno de polarização da membrana, é necessário que se determine a curva corrente-voltagem, ou seja, através desta curva, utiliza-se valores abaixo da densidade de corrente limite, a fim de evitar a dissociação da água que provoca a precipitação, causando o entupimento da membrana (BITTENCOURT, 2018).

Portanto, este trabalho tem como objetivo principal realizar o tratamento de um efluente sintético simulando uma água produzida provinda do processo de extração do petróleo através de um sistema de eletrodialise de bancada.

1.1 OBJETIVOS

Em busca de alcançar uma água livre de contaminantes que possam prejudicar o meio ambiente, ou a fim de reutilizar a mesma em um processo produtivo, são realizados tratamentos para remoção destes poluentes. Para o respectivo trabalho traçou-se o objetivo geral e os objetivos específicos, que estão descritos abaixo:

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é analisar o processo de eletrodialise para remoção de íons de sódio e potássio em uma solução sintética, simulando a água produzida obtida na extração de petróleo.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- a) Determinar a densidade de corrente recomendada para a realização da eletrodialise;
- b) Acompanhar a variação do pH e da condutividade das soluções com o passar do tempo;
- c) Verificar a remoção dos íons sódio e potássio na densidade de corrente obtida;
- d) Avaliar a taxa de desmineralização e o consumo energético das soluções de trabalho.

1.2 JUSTIFICATIVA

A indústria de petróleo tornou-se importante com o aumento da demanda de energia, a partir de meados da Segunda Revolução Industrial, tornando-se umas das principais fontes de energia do mundo. Além da água produzida, que advém dos processos de extração do petróleo gerando uma grande quantidade de efluente e podendo conter hidrocarbonetos, cianetos, metais e grandes quantidades de sais; gera-se efluente também nas demais operações unitárias da indústria petrolífera (CUNHA, 2014).

A alta salinidade presente nas águas contaminadas geradas nesse processo industrial pode acarretar em incrustações ou corrosões em caldeiras, torres de resfriamento, além de gerar desequilíbrio no meio ambiente (CUNHA, 2014; VENSKE *et al.*, 2016). Como prejuízo ambiental, pode-se citar o aumento do número de células

ricas em mitocôndrias nos peixes expostos à esta água, afetando o seu crescimento e sobrevivência (FARAG & HARPER, 2014). Deste modo, a água deve passar por um tratamento para poder retornar aos rios ou ser reutilizada em outros processos industriais, sendo que um modo possível para realizar esta diminuição da salinidade é por meio de processos de separação por membranas, como a eletrodialise.

Através da eletrodialise, pode-se retirar sais como o cloreto de sódio e cloreto de potássio, obtendo-se duas soluções: a concentrada, que pode ser recuperada e reutilizada em outros processos; e a diluída, que pode ser reusada em processos de extração do petróleo ou ser lançada ao meio ambiente. Deste modo, é importante que seja feito o estudo de métodos de tratamento, como a eletrodialise, destas águas contaminadas obtendo-se uma boa eficiência, a fim de evitar a contaminação do meio ambiente e garantir a qualidade de vida das gerações futuras.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo objetiva apresentar os fundamentos teóricos que serão importantes para o desenvolvimento do trabalho, sendo que serão abordados os seguintes itens: contaminação das águas, indústria petroquímica, tratamentos de águas contaminadas provenientes do processo petroquímico, processo de separação por membranas, eletrodialise e eletrodialise para remoção de contaminantes.

2.1 Contaminação das águas

A água é um constituinte inorgânico que compõe cerca de 70% da superfície da Terra, além de compor 60% do peso do corpo humano. Desta água presente na Terra, 97% está sob forma de água do mar, 2,2% nas geleiras e 0,8% apenas na forma de água doce. Este percentual de água doce apresenta somente 3% de forma superficial, assim demonstrando a importância de se cuidar dos recursos hídricos, evitando sua contaminação (BITTENCOURT & PAULA, 2014; VON SPERLING, 2014; RIBEIRO & ROLIM, 2017).

O uso da água doce está distribuído em 73% para irrigação, 21% para indústria e 6% para o consumo humano, e obtêm-se a mesma somente através dos recursos hídricos. O crescente aumento da população pode ameaçar a disponibilidade de água, pois cresce sua demanda. Deste modo, é preciso reduzir o uso inapropriado de água ou tratá-la para melhorar sua qualidade (BITTENCOURT & PAULA, 2014). Na Tabela 1, pode-se ver os principais setores de contaminação e suas consequências.

Tabela 1: Relação entre a atividade humana e meio ambiente.

Setor	Consequências				
	Sedimentação	Eutrofização	Poluição térmica	OD	Contam. por metais pesados
Agricultura	X	X	X		X
Uso urbano	X	X	X	X	X
Mineração	X	X	X	X	X
Indústrias	X	X	X	X	X

Fonte: Adaptado de Bittencourt & Paula (2014).

Por meio da Tabela 1 tem-se uma relação entre as atividades exercidas e suas respectivas consequências, as quais afetam a qualidade das águas. Assim, para que

a mesma seja, por exemplo, lançada no meio ambiente, há a dependência de alguns parâmetros. Quando se visa o descarte de águas provenientes de processos produtivos há parâmetros físicos, químicos e biológicos que devem ser atingidos. Como contaminantes de características físicas tem-se os sólidos suspensos, coloidais ou dissolvidos bem como os gases. Os de características químicas são os contaminantes inorgânicos ou orgânicos, ou seja, matéria em decomposição ou seres vivos. Ainda, se tem as biológicas que são, também, os seres vivos como animais, vegetais e reino protistas/moneras (BITTENCOURT & PAULA, 2014).

Na Tabela 2, pode-se verificar os principais agentes poluidores das águas.

Tabela 2: Principais agentes poluidores das águas.

Constituinte	Parâmetros representativos	Possível efeito poluidor
Sólidos em suspensão	Sólidos em suspensões totais	<ul style="list-style-type: none"> - Problemas estéticos; - Depósitos de lodo; - Adsorção de poluentes; - Proteção de patogênicos.
Matéria orgânica biodegradável	Demanda Bioquímica de Oxigênio	<ul style="list-style-type: none"> - Consumo de Oxigênio; - Mortandade de peixes; - Condições sépticas.
Nutrientes	Nitrogênio, Fósforo	<ul style="list-style-type: none"> - Crescimento excessivo de algas; - Toxicidade aos peixes (amônia); - Poluição da água subterrânea.
Metais	Elementos específicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)	<ul style="list-style-type: none"> - Toxicidade; - Inibição do tratamento biológico dos esgotos; - Problemas na disposição do lodo na agricultura; - Contaminação da água subterrânea.
Sólidos inorgânicos dissolvidos	Sólidos dissolvidos totais, Condutividade elétrica	<ul style="list-style-type: none"> - Salinidade excessiva; - Toxicidade a plantas; - Problemas de permeabilidade do solo.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2014).

Um dos parâmetros importantes analisados para assegurar a qualidade das águas é a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), que pode causar problemas como a mortandade de peixes e o consumo de oxigênio. Reações podem consumir o oxigênio dissolvido que está na água, gerando a mortandade de peixes igualmente (CAVALCANTI, 2016). Outro fator importante são os nutrientes como o nitrogênio e o fósforo, os quais aumentam o crescimento de algas, a produção de amônia e, conseqüentemente, a contaminação de águas subterrâneas. O nitrogênio, quando

presente em águas contaminadas, pode estar na forma de nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. Quando encontrado destas formas, causam o crescimento de algas (gerando o processo de eutrofização) e são tóxicos aos peixes (BELTRAME *et al.* 2018). O fósforo pode estar presente na forma de fosfatos e fósforo orgânico, sendo localizado em rochas fosfáticas e, assim como o nitrogênio, prejudica o processo de fotossíntese se estiver em altas concentrações nos corpos d'água (ROTTA *et al.* 2019; CAVALCANTI, 2016).

Outro constituinte que pode ser notado são os metais pesados que acarretam em diversos problemas, não somente ao meio ambiente, mas também ao organismo, pelo fato de acumular-se no mesmo. Esta aglomeração pode resultar em doenças, pois os metais pesados apresentam substâncias cancerígenas (LEE 2011; LU 2015). Além disso, como os metais pesados possuem facilidade em se fixar em solos e fauna aquática, podendo ocasionar o aumento progressivo de sua concentração, como é o caso do mercúrio (CAVALCANTI, 2016).

Destacam-se, ainda, os sais que causam restrições no crescimento de plantas, além de provocar diminuição em sua produtividade, pois impedem a passagem de água através de suas células (SILVEIRA *et al.*, 2010). Também geram problemas ao solo como baixa fertilidade e permeabilidade. Na água, diminui o oxigênio dissolvido ocasionando desidratação osmótica nos organismos (CUNHA, 2014).

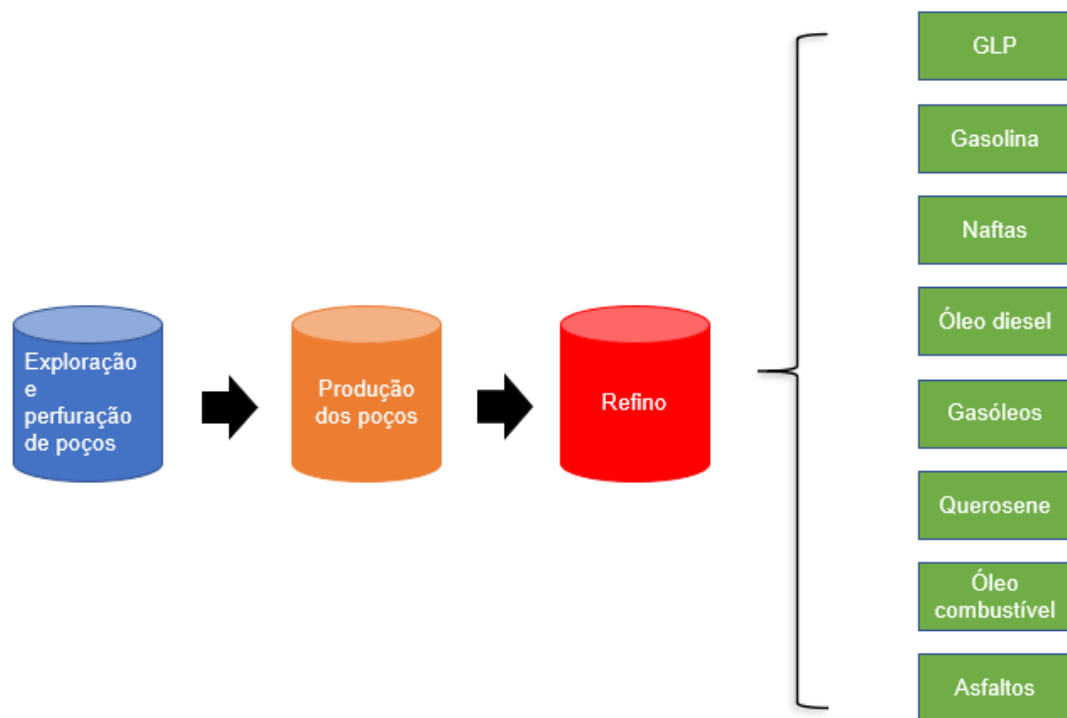
Um dos principais setores industriais que geram água contendo alta salinidade é o ramo da indústria petroquímica, sendo a água gerada conhecida como produzida. Essa água contém grande concentração de sais dissolvidos, sólidos suspensos, além de óleo. Desta forma, obtêm-se efluentes contendo valores altos de sais, que devem passar por um tratamento antes de ser reutilizada ou descartada (CUNHA, 2014).

