## UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

## **LUCIANA BARROS BASTOS**

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO EM EFLUENTE INDUSTRIAL

#### Luciana Barros Bastos

## ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO EM EFLUENTE INDUSTRIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

#### Orientadores:

Prof<sup>a</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc. Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Rio de Janeiro

B327a

Bastos, Luciana Barros

Análise técnica e econômica de processos para a remoção de fluoreto em efluente industrial / Luciana Barros Bastos. -- Rio de Janeiro, 2017. 105 f.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca. Coorientador: Cristiano Piacsek Borges. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

Fluoreto. 2. Tratamento de efluentes. 3.
 Eletrodiálise. 4. Precipitação química. 5. Coagulação.
 Fonseca, Fabiana Valéria da, orient. II. Borges,
 Cristiano Piacsek, coorient. III. Título.

#### Luciana Barros Bastos

# ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSOS PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO EM EFLUENTE INDUSTRIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadores:	
_	Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc., EQ/UFRJ
_	Cristiano Piacsek Borges, D.Sc., COPPE/UFRJ
Aprovado por:	
_	
	Daniel Weingart Barreto, D.Sc., EQ/UFRJ
_	
	Miriam Cristina Santos Amaral, D.Sc., DESA/UFMG
-	Digardo do Androdo Modronho, D.So, EO/JEDI
	Ricardo de Andrade Medronho, D.Sc., EQ/UFRJ

### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família pela compreensão e apoio no que fosse necessário.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido.

À fábrica que forneceu o efluente.

Aos laboratórios LabTare (EQ/UFRJ) e PAM (COPPE/UFRJ) pela infraestrutura e aos colegas pelo auxílio.

Aos professores orientadores pelo acompanhamento do trabalho e compartilhamento de seus conhecimentos técnicos sobre os assuntos aqui estudados.

#### **RESUMO**

BASTOS, Luciana Barros. **Análise técnica e econômica de processos para a remoção de fluoreto em efluente industrial.** Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

No presente trabalho foram estudados diferentes processos para o tratamento de efluente industrial com teor de fluoreto acima de 10 mg/L, limite permitido pela legislação para lançamento em corpo receptor. A remoção do fluoreto foi avaliada por precipitação química com cloreto de cálcio e coagulação/floculação com sulfato de alumínio ou cloreto de polialumínio (PAC). Além disso, também foi avaliado o processo de precipitação combinado à coagulação química utilizando sulfato de alumínio como agente de coagulação. Observou-se que a reação com sulfato de alumínio foi a mais eficiente para a remoção de fluoreto presente em baixas concentrações (15 mg/L), visto que foi obtida uma alta remoção (87,8%) sem a necessidade de grande excesso de reagente. Foi utilizada a concentração de 62,6 mg Al<sup>3+</sup>/L, correspondendo à três vezes a quantidade estequiométrica. Outro processo avaliado neste trabalho foi a eletrodiálise, que nas condições empregadas (membranas GE, CR67 e AR204, com área total igual a 0,032 m<sup>2</sup>, e voltagem constante de 36,3 V) apresentou elevada remoção de fluoreto (99,1%) e significativa redução da condutividade, além de gerar um menor volume de efluente a ser tratado trabalhando-se com diferentes graus de concentração. Uma análise econômica preliminar dos processos avaliados nesta dissertação também foi realizada. Embora o processo de eletrodiálise tenha apresentado maior custo (R\$ 15,11/m<sup>3</sup>) comparado ao de coagulação com sulfato de alumínio (R\$ 6,16/m<sup>3</sup>), por exemplo, ele se apresentou mais efetivo tecnicamente, possibilitando remoções mais elevadas de fluoreto.

Palavras-chave: fluoreto, tratamento de efluentes, precipitação química, coagulação, eletrodiálise.

#### **ABSTRACT**

BASTOS, Luciana Barros. **Análise técnica e econômica de processos para a remoção de fluoreto em efluente industrial.** Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In the present work it was studied different processes for the treatment of industrial effluent with fluoride content above 10 mg/L, limit allowed by the legislation for lauching in a receiving body. Fluoride removal was evaluated by chemical precipitation with calcium chloride and coagulation/flocculation with aluminum sulfate or polyaluminum chloride (PAC). In addition, it was also evaluated the precipitation process combined with chemical coagulation using aluminum sulfate as coagulation agent. It was observed that the reaction with aluminum sulfate was the most efficient for the removal of fluoride present in low concentrations (15 mg/L), since a high removal (87.8%) was obtained without the need for a large reagent excess. It was used a concentration of 62.6 mg Al<sup>3+/</sup>L, corresponding to three times the stoichiometric amount. Another process evaluated in this work was the electrodialysis, which under the conditions employed (CR67 and AR204 GE membranes, with total area equal to 0.032 m<sup>2</sup>, and constant voltage of 36.3 V) showed high fluoride removal (99.1 %) and significant reduction of conductivity, in addition to generating a lower effluent volume to be treated by working with different degrees of concentration. A preliminary economic analysis of the processes evaluated in this dissertation was also carried out. Although the electrodialysis process presented a higher cost (R\$ 15,11/m<sup>3</sup>) compared to aluminum sulfate coagulation (R\$ 6,16/m<sup>3</sup>), for example, it was more technically effective, allowing higher fluoride removals.