2.2 Indústria Petroquímica

O petróleo é uma substância que pode se encontrar 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 fundo mar, sendo deteriorada por bactérias e se transformando em uma substância pastosa (CUNHA, 2014; FERREIRA, 2016; PASINI, 2014). Apresenta cheiro característico, densidade menor que da água, caráter oleoso e sua cor pode variar de negro a castanho escuro (PASINI, 2014;

FERREIRA, 2016). Na Figura 1 é apresentado um fluxograma do processo petroquímico.

Figura 1: Fluxograma do processo petroquímico.



Fonte: Adaptado de Gauto & Rosa (2013).

No processo petroquímico ocorre, primeiramente, a exploração em que são realizados os levantamentos de locais que sejam favoráveis a formação de petróleo, evitando erros quando for realizada a perfuração. Esse processo não garante a total existência de petróleo no local, mas sim, é um indício de onde pode-se realizar a perfuração em que tenha maior probabilidade de se encontrar petróleo. Se o mesmo for encontrado, é realizada a avaliação deste para determinar se existe óleos em quantidades comerciais (GAUTO & ROSA, 2013).

Após, os poços são preparados para o início do processo, fazendo a separação do gás natural e do óleo. A água produzida chega à superfície juntamente com o óleo sendo um subproduto deste processo. O óleo é transportado às refinarias, podendo ser transformado em diferentes compostos como Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), gasolina, óleo diesel, asfalto, entre outros (GAUTO & ROSA, 2013; FERREIRA, 2016, da MOTTA et al., 2013). Esta água produzida deve passar por algum tipo de

tratamento antes do seu reuso ou descarte, pelo fato de apresentarem altas concentrações de cátions, como Na^+ e K^+ (FERREIRA, 2016; SANTOS, 2017).

O sódio (Na) é um elemento químico que pode ser encontrado em águas subterrâneas contendo um teor de 0,1 a 100 mg/L (MATOS, 2013). Este elemento é essencial ao corpo humano sendo, geralmente, consumido como cloreto de sódio, porém, caso for utilizado em grandes quantidades pode causar infarto, problemas renais e maior risco de pressão arterial (LÓ, 2017; FABRICIO, 2015).

Também pode resultar em contaminação do solo como aumento de pH e condutividade elétrica, prejudicando o transporte de micronutrientes às plantas. Além disso, ocasiona a impermeabilização pelo fato de se ter uma maior dispersão da argila, pois se tem maior adsorção do sódio (SANTOS *et al.*, 2019).

O potássio (K) é um elemento químico que ocorre em teores inferiores a 10 mg/L em águas subterrâneas pois é altamente assimilado por vegetais, porém, é abundante na crosta terrestre (MATOS, 2013). Este elemento não é visto em sua forma elementar, sendo assim incorporado a outro elemento para seu uso e, geralmente encontrado na forma de cloreto de potássio (EMBRAPA, 2003).

O cloreto de potássio pode estar presente em fertilizantes contribuindo para o aumento da salinidade no meio ambiente, gerando um aumento na pressão osmótica do solo e fazendo com que ocorram problemas no crescimento e desenvolvimento de plantas (PEDROTTI *et al.*, 2015).

2.3 Tratamentos de águas contaminadas provenientes do processo petroquímico

Os processos industriais passam por diversas etapas, sendo que na maioria delas utiliza-se água que gera consideráveis quantidades de efluentes. Estes despejos industriais são constituídos por contaminantes como bactérias, compostos orgânicos dissolvidos, sólidos em suspensão, sólidos totais dissolvidos e metais (CAVALCANTI, 2016). Para que o efluente possa ser lançado nos corpos hídricos, ou até para que o mesmo seja reutilizado nos processos da indústria, o mesmo deve apresentar os valores estabelecidos pela legislação vigente ou demandas do processo produtivo (CAVALCANTI, 2016; SANTOS, 2014; FERREIRA, 2016).

A água produzida resultante da extração do petróleo contém diversos poluentes como metais pesados e toxinas, além de apresentar salinidade quatro vezes maior que a água do mar sendo, assim, necessário passar por algum tratamento para não

contaminar o sedimento marinho (FERREIRA, 2016; MACEDO, 2009). Para determinar a qualidade desta água produzida, no Brasil, existem Resoluções determinadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, o CONAMA. Em 2005, foi estabelecido padrões de qualidade para o lançamento de efluentes pela Resolução 357/2005, sendo complementada em 2011 pela Resolução 430/2011 (BRASIL, 2005, 2011).

Então, para remoção de bactérias, sólidos em suspensão, metais, e demais contaminantes, o efluente provindo de processos da indústria do petróleo passa pelo tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (FERREIRA, 2016; MACEDO, 2009). Primeiramente, separa-se a água produzida que contenha óleo, ou não, dependendo do processo pela qual está água passou. Em seguida, remove-se os sólidos grosseiros presentes no efluente através do gradeamento. Logo após, passa pela desarenação removendo areia e sólidos sedimentáveis e seguindo para equalização. Neste processo, o efluente permanece em um tanque para que não ocorram choques na quantidade e qualidade do efluente (MACHADO, 2008).

No tratamento primário ocorre a separação água/óleo, podendo ser por separador tipo *American Petroleum Institute* (API) ou Caixa Separadora água e óleo, e ainda pode-se fazer as operações de flotação e equalização, evitando choques de carga quando encaminhado ao tratamento secundário (CUNHA, 2014; MACHADO, 2008).

No tratamento secundário, remove-se a DBO e amônia através da degradação da matéria orgânica pelos microrganismos, podendo ser realizado em lodos ativados, lagoas de estabilização, entre outros. Esses microrganismos podem ser anaeróbios ou aeróbios, sendo geralmente utilizado na indústria do petróleo o aeróbio, pois o processo é mais rápido. É realizado neste processo o controle do pH e, após o tratamento, se necessário, segue para um tanque de equalização (CUNHA, 2014; MACHADO, 2008).

No tratamento terciário podem ser utilizados diferentes tipos de tratamentos: métodos convencionais (separador gravitacional, hidrociclone ou flotação) para remover os óleos e graxas, ou não-convencionais (tratamento químico, tratamento físico ou tratamento de separação por membranas) para retirada de sólidos suspensos e metais pesados (FERREIRA, 2016; MACEDO, 2009). Pode-se citar os processos de separação por membranas como um importante tratamento para remoção de contaminantes como metais, sólidos suspensos e sais.

2.3.1 Processo de separação por membranas

Os processos de separação por membranas são utilizados em tratamentos de água visando o seu reuso em outras etapas do processo ou seu descarte adequado no meio ambiente. Podem-se citar as tecnologias de osmose inversa, nanofiltração e eletrodialise (MACEDO, 2018; KRAPF & FERREIRA, 2014). As membranas são uma barreira seletiva em que ocorre a separação entre duas fases. Os processos de filtração podem ser ultrafiltração, nanofiltração, microfiltração, osmose inversa, eletrodialise, entre outras. Na Tabela 3, tem-se os principais processos de separação por membranas.

Tabela 3: Principais processos de separação por membranas.

Processo	Força Motriz	Material que permeia	Aplicações
Microfiltração	ΔP (0,5-2 atm)	Água e sólidos dissolvidos	Clarificação vinhos e cervejas
Ultrafiltração	ΔP (1-7 atm)	Água (solvente), sais solúveis de baixa massa molar	Recuperação de pigmentos/óleos
Nanofiltração	ΔP (5-25 atm)	Água (solvente), sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas
Osmose Inversa	ΔP (15-80 atm)	Água (solvente)	Dessalinização de águas
Eletrodialise	ΔE	Íons	Purificação de águas, concentração de soluções salinas

Fonte: Adaptado de Habert *et al* (2006).

Através da Tabela 3 nota-se que a principal diferença, além dos poros da membrana, entre os tratamentos é a força motriz empregada, sendo que na microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa utiliza-se a diferença de pressão e no processo de eletrodialise utiliza-se a diferença de campo elétrico entre as duas fases (FOLZKE, 2013). Ou seja, a eletrodialise, diferente dos demais processos, aplica um campo elétrico entre dois eletrodos, retirando as espécies iônicas presentes na solução (FOLZKE, 2013; MACEDO, 2018).

A osmose inversa também é um método utilizado no tratamento de águas que apresentam sais, porém neste processo é necessário que seja feito um pré-tratamento removendo íons como Al^+ , Zn^{+2} , descloração, entre outros, em razão da membrana

apresentar uma alta sensibilidade. Além disto, a eletrodialise proporciona alta resistência de vida das membranas e um menor custo operacional (MACHADO, 2008).

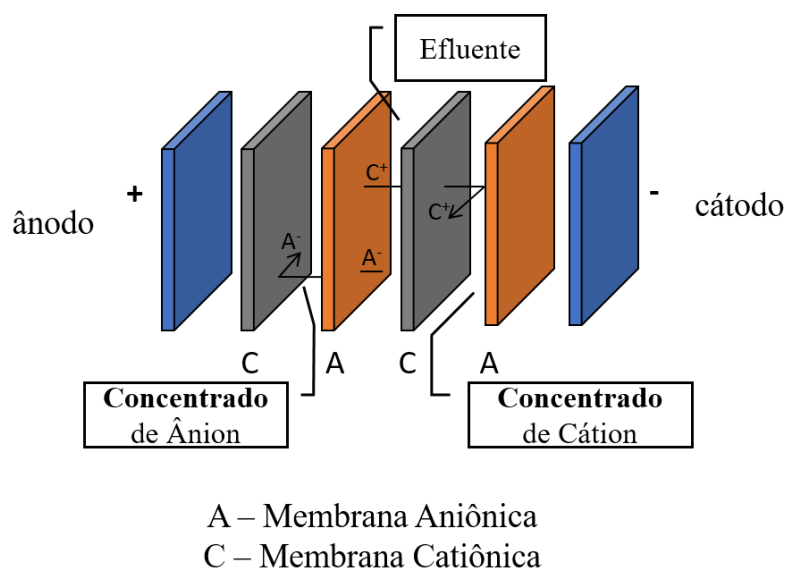
2.4 Eletrodialise

A eletrodialise é uma técnica eletroquímica que utiliza membranas íon-seletivas juntamente com um potencial elétrico aplicado entre dois eletrodos, gerando uma corrente elétrica entre as soluções e removendo os íons presentes na mesma. Essas membranas de troca catiônica e aniônica estão dispostas, de forma alternada, compondo a célula diferencial (ANADÃO, 2010; MACEDO, 2018). Através deste tratamento obtém-se uma solução diluída e uma solução concentrada. O processo de permear a solução, através das membranas seletivas, faz com que ela retenha os íons e obtenha-se uma solução diluída (o tratado) (ANADÃO, 2010; MACEDO, 2018).

Essa solução pode ser descartada ou reutilizada nos processos da indústria, como na reinjeção nos poços- indústria petroquímica- fazendo com que ajude no deslocamento do petróleo, também podendo ser reutilizada em processos de faturamento hidráulico, na exploração e produção do petróleo nos processos de perfuração ou até na preparação do fluido de preparação (SANTOS, 2017; FERREIRA, 2016; MACHADO, 2008).

A Figura 2 apresenta um esquema de separação por membranas.

Figura 2: Representação do sistema de eletrodialise.



Fonte: Adaptado de Beltrame (2018).

A solução contendo os íons passa através do sistema constituído, alternadamente, por membranas catiônicas e aniônicas, juntamente com a aplicação de uma diferença de potencial elétrica. Os íons carregados positivamente (cátions) são retidos na membrana aniônica e os íons negativos (ânions) na catiônica (AKHTER, 2018; ANADÃO, 2010; MACEDO, 2018).

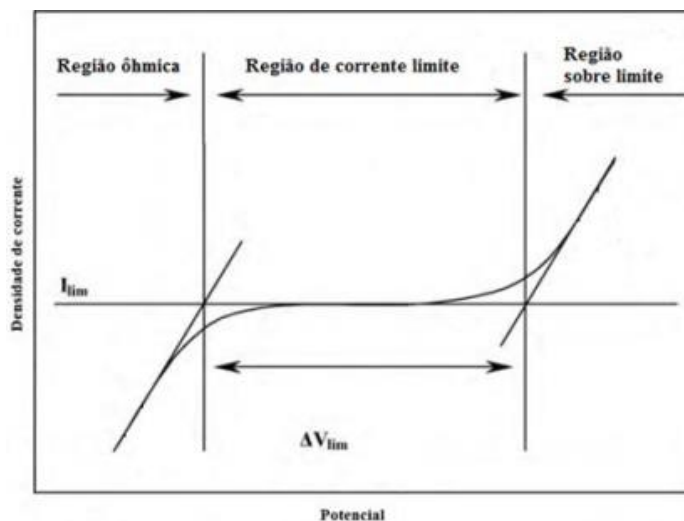
Em cada extremidade da célula tem-se eletrodos de ânodo (positivo) e cátodo (negativo), sendo aplicado um campo elétrico entre eles, fazendo com que os íons presentes na solução migrem através das membranas. Esses eletrodos devem estar em contato com uma solução inerte e que apresente uma boa condutividade elétrica (ROTTA, 2018).

A eletrodialise deve seguir algumas condições para que se consiga uma boa eficiência no processo. Pode-se citar o pH, que deve apresentar valores próximos ao neutro para um maior tempo de utilização da membrana; a temperatura que deve se encontrar abaixo de 60°C e a presença de sólidos suspensos, a qual deve apresentar menos de 1 mg/L, não excedendo o tamanho de 5 µm da partícula (SANTOS, 2016).

Para que se tenha uma maior quantidade de íons por unidade de área de membrana utiliza-se a maior densidade de corrente, porém pode ocorrer a polarização por concentração. Este fenômeno acontece na camada limite da superfície da membrana, em razão do regime de escoamento ser diferente no seio da solução e na superfície da membrana. Assim, ocorre um acúmulo dos íons de um lado da membrana em razão de a concentração de íons na camada limite estar com valor próximo de zero. Deste modo, para que se tenha uma boa eficiência no processo de eletrodialise, é necessário que se faça um estudo a respeito da solução a ser tratada, assim constrói-se a curva corrente-voltagem (do inglês *Current-voltage curves* -CVC) (ALBORNOZ *et al.*, 2019; BITTENCOURT, 2018).

As curvas corrente-voltagem são geradas através da relação entre a corrente aplicada e o potencial da membrana. A densidade de corrente aplicada é encontrada e mede-se o potencial em determinado ponto de corrente (BUZZI *et al.*, 2013), obtendo-se uma curva de CVC, como está demonstrado na Figura 3.

Figura 3: Representação de curva corrente-voltagem padrão.



Fonte: Beltrame, 2018; Chang et al, 2010.

Observa-se, através da Figura 3, que o gráfico possui três regiões características. A primeira região é chamada de região ôhmica e nela tem-se uma relação linear entre o potencial e a densidade de corrente aplicada. Na região II, conhecida como região de corrente limite, ocorre uma variação com a tensão. Na região III, tem-se a região sobre limite, resultando novamente em um aumento da densidade de corrente com o potencial. Este aumento pode ser dado pela dissociação da água, ou seja, íons H^+ e OH^- se separam e seguem para a solução, interferindo na camada limite de difusão da membrana (MACEDO, 2018). A curva corrente-voltagem minimiza o fenômeno de polarização da membrana, visto que assegura a aplicação de uma densidade de corrente abaixo da limite (BELTRAME, 2018; MOURA *et al.*, 2012).

2.4.2 Eletrodialise para remoção de contaminantes

O tratamento por eletrodialise é utilizado em diversos processos, como na recuperação de metais presente em efluentes galvânicos, na remoção de eletrólitos de alimentos e na dessalinização da água (LEE, 2011). Em 2018, Bittencourt e colaboradores avaliaram o processo de ED para remoção de íons provenientes da zincagem eletrolítica ácida e também de efluentes sintéticos, com e sem a presença de aditivos, aplicando valores de corrente acima e abaixo do valor de corrente limite. Este estudo obteve a remoção de 98% dos íons metálicos, como cloreto, potássio e zinco. O desempenho do processo foi influenciado pela densidade de corrente, sendo

que, quando a densidade de corrente aplicada foi superior a limite, foram obtidos menores tempos de processo e com a aplicação de corrente inferior foi obtido um menor consumo de energia.

Silva (2014) estudou a aplicação de eletrodialise para remoção de cloreto de sódio e para o sal supersaturado de carbonato de cálcio, avaliando sua deposição nas membranas. Os resultados obtidos demonstraram que para o cloreto de sódio os dados foram satisfatórios, e para o carbonato de cálcio não foi possível avaliar sua concentração na superfície das membranas.

Sahli *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre a remoção de nitrato através da eletrodialise e verificou-se uma concentração de 46 mg/L de nitrato em uma taxa de desmineralização de 50%. Albornoz *et al.* (2019) aplicou a ED para recuperar água de um esgoto universitário, obtendo uma remoção de nitrato de praticamente 100%, em um tempo de 9 horas de tratamento.

Krapf (2014) analisou a eficiência da eletrodialise para remoção de níquel, sendo obtida uma água livre do metal para reuso e uma água concentrada para reutilização no processo de niquelação. Os resultados, após 13 horas de tratamento, foram de 95% para taxa de desmineralização e 97,43% de extração percentual.

Macedo (2018) avaliou a remoção de cloretos através da ED, utilizando diferentes soluções de cloretos a fim de verificar o efeito dos co-íons no processo. Foi avaliado para os co-íons Na^+ , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Cl^- e obteve-se como resultado que os co-íons influenciam na extração, ou seja, quando maior o raio do co-íon, menor sua extração percentual.

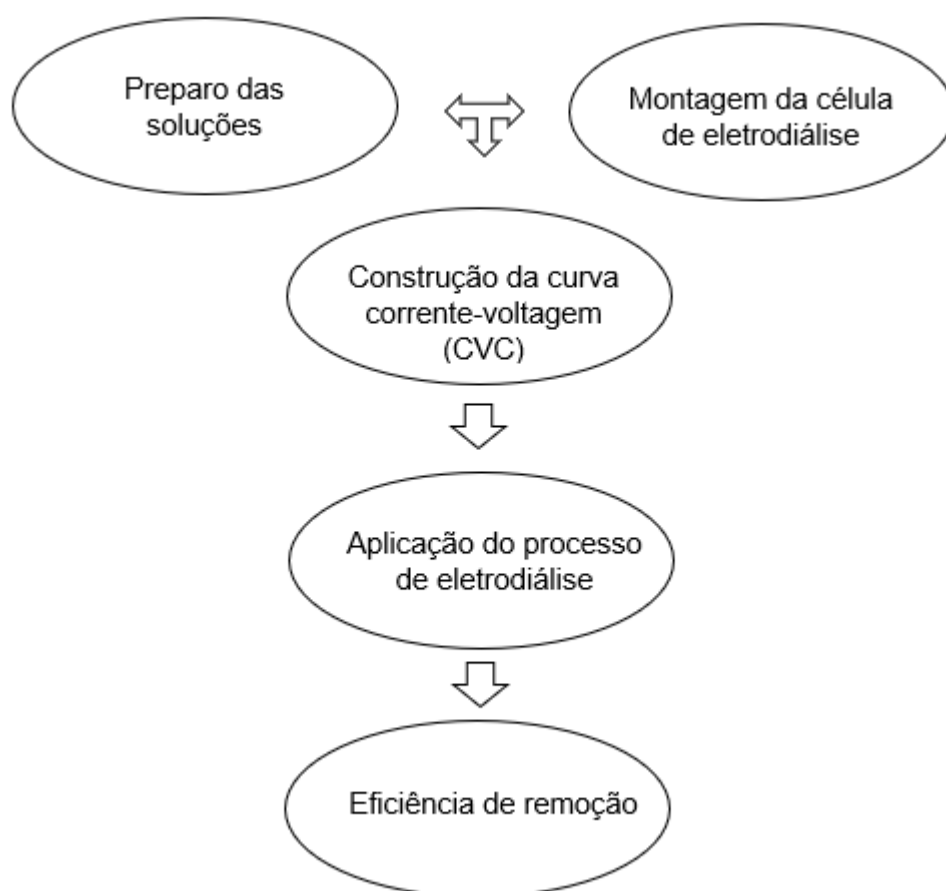
Machado (2008) removeu cloretos de um efluente real de refinaria de petróleo, através do processo de eletrodialise reversa visando o reuso desta água em sistema de resfriamento. Foram realizados testes variando a vazão, número de estágios e potencial. Os resultados otimizados para a célula piloto foram de 2 estágios, potencial da célula de 275 V e 1,1 m³/h, obtendo-se 63% de remoção de sólidos totais dissolvidos e 70% na remoção de cloretos.

Portanto, nota-se que os processos de separação por membranas, mais precisamente a eletrodialise citada neste trabalho, configuram tratamentos para remoção de compostos como zinco, níquel, nitrato, sódio, potássio e cloretos. Deste modo, o processo é eficiente e importante para o tratamento de águas contaminadas, visando o reuso da água em etapas da indústria, contribuindo para diminuição de problemas causadas pelo seu descarte.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No respectivo trabalho foi realizado o processo de eletrodialise para remover cátions como sódio e potássio, de uma água sintética representando um efluente contaminado provindo de um processo da indústria petroquímica. Na Figura 4 é apresentado um resumo da metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho.

Figura 4: Representação da metodologia.



Fonte: A Autora, 2021.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados no respectivo trabalho serão descritos nos seguintes itens: soluções de trabalho, equipamentos e aparelhos.

3.1.1 Soluções de trabalho

As soluções sintéticas de trabalho foram baseadas em estudos como o de Macedo (2018) que utilizou 320 mg/L de cloreto de sódio, Venske (2016) que tratou um efluente contendo 227 mg/L de sódio e Gomes (2009) com 245 mg/L de potássio. Preparou-se soluções sintéticas que continham 319,60 mg/L de cloreto de sódio e 406,20 mg/L de cloreto de potássio. Para o preparo da solução foi utilizado água destilada. Escolheu-se o cloreto de sódio e cloreto de potássio em razão de serem abundantes em águas subterrâneas, influenciando neste ecossistema.

Os reagentes utilizados foram: cloreto de sódio P.A., da marca Química Moderna (P.M. 58,44) e cloreto de potássio P.A., da marca Synth (P.M. 74,55), simulando água de lavagem de um processo de extração de petróleo. Preparou-se as soluções com água destilada e as mesmas foram mantidas refrigeradas. Ainda, foi preparado a solução de sulfato de sódio (4 g/L) com o reagente da marca Química Moderna (P.M. 142,04) que foi usada no compartimento do eletrodo.

As membranas utilizadas foram:

- Membrana catiônica: HDX 100, fornecidas pela Hidrodex;
- Membrana aniônica: HDX 200, fornecidas pela Hidrodex.

A área da membrana foi de 16 cm². As propriedades das mesmas seguem na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades das membranas HDX 100 e HDX 200.

Parâmetro	Unidade	HDX 100	HDX 200
Grupo funcional	-	-SO ₃ ⁻	-NR ₃ ⁺
Resistência elétrica 0,1N NaCl	Ωcm ²	≤ 20	≤ 20
Contenção de água	%	35-50	30-45
Grau de expansão	%	≤ 2	≤ 2
Resistência à ruptura	Mpa	≥ 0,6	≥ 0,6
Capacidade de troca iônica	Mol/kg (seca)	≥ 2	≥ 1,8

Fonte: Beltrame 2018; Bittencourt, 2018.

A Figura 5 representa as membranas utilizadas no desenvolvimento do estudo. A membrana de coloração rosa corresponde a catiônica e a de coloração verde aniônica.

Figura 5: Membrana catiônica (a) e aniônica (b).



Fonte: A Autora, 2021.

3.1.2 Equipamentos e aparelhos

Este trabalho consistiu no uso do processo de eletrodialise, a fim de realizar-se a separação dos íons, através de membranas íon-seletivas, por diferentes densidades de corrente dentro da faixa de corrente limite. O trabalho foi desenvolvido em um sistema de bancada.

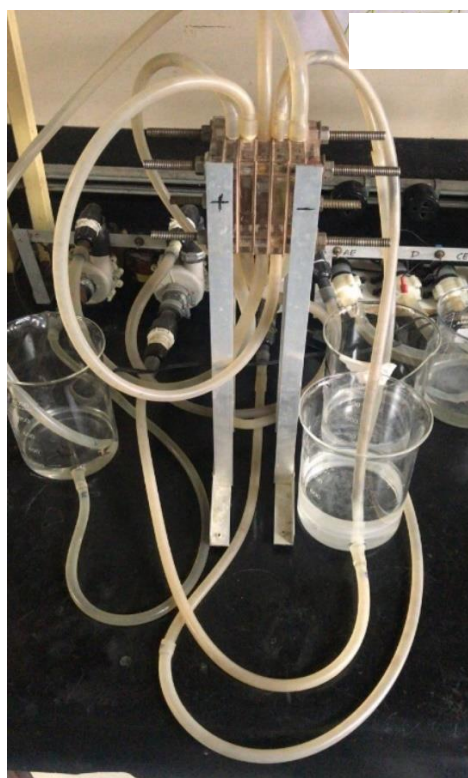
Para aplicação da corrente elétrica utilizou-se a fonte PS-7000 de 0-36V, 0-3A da marca Icel Manaus e três multímetros das marcas Chip SCE, Mister e Icel Manaus para determinar a corrente aplicada no tratamento. Durante o experimento mediu-se o pH de cada compartimento através do pHmetro DM-22 da marca Digimed. Também foi monitorada a condutividade das soluções através de um Condutivímetro Modelo 8361 da marca AZ. Foram coletadas alíquotas iniciais e finais da solução sintética a ser tratada para a análise da concentração em um cromatógrafo iônico DIONEX ICS-1100, coluna e supressora de cátions ION PAC CG12A e CS12A 2 mm, respectivamente, localizado no Laboratório da Universidade do Vale do Rio dos Sinos-São Leopoldo.

3.2 Eletrodialise - Sistema de Bancada

Os experimentos foram realizados em um sistema de eletrodialise de bancada (Figura 6), em duplicata, com soluções sintéticas baseadas nos trabalhos de Macedo (2018), Venske (2016) e Gomes (2009) e com diferentes densidades de corrente dentro dos valores obtidos na CVC. As soluções consistiram em 319,60 mg/L de cloreto de sódio e de 406,20 mg/L de cloreto de potássio, que foram utilizadas nos

compartimentos de concentrado de cátions, concentrado de ânions e solução diluída (tratada). No compartimento de eletrodo, utilizou-se a solução de Na_2SO_4 (4 g/L), sendo recirculada durante o tratamento. Em cada compartimento utilizou-se 500 mL das respectivas soluções. Segue na Figura 6 a configuração da célula de eletrodiálise de bancada:

Figura 6: Configuração da célula de eletrodiálise.



Fonte: A Autora, 2021.

A célula consistiu em cinco compartimentos sendo separados por membranas HDX100 e HDX200 com distância entre elas de 10×10^{-3} m e contendo uma área de 16 cm^2 . Nas extremidades da célula foram utilizados eletrodos de titânio cobertos com óxido de titânio e rutênio na proporção de 70/30 como ânodo e cátodo, para aplicação da corrente utilizada nos experimentos, ambos com área geométrica de 16 cm^2 . Para medição da diferença de potencial entre as interfaces da membrana utilizaram-se multímetros conectados a fios de platina.

3.2.1 Obtenção das vazões de cada bomba centrífuga

As vazões das bombas centrífugas utilizadas para circulação das soluções foram definidas em cada compartimento (concentrado de cátions, concentrado de ânions, eletrodo e a solução a ser tratada) a partir da medição do tempo necessário para completar uma proveta de 250 mL. A medida do tempo foi realizada através de um cronômetro de celular. Para cada bomba mediu-se 5 vezes o tempo necessário e, calculou-se a média dos valores encontrados. As vazões foram obtidas para caracterização do sistema, não interferindo significativamente na análise realizada.

3.2.2 Obtenção da curva corrente-voltagem (CVC)

A curva corrente-voltagem foi obtida para que o processo de tratamento seja conduzido dentro da faixa de corrente limite, minimizando o fenômeno de polarização da membrana. Assim, foi necessário obter a curva antes de iniciar-se o tratamento. A metodologia consistiu nas seguintes etapas:

- 1) Utilizou-se a célula de eletrodiálise de bancada;
- 2) No compartimento do eletrodo foi adicionado 500 mL da solução sintética de Na_2SO_4 (4,0 g/L), ao passo que nos demais compartimentos fez-se o uso das soluções de trabalho (soluções sintéticas de KCl e NaCl);
- 3) Circulou-se a solução durante 20 minutos no sistema, com a finalidade de obter-se uma estabilização do mesmo, a fim de evitar possíveis interferências externas. Desligou-se o sistema e deixou-se em repouso para ocorrer a ambientação da membrana;
- 4) Após o repouso, ligou-se o sistema e deixou-se circular durante 20 minutos, sem aplicação de corrente;
- 5) Ligou-se a fonte, ajustou-se a corrente elétrica e foram aplicados incrementos de corrente a cada 2 minutos. Anotou-se os valores de potencial da membrana aniônica e catiônica (mV), potencial da célula (mV) e corrente (mA) e aplicou-se novamente a próxima corrente. Para medição da diferença de potencial foram usados fios de platina em cada lado da membrana catiônica e aniônica;
- 6) Dos valores obtidos, gerou-se o gráfico da corrente pelo potencial da membrana e, encontrou-se as regiões I, II e III (conforme item 4.2).

Através destas regiões foi obtido o valor de corrente limite e utilizou-se 80% deste valor.

3.3 Caracterização química

A eficiência da remoção dos íons presentes na solução foi obtida através de cálculos de extração percentual, taxa de desmineralização e consumo energético.

3.3.1 Extração percentual

Através do tratamento por eletrodialise é obtido um valor de extração percentual, que demonstra o quanto foi removido de determinada espécie iônica (SANTOS, 2016). A extração percentual (E_p), pode ser obtida pela Equação 1:

$$E_p(\%) = \frac{C_f - C_i}{C_i} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Sendo:

E_p = extração percentual (%);

C_f = concentração do íon no tempo final;

C_i = concentração do íon no tempo inicial.

3.3.2 Taxa de desmineralização

Outro parâmetro importante é a taxa de desmineralização utilizada para avaliar o desempenho do processo (BITTENCOURT, 2018). Essa taxa mostra a quantidade total de íons que foram retirados do efluente, podendo ser calculada pela Equação 2:

$$Td(\%) = \left[\frac{\lambda_i - \lambda_t}{\lambda_i} \right] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

Td = taxa de desmineralização (%);

λ_i = condutividade inicial da solução no compartimento do efluente ($\mu\text{S}/\text{cm}$);

λ_t = condutividade da solução em função do tempo de ensaio no compartimento do efluente ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

3.3.3 Consumo energético

Também, calculou-se o consumo de energia do processo (BITTENCOURT, 2018). Esse valor demonstra a quantidade de energia necessária para a remoção dos íons presentes na solução, podendo ser calculada pela Equação 3:

$$Ce = \frac{U \times I \times t}{V \times (Ci - Cf)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Ce = Consumo energético (Kwh/kg);

U = Potencial elétrico (V);

I = Corrente (A);

t = Tempo (h);

V = Volume (L);

Ci = Concentração inicial de íons no compartimento do efluente (g/L);

Cf = Concentração final de íons no compartimento do efluente (g/L).

4. RESULTADOS

Os ensaios na célula de eletrodialise foram realizados para as duas soluções: cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), para as quais foram obtidas, primeiramente, as curvas corrente-voltagem (CVC), que proporcionaram a determinação da corrente limite para o tratamento de cada solução. Foram acompanhados o comportamento do pH, da condutividade, potenciais das membranas e da célula durante os ensaios. Por fim, foi obtido a extração percentual, a taxa de desmineralização e o consumo energético para cada solução de trabalho.

4.1 Obtenção das vazões de cada bomba centrífuga

As vazões das bombas centrífugas foram obtidas pelo tempo decorrente para completar uma proveta de 250 mL, repetindo o procedimento 5 vezes. Através dos valores de tempo encontrados calculou-se a vazão para cada bomba gerando a média das vazões e o desvio-padrão. Nas Tabelas 5, 6, 7 e 8 estão representados os valores encontrados para cada bomba.

Tabela 5: Dados obtidos para vazão da bomba 1.

Bomba 1					
Tempo (s)	Volume (L)	Vazão (L/s)	Vazão (L/h)	Média (L/h)	Desvio-padrão
11,69	0,25	0,0214	76,9889	76,1	0,884
11,78	0,25	0,0212	76,4007		
11,74	0,25	0,0213	76,6610		
12,02	0,25	0,0208	74,8752		
11,93	0,25	0,0210	75,4401		

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 6: Dados obtidos para vazão da bomba 2.

Bomba 2					
Tempo (s)	Volume (L)	Vazão (L/s)	Vazão (L/h)	Média (L/h)	Desvio-padrão
7,83	0,25	0,0319	114,9425	115,0	2,005
7,77	0,25	0,0322	115,8301		
7,73	0,25	0,0323	116,4295		
7,75	0,25	0,0323	116,1290		
8,07	0,25	0,0310	111,5242		

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 7: Dados obtidos para vazão da bomba 3.

Bomba 3					
Tempo (s)	Volume (L)	Vazão (L/s)	Vazão (L/h)	Média (L/h)	Desvio-padrão
10,76	0,25	0,0232	83,6431	85,3	1,356
10,71	0,25	0,0233	84,0336		
10,46	0,25	0,0239	86,0421		
10,49	0,25	0,0238	85,7960		
10,37	0,25	0,0241	86,7888		

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 8: Dados obtidos para vazão da bomba 4.

Bomba 4					
Tempo (s)	Volume (L)	Vazão (L/s)	Vazão (L/h)	Média (L/h)	Desvio-padrão
10,42	0,25	0,0240	86,3724	84,3	2,250
10,37	0,25	0,0241	86,7888		
10,72	0,25	0,0233	83,9552		
11,06	0,25	0,0226	81,3743		
10,81	0,25	0,0231	83,2562		

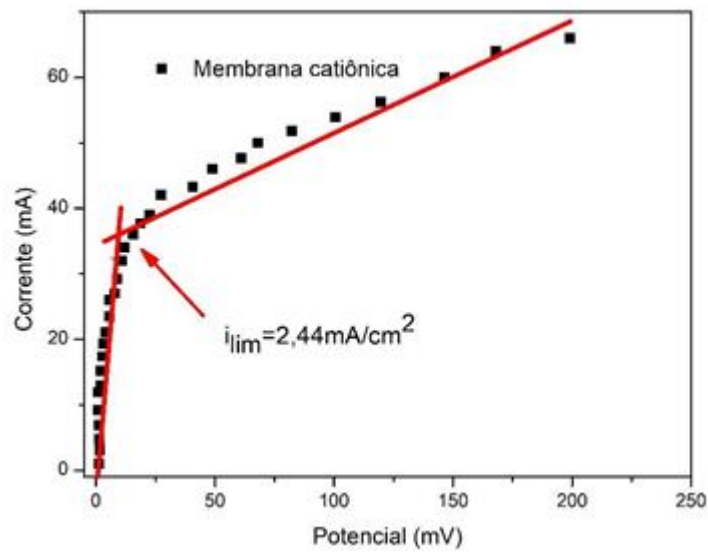
Fonte: A Autora, 2021.

Através das Tabelas 5, 6, 7 e 8 é possível verificar que a bomba 2 apresentou vazão maior do que as demais bombas, isto se deve ao fato desta bomba possuir uma mangueira de maior diâmetro do que as demais ou devido a rotação da bomba ser superior, conseqüentemente, a vazão deste compartimento será maior. As bombas 1, 3 e 4 apresentaram valores próximos de vazão.

4.2 Obtenção das curvas corrente-voltagem (CVC)

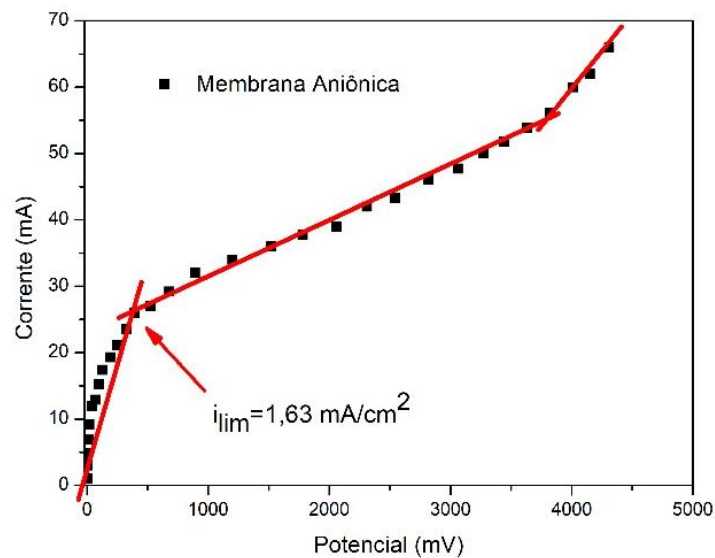
No respectivo trabalho foram traçadas curvas corrente-voltagem objetivando a obtenção dos valores de corrente limite, a fim de evitar o fenômeno de polarização da membrana. As Figuras 7 e 8 demonstram as curvas corrente-voltagem obtidas para a solução de cloreto de sódio para a membrana catiônica e aniônica, respectivamente.

Figura 7: Curva corrente-voltagem obtida para a membrana catiônica para a solução de cloreto de sódio.



Fonte: A Autora, 2021.

Figura 8: Curva corrente-voltagem obtida para a membrana aniônica para a solução de cloreto de sódio.



Fonte: A Autora, 2021.

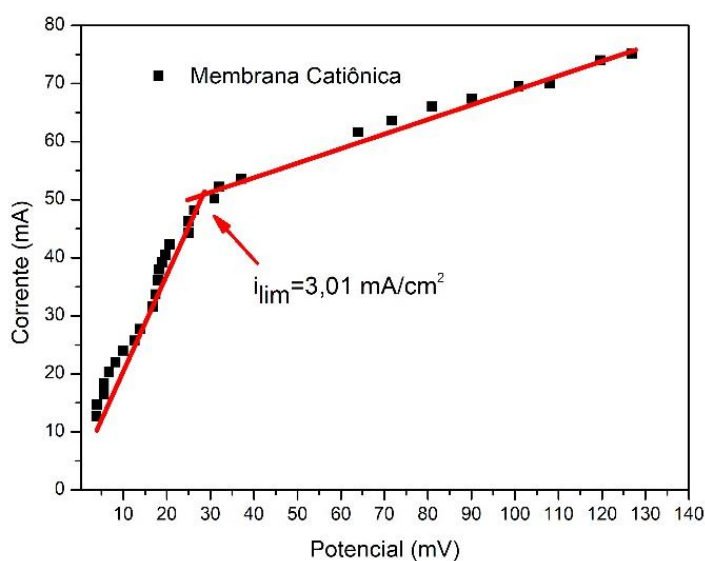
Através dos resultados apresentados nas Figuras 7 (curva corrente-voltagem obtida para a membrana catiônica) e 8 (curva corrente-voltagem obtida para a membrana aniônica) verifica-se os valores de corrente limite obtidos, onde ocorre a intersecção da 1ª e 2ª região da curva corrente-voltagem. A partir deste valor calcula-se 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 8 obteve-se a 3ª região da curva, que pode ser gerada pela polarização por convecção como, por exemplo, a dissociação da água (BITTENCOURT, 2018).

Para a membrana catiônica obteve-se o valor de densidade de 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 $1,3 \text{ mA/cm}^2$.

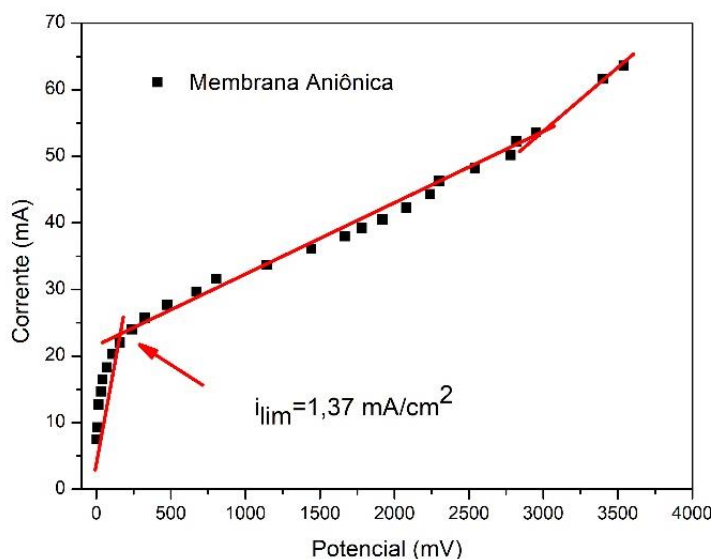
Para o cloreto de potássio foi realizado o mesmo processo, sendo os resultados apresentados na Figura 9 para a membrana catiônica e Figura 10 para a membrana aniônica.

Figura 9: Curva obtida para a membrana catiônica para a solução de cloreto de potássio.



Fonte: A Autora, 2021.

Figura 10: Curva obtida para a membrana aniônica para a solução de cloreto de potássio.



Fonte: A Autora, 2021.

Através dos resultados apresentados na Figura 9 (curva corrente-voltagem obtida para a membrana aniônica) e Figura 10 (curva corrente-voltagem obtida para a membrana aniônica) os valores de corrente limite foram encontrados na intersecção da 1ª e 2ª região das curvas obtidas. Nota-se que na Figura 10 também foi alcançado a 3ª região da curva como na Figura 8, demonstrando que pode estar ocorrendo a dissociação da água.

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, por apresentar menor valor, indicando que o sistema está limitado por esta membrana. Utilizou-se 80% da densidade de corrente limite encontrada para que se evite o fenômeno de polarização da membrana, resultando em $1,1 \text{ mA/cm}^2$.

4.3 Experimentos realizados da célula de eletrodialise

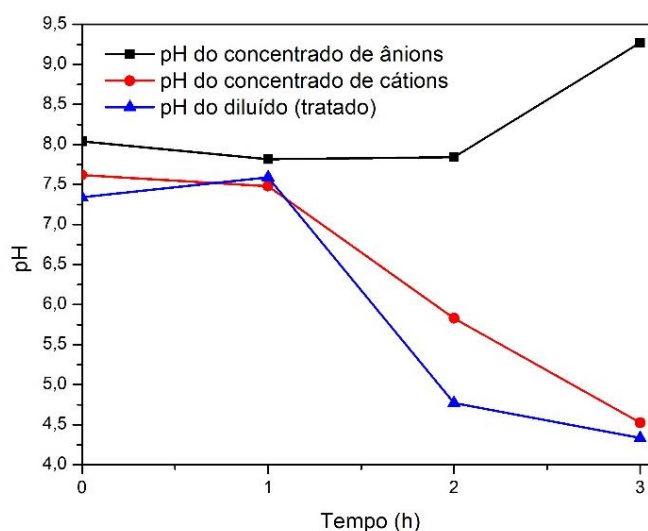
No respectivo trabalho, as soluções sintéticas foram tratadas por eletrodialise buscando avaliar a eficiência de remoção dos íons em solução através das membranas íon-seletivas, na densidade de corrente obtida. Acompanhou-se o comportamento do pH e condutividade das soluções, além de avaliar a eficiência de tratamento por meio da extração percentual, taxa de desmineralização e consumo

energético. O tratamento foi realizado até que se atingisse o valor final de condutividade de $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ em razão de que a água de abastecimento deve apresentar uma condutividade próxima a este valor (BITTENCOURT, 2018; BENVENUTI, 2017).

4.3.1 Comportamento do pH

Através do monitoramento do pH, pelo período de 3 horas, para a solução de cloreto de sódio, foi obtido o comportamento para a solução do tratado, concentrado aniônico e catiônico (Figura 11).

Figura 11: Curvas obtidas de pH x tempo para a solução de NaCl.



Fonte: A Autora, 2021.

Os íons presentes em cada compartimento podem influenciar no pH de cada solução, como percebido na Figura 11. 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, ocorre 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).

Para a solução de cloreto de potássio são apresentados os valores de pH inicial e final para cada comprimento. Segue na Tabela 9 os valores encontrados:

Tabela 9: Valores de pH para KCl.

Tempo (h)	pH tratado	pH do concentrado de cátions	pH do concentrado de ânions
0	7,57	7,33	6,93
4	4,25	3,90	10,15

Fonte: A Autora, 2021.

Analisando a tabela é visto que os valores de pH em relação ao tempo comportaram-se da mesma forma que a Figura 11 (Comportamento do pH x tempo para a solução de NaCl), ocorrendo a diminuição do pH nas soluções de tratado e concentrado catiônico e aumento do pH no concentrado aniônico.

Já a solução do eletrodo, apresentou pequenas variações de pH como demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de pH do eletrodo.

Tempo (h)	pH do eletrodo
0	7,7
1	7,2
2	7,2
3	7,2

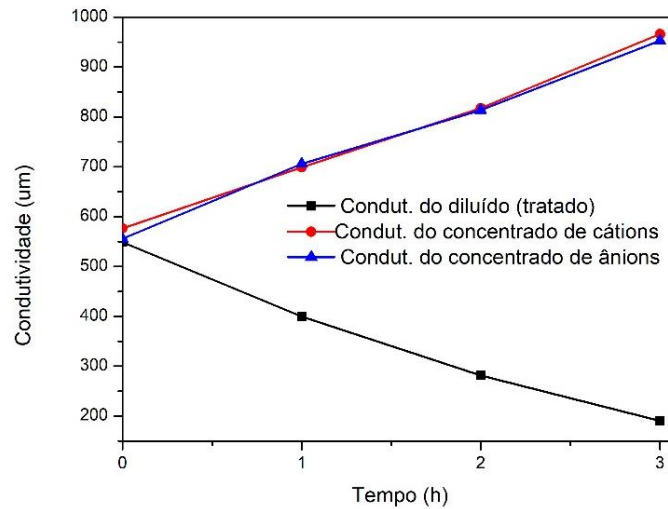
Fonte: A Autora, 2021.

Nota-se que houve uma pequena alteração do pH desta solução, pois os íons desta não migram para as demais soluções, a mesma é apenas recirculada no sistema. Esta pequena variação se deve à reutilização desta solução nos ensaios realizados em busca do mínimo descarte possível. Este reuso faz com que os íons possam migrar, por diálise, entre as membranas, justificando essa mínima alteração no valor de pH (BITTENCOURT, 2018).

4.3.2 Comportamento da condutividade

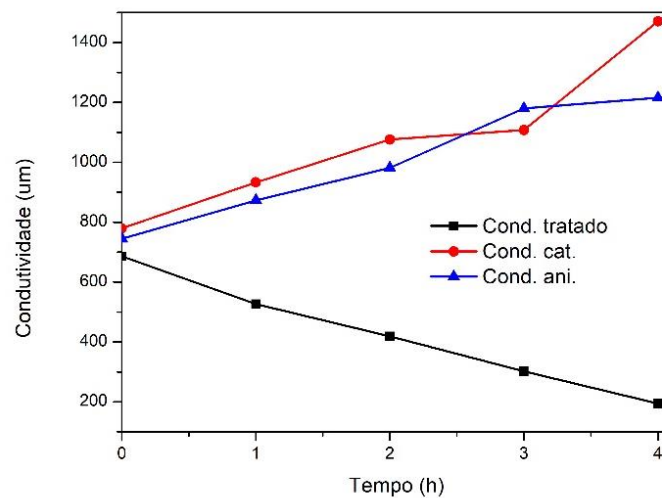
O comportamento da condutividade também é um parâmetro influenciado pelo transporte dos íons. Através do monitoramento deste fator de hora em hora, por um período de 3 horas, gerou-se os gráficos apresentados nas Figuras 12 e 13.

Figura 12: Condutividade obtida para o NaCl.



Fonte: A Autora, 2021.

Figura 13: Condutividade obtida para o KCl.



Fonte: A Autora, 2021.

As Figuras 12 e 13 demonstram que a condutividade do tratado diminui, em ambas as soluções, evidenciando que os sais estão sendo retirados da solução a ser tratada e, conseqüentemente, ocorrendo 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 atingiram-se os valores de condutividade menores do que 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ no compartimento do tratado, que era o valor mínimo delimitado desde o início do trabalho. Este valor foi definido em razão de que a água de abastecimento deve apresentar uma condutividade próxima a este

valor (BITTENCOURT, 2018; BENVENUTI, 2017). Para o cloreto de sódio foi obtido o valor de condutividade de $190,5 \pm 6,36 \mu\text{S/cm}$, após 3 horas de ensaio, e para o cloreto de potássio chegou-se no valor de $194 \pm 3,54 \mu\text{S/cm}$, após 4 horas de tratamento. Essa diferença de tempo se deve ao fato de a solução de cloreto de sódio apresentar uma condutividade inicial de $549 \mu\text{S/cm}$ enquanto que a solução de cloreto de potássio continha $686,5 \mu\text{S/cm}$. Essas diferenças de condutividade se devem ao valor inicial das concentrações de cada íon, sendo que para o cloreto de sódio era de $319,60 \text{ mg/L}$ e para o cloreto de potássio foi de $406,20 \text{ mg/L}$.

A condutividade do eletrodo nas soluções de cloreto de sódio e cloreto de potássio podem ser avaliadas conforme Tabela 11 e 12, respectivamente.

Tabela 11: Valores de condutividade do eletrodo para solução de NaCl.

Tempo (h)	Condutividade do eletrodo ($\mu\text{S/cm}$)
0	5055
1	5025
2	5030
3	4855

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 12: Valores de condutividade do eletrodo para solução de KCl.

Tempo (h)	Condutividade do eletrodo ($\mu\text{S/cm}$)
0	5325
1	5215
2	5175
3	5140
4	5050

Fonte: A Autora, 2021.

É perceptível, através das Tabelas 11 e 12, que ocorre a diminuição da condutividade do eletrodo com o passar do tempo, demonstrando que, mesmo que a solução não esteja sofrendo significativas alterações iônicas, pode ocorrer a migração destes íons pelas membranas (conforme citado no item 4.3.1).

4.3.3 Comportamento dos potenciais da membrana

Os potenciais da membrana também foram parâmetros acompanhados durante o processo de eletrodialise. Através da Tabela 13 e 14 estão demonstrados a média dos valores encontrados para o potencial da membrana catiônica e aniônica para as soluções de NaCl e KCl, respectivamente.

Tabela 13: Média dos valores de potencial da membrana para solução de NaCl.

Tempo (h)	Potencial da membrana catiônica (mV)	Potencial da membrana aniônica (mV)
0	10,0	184,3
1	8,25	321,0
2	10,9	1119,5
3	19,25	2325,5

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 14: Valores de potencial da membrana para solução de KCl.

Tempo (h)	Potencial da membrana catiônica (mV)	Potencial da membrana aniônica (mV)
0	0,8	58,7
1	3	130
2	5,9	864,5
3	9,55	1808,5
4	23	2560

Fonte: A Autora, 2021.

É possível verificar, por meio das Tabelas 13 e 14, que o potencial da membrana catiônica e aniônica aumentam durante o ensaio. Isto pode ocorrer devido à diminuição de íons, 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. Essa polarização pode ser gerada pela fixação do valor de densidade de corrente limite (Equação 4) (LEE *et al.*, 2006).

$$i_{lim} = \frac{C_o \times D \times Z_j \times F}{\delta \times (t_m \times t_s)} \quad \text{Equação 4}$$

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.

Por meio da Equação 4, pode-se verificar que a corrente limite é diretamente proporcional a concentração iônica da solução (C_o), assim, conforme ocorre a diminuição da concentração iônica do diluído, deveria ser diminuída a corrente limite, mas este parâmetro está fixado, sendo uma possível causa a polarização por concentração na interface da solução diluída a membrana (ROTTA, 2018; LEE *et al.*, 2006).

4.3.4 Comportamento do potencial da célula

O potencial da célula foi averiguado durante o tratamento feito para as soluções de cloreto de sódio e cloreto de potássio, apresentando os valores demonstrados na Tabela 15.

Tabela 15: Valores de potencial da célula para as soluções de NaCl e KCl.

Tempo (h)	Potencial da célula para o NaCl (mV)	Potencial da célula para o KCl (mV)
0	10885	9605
1	11425	9895
2	12740	10745
3	14980	12360
4	-	14730

Fonte: A Autora, 2021.

Conforme o passar do tempo ocorreu o aumento do potencial da célula, pois com o tratamento acontece a escassez dos íons no compartimento a ser tratado (diluído), o que diminui a condutividade da solução e aumenta o potencial da célula (BITTENCOURT, 2018). Como o cloreto de potássio possui uma concentração inicial de 406,20 mg/L necessita de um valor inicial de potencial da célula menor do que o cloreto de sódio, que apresenta 319,60 mg/L de concentração inicial.

4.3.5 Eficiência de remoção

A concentração dos íons foi um parâmetro analisado no trabalho. As amostras foram coletadas no início e no final de cada tratamento, sendo feitas em duplicata. A

solução de NaCl foi coletada em 0 hora e após 3 horas de processo e seus valores de concentração estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Valores de concentração de sódio antes e após o tratamento.

Ensaio	Concentração inicial de sódio (mg/L)	Concentração final de sódio (mg/L)
1	128,74	29,27
2	126,79	34,99

Fonte: A Autora, 2021.

Com os valores de concentração obtidos, a média foi de $127,77 \pm 0,97$ mg/L para a amostra inicial e, $32,13 \pm 2,86$ mg/L para a solução tratada. A partir disso, calculou-se a extração percentual (Ep), através da Equação 1, para os cátions de sódio e, comparou-se com o trabalho de Macedo (2018), como demonstrado na Tabela 17:

Tabela 17: Comparação de parâmetros para a solução de NaCl.

Parâmetros	Macedo (2018)	Vogel (2021)
Ep (%)	$49 \pm 1,55$	$66,44 \pm 3,24$
Densidade de corrente limite (mA/cm ²)	1,63	1,3
Concentração inicial de NaCl (mg/L)	320	319,60
Tempo de tratamento (h)	1,5	3

Fonte: A Autora, 2021.

A concentração inicial de Macedo foi de 320 mg/L, sendo um valor próximo ao utilizado no respectivo trabalho (319,60 mg/L). A densidade de corrente também apresentou proximidade nos dois trabalhos (1,63 mA/cm² e 1,3 mA/cm²) podendo ter interferido na extração percentual assim como a diferença dos tempos de tratamento. Assim, a extração percentual de sódio na solução de cloreto de sódio no respectivo trabalho foi de $66,44 \pm 3,24\%$, obtendo-se um valor satisfatório se comparado com Macedo que alcançou $49 \pm 1,55\%$.

Para as soluções de KCl, coletou-se amostras no início e após 4 horas de tratamento. As análises iniciais e finais apresentaram os valores da Tabela 18:

Tabela 18: Valores de concentração de potássio antes e após o tratamento.

Ensaio	Concentração inicial de potássio (mg/L)	Concentração final de potássio (mg/L)
1	211,76	36,31
2	213,75	34,32

Fonte: A Autora, 2021.

Com estes valores de concentração a média foi de $212,76 \pm 0,99$ mg/L para a amostra inicial e $35,32 \pm 0,99$ mg/L para a solução tratada. A partir disso, calculou-se a extração percentual (E_p) para os cátions de potássio e, comparou-se com o trabalho de Bittencourt (2018), como apresentado na Tabela 19:

Tabela 19: Comparação de parâmetros para a solução de KCl.

Parâmetros	Bittencourt (2018)	Vogel (2021)
E_p (%)	69,8	$77,86 \pm 0,73$
Densidade de corrente limite (mA/cm ²)	5,00	1,37
Concentração inicial de potássio (mg/L)	1050	212,80
Tempo de tratamento (h)	4	4

Fonte: A Autora, 2021.

Percebe-se a partir da análise dos dados que há uma maior concentração inicial de potássio no trabalho desenvolvido por Bittencourt (2018), identificando que o íon é removível tanto em concentrações maiores quanto em menores. Pelo fato de apresentar concentrações maiores, o mesmo utilizou uma maior densidade de corrente para remoção, porém empregou 70% da corrente limite, diferente do respectivo trabalho em que foi usado 80% da corrente obtida. Mesmo com estas diferenças houve uma proximidade de extração percentual entre os dois trabalhos.

Também foi calculado a taxa de desmineralização através da Equação 2. Para o sódio obteve-se a taxa de $65,30 \pm 0,01\%$ e para o potássio apresentou-se uma taxa de desmineralização de $71,74 \pm 0,01\%$. Seria possível a obtenção de uma maior 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 (conforme Equação 2). (BENVENUTI, 2017; MACEDO, 2018).

Calculou-se o consumo de energia do processo pela Equação 3. A extração do sódio na solução de cloreto de sódio apresentou um consumo de energia de 0,64 kWh/Kg e para o potássio na solução de cloreto de potássio foi de 0,16 kWh/Kg. A

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 (Tabela 20).

Tabela 20: Consumo energético para as soluções.

Solução	Íon	Potencial (V)	Corrente (A)	Tempo (h)	Volume (L)	Conc. inicial (g/L)	Conc. final (g/L)
NaCl	Na ⁺	0,392	0,026	3	0,5	0,128	0,032
KCl	K ⁺	0,157	0,022	4	0,5	0,213	0,035

Fonte: A Autora, 2021.

4.4 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, reduzir as 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: a tratada com o mínimo de íons em solução e a concentrada, rica em íons. Além dessas, há o eletrólito, no qual neste estudo, é o sulfato de sódio (4 g/L).

4.4.1 Eletrólito e solução concentrada

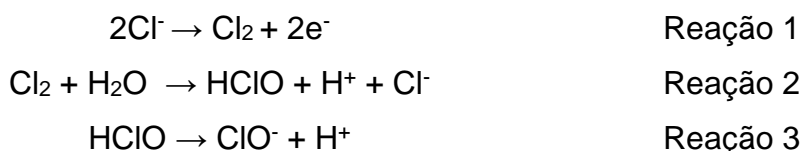
O eletrólito (eletrodo), como é composto somente por Na₂SO₄, pode ser reaproveitado durante o próprio processo de tratamento de eletrodialise, sendo adicionadas novas quantidades quando o mesmo estiver sendo pouco eficiente para proporcionar a condutividade da célula. Ainda, pode ser utilizado como eletrólito 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 (SANTOS, 2017; FERREIRA, 2016; MACHADO, 2008).

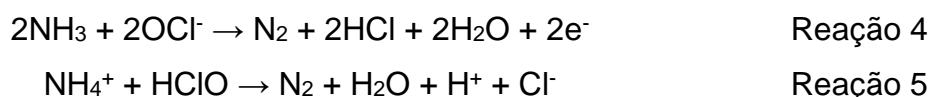
Este método consiste na utilização de uma célula eletroquímica com um ou dois compartimentos, em que, através de um circuito elétrico, aplica-se uma densidade de corrente ou potencial e ocorre a redução do íon nitrato a outros compostos nitrogenados, como nitrito, amônio, amônia, óxidos e nitrogênio. No ânodo ocorrem as reações de oxidação, enquanto que no cátodo, tem-se a ocorrência de reações de redução (SANTOS, 2017; FERREIRA, 2016; MACHADO, 2008).

Há dois tipos de células que podem ser utilizadas, caso seja usada a não dividida (sem a presença de uma membrana) o ânodo e o cátodo ficam no mesmo compartimento e, dependendo da concentração de nitrato que se deseja tratar, faz-se necessário a adição de um eletrólito, portanto, um concentrado rico em sódio poderia ser utilizado para proporcionar a condutividade necessária nesse tipo de célula eletroquímica para o tratamento de nitrato (SANTOS, 2017; FERREIRA, 2016; MACHADO, 2008).

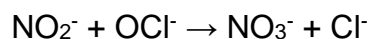
Ainda, sabe-se que o íon cloreto auxilia no processo de eletrorredução do nitrato. O hipoclorito, que pode ser formado devido à ação anódica da oxidação de Cl^- conforme reações 1, 2 e 3 são responsáveis por duas reações anódicas que influenciam o processo de diferentes maneiras (RAJESWAR & IBANEZ, 1997).



Em um primeiro momento íons de amônio, que são produzidos no cátodo por causa da redução de nitrato, são oxidados e convertidos em gás nitrogênio pelas reações 4 e 5 (LI *et al.*, 2009; PÉREZ *et al.*, 2012; SZPYRKOWICZ, 2006), melhorando a seletividade em relação ao nitrogênio.



O hipoclorito, ainda, propicia a oxidação do nitrito (mais contaminante que o nitrato) a NO_3^- , fazendo com que esse íon possa sofrer, novamente, uma redução e gerar o gás nitrogênio (Reação 6), maior produto requerido, visto que não é contaminante (PRESSLEY *et al.*, 1972; PÉREZ *et al.*, 2012; SZPYRKOWICZ, 2006).



Reação 6

Portanto, visando uma remoção completa do íon nitrato a gás nitrogênio, poderia ser necessário a adição de íons cloreto, evidenciando que o concentrado gerado no processo de ED poderia ser usado em um processo de eletrorredução (LI *et al.*, 2009).

Quando utilizada uma célula dividida, no compartimento anódico, pode-se usar o sulfato de sódio como solução mantenedora da condutividade necessária para que as reações ocorram (BELTRAME, 2018).

4.4.2 Solução tratada

A solução tratada, após passar pelo processo de eletrodiálise, apresentou valores de condutividade dentro do aceitável para descarte desta água ou para uso de abastecimento local. Faz-se uma comparação dos valores obtidos com resultados encontrados em trabalhos como Bittencourt (2018), que tratou soluções contendo potássio, através da Tabela 21 e Macedo (2018), que utilizou a solução de cloreto de sódio, através da Tabela 22. Os mesmos consideraram o valor de condutividade da água de abastecimento local como 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sendo estabelecido este valor para o respectivo trabalho. Também, comparou-se os valores de pH encontrados com o estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005.

Tabela 21: Comparação de parâmetros para o NaCl.

Parâmetros	Macedo (2018)	Vogel (2021)	Resolução 357/2005
pH	4,30	4,335	6,5-8,5
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	338	190,5	-
Tempo de ensaio (h)	1,5	3	-

Fonte: A Autora, 2021.

Tabela 22: Comparação de parâmetros para o KCl.

Parâmetros	Bittencourt (2018)	Vogel (2021)	Resolução 357/2005
pH	3,96	4,25	6,5-8,5
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	172	194	-
Tempo de ensaio (h)	0,75	4	-

Fonte: A Autora, 2021.

Na tabela 21, se interpretarmos os valores de pH nota-se que os mesmos ficaram abaixo do estabelecido pela Resolução 357/2005, necessitando de um ajuste com a adição de uma solução básica, como o hidróxido de sódio, por exemplo. Para a condutividade os valores ficaram abaixo de $200 \mu\text{S/cm}$ como descrito em trabalhos como Macedo (2018), Bittencourt (2018) e Benvenuti (2017), obtendo-se uma água possível de ser descartada.

Para a solução de KCl é possível verificar (Tabela 22) que, novamente, o pH ficou abaixo do estabelecido, devendo ser feita uma correção para o aumento do pH. Em comparação com o trabalho de Bittencourt (2018), percebe-se que o pH ficou menor em um tempo menor de ensaio. Isto se deve a densidade de corrente limite utilizada no trabalho, sendo que o mesmo utilizou 4 mA/cm^2 , um valor maior do que se usou no respectivo trabalho ($1,37 \text{ mA/cm}^2$). A mesma explicação pode ser considerada para os valores de condutividade encontrados.

Assim, considerando os resultados encontrados no respectivo trabalho, as soluções tratadas de cloreto de potássio e cloreto de sódio através do processo de tratamento por eletrodialise podem ser descartadas ou reutilizadas em processos da indústria.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do respectivo trabalho, procurou-se identificar a influência de diferentes densidades de corrente na remoção dos cátions de sódio e potássio contidos em uma água produzida de petróleo sintética através do processo de separação por eletrodiálise.

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.

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 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 o 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. A condutividade do eletrodo também apresentou uma mínima variação, pois os íons acabam migrando pelas membranas, ocorrendo a diminuição deste parâmetro.

Através das concentrações iniciais e finais de cada solução foi possível calcular a extração percentual, obtendo-se $66,44 \pm 3,24\%$ para o sódio e $77,86 \pm 0,73\%$ para o potássio. A taxa de desmineralização gerada foi de $65,30 \pm 0,01\%$ para o cloreto de sódio e $71,74 \pm 0,01\%$ para o cloreto de potássio. O consumo energético para o potássio na solução de cloreto de potássio foi de $0,16 \text{ KWh/Kg}$ e para o sódio na solução de cloreto de sódio foi de $0,64 \text{ KWh/Kg}$.

Por fim, verifica-se que o processo de eletrodiálise 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. TRABALHOS FUTUROS

Devido à pandemia de COVID 19 alguns testes não foram possíveis de serem realizados, sendo apresentados como trabalhos futuros:

- Avaliar o tratamento de eletrodialise para o ânion cloreto presente nas soluções;
- Analisar a concentração dos íons em períodos durante o ensaio de tratamento;
- Trabalhar com valores de densidades de corrente acima da corrente limite;
- Realizar o processo por eletrodialise nas soluções fazendo o ajuste de pH antes do tratamento;
- Utilizar soluções com valores maiores de concentração inicial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akhter, Mohsan *et al.* “**Application of Electrodialysis in Waste Water Treatment and Impact of Fouling on Process Performance**”. Journal of membrane DOI: 10.4172/2155-9589.1000182. 2018.

Albornoz, Louidi Lauer. “**Eletrodiálise como tratamento terciário em uma estação de tratamento de efluentes de um campus universitário visando o reuso de água**”. 160 p. Dissertação de mestrado em Engenharia. UFRGS. 2017.

Albornoz, Louidi Lauer *et al.* “**Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery**”. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019.

Anadão, Priscila. “**Ciência e Tecnologia de Membranas**”. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010.

Beltrame, Thiago Favarini *et al.* “**Effect of Operational Parameters and Pd/In Catalyst in the Reduction of Nitrate Using Copper Electrode**”. *Environmental Technology* 39 (22): 2835–47. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1367422>. 2018.

Bittencourt, Claudia; Paula, Maria Aparecida Silva de. “**Tratamento de Água e Efluentes**”. 1. ed. São Paulo: Érica Ltda, 183 p. 2014.

Bittencourt, Sérgio Deitos *et al.* “**Tratamento de efluentes de zincagem eletrolítica ácida por eletrodiálise: 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?codlegi=646>. Acesso em: 27 de março de 2020.

Buzzi, D. C. Viegas, L. S. Rodrigues, M. A. S. Bernardes, A. M. and Tenório, J. A. S. **“Water recovery from acid mine drainage by electro dialysis,”** Miner. Eng., vol. 40, p. 82–89. 2013.

Cavalcanti, José Eduardo W. de A. **“Manual de Tratamento de Efluentes Industriais”**. 3. ed. aum. São Paulo: Editora Técnica Ltda, 520 p. 2016.

Chang, J.-H. Ellis, A. V. Tung, C.-H. and Huang, W.-C. **“Copper cation transport and scaling of ionic exchange membranes using electro dialysis under electro convection conditions,”** J. Membr. Sci., vol. 361, no. 1–2, pp. 56–62, Sep. 2010.

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.

EMBRAPA. **A importância estratégica do potássio no Brasil**, 2003.

Fabricio, Mariana F. **“Desenvolvimento de aditivo para redução de sódio em pão de centeio”**. 2015. Trabalho de conclusão do curso -Tecnologia em Alimentos -2015.

Farag, Aida M; Harper, David D. **“The chronic toxicity of sodium bicarbonate, a major component of coal bed natural gas produced waters”**. Environmental Toxicology and Chemistry, [s. l.], v. 33, ed. 3, p. 532-540, 2014.

Ferreira, Bárbara Helinska. **“Estudo dos processos de tratamento de água produzida de petróleo”**. Trabalho de conclusão do curso de Engenharia de Petróleo. UFRN, Natal 2016

Folzke, Cristiane Tarouco *et al.* **“Estudo da remoção de alumínio de água para abastecimento utilizando quitosana”**, 137 p. Dissertação de pós-graduação em Engenharia Ambiental. 2013.

Foust, Alan S *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 670 p.

Gabardo, Irene Terezinha. **"Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar"**. Tese de Doutorado em Química. UFRN. 2007.

Gauto, Marcelo; Rosa, Gilber. **Química Industrial**. Porto Alegre : Bookmann, 2013. 283 p.

Governo do estado do Rio Grande do Sul. **Resolução CONSEMA Nº 355/2017**. 2017.

Habert, Alberto Cláudio; Borges, Cristiano Piacsek; Nobrega, Ronaldo. **Processo de Separação por Membranas**. 180 p. 2006

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

Lee, Gangchoon. **"Effects of Operating Parameters on the Removal Performance of Electrodialysis for Treating Wastewater Containing Cadmium"**. *Desalination and Water Treatment*, 9. 2011.

Lee, Hong-Joo *et al.* **"Determination of the limiting current density in electro dialysis 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>.

Lima, Fernanda Siqueira *et al.* **"Tratamento de resíduo sólido de laboratório contendo zinco e cobre e simulação do processo de estabilização por solidificação"**. 96 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. UFCG. 2018.

Lima, Thalita Lucindo Oliveira de. "**Caracterização do efluente de uma indústria de suco e avaliação de métodos de tratamento com adsorção, coagulação e floculação.**" 2018. 50 p. Trabalho de conclusão do curso (Engenharia Química) - João Pessoa, 2018.

Ló, Simone. "**Acompanhamento do consumo de sal e açúcar na escola municipal de educação infantil crescendo com alegria do município de Garibaldi.**" 2017. Trabalho de conclusão do curso - Tecnologia em Alimentos - 2017.

Lu, Huixia. "**Recovery of Ni²⁺ and Pure Water from Electroplating Rinse Wastewater by an Integrated Two-Stage Electrodeionization Process**". *Journal of Cleaner Production*, 10. 2015.

Macedo, Thaís Helena et al. "**Avaliação da eficiência da eletrodialise na remoção de cloretos.**" 79 p. Dissertação de mestrado em Engenharia. UFRGS. 2018.

Macedo, Vanessa Augusta Pires de. "**Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados.**" 2009. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. 2009.

Machado, Mara. "**Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.**" 2008. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais -, 2008.

Matos, Caio Félix. "**Estudo das variações dos sais totais dissolvidos das águas subterrâneas na região de cíceros dantas por meio de perfis geofísicos.**" 2013. Trabalho de conclusão do curso de Geofísica - 2013.

Motta, Albérico R. P. *et al.* "**Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão.**" *Eng. San. Ambiental*, v. 18, n.1. 2013.

Moura, R. C. A., Bertuol, D. A., Ferreira, C. A. and Amado, F. D. R. **“Study of Chromium Removal by the Electrodialysis of Tannery and Metal-Finishing Effluents,”** Int. J. Chem. Eng., vol. 2012, pg. 1–7, 2012.

Neto, A. P. *et al.* 2008. **"Alternativas para o tratamento de efluentes para a indústria galvânica"**. Eng. sanit. ambient., vol. 13, n. 3, p. 263-270, jul/set, 2008.

Oliveira, Daniela R. de **"Pré-tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas"**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. 2007.

Pasini, Sarah Mozzaquatro. **"Remoção de hidrocarboneto de água produzida sintética utilizando tensoativo e membranas"**. 2014. Dissertação - Pós-graduação em Engenharia Química - Florianópolis, 2014.

Pedrotti, Alceu *et al.* **"Causas e consequências do processo de salinização dos solos"**. Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM, Santa Maria, 2015.

Pérez, G. *et al.* **"Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes."** Chem.Eng.J., p. 475. 2012

Pressley, T. A. *et al.* **"Ammonia–nitrogen removal by breakpoint chlorination"**, Environ. Sci. Technol. p. 622–628. 1972.

Rajeswar K., & Ibanez, J.G., **"Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in Pollution Abatement"**, Academic Press, San Diego, p. 475. 1997.

Ribeiro, Luiz Gustavo Gonçalves, e Neide Duarte Rolim. **“Planeta água de quem e para quem: uma análise da água doce como direito fundamental e sua valoração mercadológica”** 7 (1): 27. 2017.

Rocha, Jerval de Villa da *et al.* **"Remoção de metais pesados de efluentes da indústria de galvanoplastia: modelagem dos dados de equilíbrio da adsorção"**

isotérmica de zinco por zeólita 4A". 55 p. Trabalho de conclusão do curso de curso de Engenharia Química. UNESC. 2017.

Rodrigues, Joabe Cerqueira *et al.* "**Diagnóstico ambiental sobre lançamento de cloreto de uma estação de tratamento de efluentes (ETE)**". IV CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 2013.

Rotta, Eduardo Henrique. "**Eletrodiálise aplicada na recuperação de fósforo a partir de solução com baixo teor de fosfato**". Dissertação de mestrado. 104 p. 2018.

Rotta, Eduardo Henrique *et al.* "**Phosphorus Recovery from Low Phosphate-Containing Solution by Electrodialysis**". *Journal of Membrane Science* 573 (março): 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.020>. 2019.

Sahli, M. A. M. Annouar, S. Mountadar, M. Soufiane, A. and Elmidaoui, A. "**Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis.**" *Desalination*, vol. 227, pp. 327–333. 2008.

Santos, Camila Silveira Lamanes dos. "**Aplicação do processo de eletrodiálise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbio**". Dissertação de mestrado em Engenharia Química. UFU. 2016.

Santos, Liliana Dutra dos *et al.* "**Remoção de íons Zn^{2+} por adsorção em carvão ativado em batelada e processo contínuo**". 87 p. Dissertação de mestrado de Engenharia Química. UFRGS. 2014.

Santos, Rafael Victor Gomes dos. "**Tratamento de água produzida utilizando os processos de flotação, ozonização e separação por membranas**". 2017. Dissertação - Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

SANTOS, Rosele Clairete dos *et al.* "**Impacto ambiental do aumento dos teores de sódio e redução da estabilidade de agregados em áreas de disposição de**

dejetos líquidos de suínos." Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental, Florianópolis, v. 8, ed. 1, p. 517-539, 2019.

Silva, Marcelo Dutra da *et al.* "**Estudo do efeito de soluções supersaturadas na separação de sais por eletrodialise**". 55 p. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Química. Poli-USP. 2014.

Silveira, Joaquim A. G. *et al.* "**Mecanismos biomoleculares envolvidos com a resistência ao estresse salino em plantas**". 2010.

Szpyrkowicz, L. *et al.* "**Removal of NO₃⁻ from water by electrochemical reduction in different reactor configurations**". Appl.Catal.B Environ., p. 40-50. 2006

Venske, Carla Denize *et al.* "**Aplicação do processo de eletrodialise ao tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**". 5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, Bento Gonçalves, 2016.

Von Sperling, Marcos. "**Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**". 4. ed. Universidade Federal de Minas Gerais: UFMG, 2014. 452 p. 2014.

Walha, Khaled *et al.* "**Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in Tunisia: performance and cost comparison**". Elsevier, 27 mar. 2006.