Keywords: fluoride, effluent treatment, chemical precipitation, coagulation, electrodialysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Desenho esquemático ilustrando o ordenamento dos itens que compõem o stack
(adaptado de STRATHMANN, 2000a)5
Figura 2. Dois principais tipos de espaçadores utilizados na eletrodiálise: a) design tortuoso e
b) design fluxo de folha (adaptado de BAKER, 2004)6
Figura 3. Desenho esquemático ilustrando a estrutura de uma membrana catiônica (adaptado
de STRATHMANN, 2000a)7
Figura 4. Desenho esquemático ilustrando o princípio da eletrodiálise (adaptado de
STRATHMANN, 2000a)
Figura 5. Fluxograma simplificado de uma unidade de eletrodiálise operando em batelada
(adaptado de DEMIRCIOĞLU e KABAY, 2001)9
Figura 6. Fluxograma típico de uma unidade de eletrodiálise operando no modo contínuo
(adaptado de BAKER, 2004)9
Figura 7. Desenho esquemático ilustrando: a) a estrutura do íon hidrônio e b) mecanismo do
túnel para o transporte de prótons (STRATHMANN, 2004)
Figura 8. Desenho esquemático dos gradientes de concentração adjacentes a uma membrana
catiônica em um stack de eletrodiálise. Os efeitos das camadas limite que se formam em cada
lado da membrana são mostrados em termos da concentração de íons sódio (adaptado de
BAKER, 2004)
Figura 9. Curva densidade de corrente versus voltagem determinada experimentalmente em
um stack de ED contendo solução de NaCl 0,05 molar (adaptado de KROL, 1997 apud
STRATHMANN, 2004, p. 167)
Figura 10. Desenho esquemático ilustrando: a) membrana catiônica com estrutura homogênea
e b) membrana de troca iônica com estrutura heterogênea (adaptado de STRATHMANN,
2010)
Figura 11. Reação de síntese de uma membrana catiônica com estrutura homogênea (adaptado
de BAKER, 2004)
Figura 12. Reação de síntese de uma membrana aniônica com estrutura homogênea (adaptado
de BAKER, 2004)
Figura 13. Desenho esquemático ilustrando a remoção de depósitos de material coloidal
carregado negativamente na superfície da membrana aniônica pela reversão da polaridade
(adaptado de ALLISON, 2005)

Figura 14. Fluxograma do processo de eletrodiálise reversa no modo de operação contínu	10
(adaptado de STRATHMANN, 2010).	22
Figura 15. Custos total, de operação e de capital no processo de eletrodiálise para uma dad	da
capacidade de planta e de composição da alimentação e do produto (adaptado de Melnikov	et
al., 2016; STRATHMANN, 2000a, 2010)	26
Figura 16. Potencial elétrico de uma partícula coloidal carregada negativamente (adaptado o	de
WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).	34
Figura 17. Zonas de coagulação em função da dosagem de alumínio e do pH (adaptado o	de
AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982 apud HENDRICKS, 2011, p. 207)	37
Figura 18. Diagrama de solubilidade do sulfato de alumínio a 25°C (LIBÂNIO, 2008)	39
Figura 19. Composição do sistema aquoso sulfato de alumínio-fluoreto (adaptado de Rabosl	кy
e Miller, 1974)	14
Figura 20. Técnica alternativa para remoção de fluoreto de efluente frente ao proceso	so
convencional (Adaptado de TOYODA e TAIRA, 2000)	16
Figura 21. Técnica alternativa ao método convencional de remoção de fluoreto p	or
precipitação química combinada com coagulação com sais de Al3+ (Adaptado de TOYODA	. e
TAIRA, 1995)	17
Figura 22. Unidade de Eletrodiálise PCCell B- <i>ED</i> 1-4.	51
Figura 23. Membranas de troca iônica com 0,0064 m²/par: membrana aniônica à esquerda	e
membrana catiônica à direita. a) Membranas novas. b) Membranas usadas	52
Figura 24. Espaçadores utilizados no <i>stack</i> da unidade de eletrodiálise	52
Figura 25. Desenho esquemático simplificado da unidade de eletrodiálise utilizada ne	os
experimentos	53
Figura 26. Misturador (shaker) utilizado nas reações de precipitação e coagulação	57
Figura 27. Variação da concentração de fluoreto e da condutividade versus tempo para	O
diluído (A e C) e para o concentrado (B e D) para os diferentes graus de concentraçã	o,
utilizando-se E2 no diluído e água MF no concentrado.	59
Figura 28. Variação da concentração de fluoreto e condutividade versus tempo para o diluío	do
(A e C) e para o concentrado (B e D) para os diferentes graus de concentração, utilizando-	se
E2 no diluído e no concentrado.	51
Figura 29. Velocidade de remoção (A) e corrente elétrica (B) versus tempo para os diferent	es
graus de concentração, utilizando-se E2 no diluído e no concentrado	52
Figura 30. Teste da membrana com NaCl: velocidade de remoção <i>versus</i> tempo	53

Figura 31. Imagens da análise de MEV da membrana catiônica nova, com magnitudes de a)
250x e b) 2.000x, e usada, com magnitudes de c) 250x e d) 2.000x
Figura 32. Espectro da análise de EDS para a membrana catiônica nova
Figura 33. Espectro da análise de EDS para a membrana catiônica usada
Figura 34. Imagens da análise de MEV da membrana aniônica nova, com magnitudes de a)
250x e b) 2.000x, e usada, com magnitudes de c) 250x e d) 2.000x
Figura 35. Espectro da análise de EDS para a membrana aniônica nova
Figura 36. Espectro da análise de EDS para a membrana aniônica usada
Figura 37. Efeito do pH na remoção de fluoreto por precipitação química; concentração inicial
de fluoreto, 20,0 mg/L; concentração inicial de cálcio, 527,4 mg/L
Figura 38. Variação da remoção fluoreto em função das dosagens de cálcio; concentração
inicial de fluoreto, 15,3 mg/L para os quatro primeiros pontos e 13,4 mg/L para os demais $68$
Figura 39. Fluoreto de cálcio (sólido) formado, resultante da reação de precipitação química
$com\ CaCl_2\ nas\ seguintes\ condições:\ 282,7\ mg\ Ca^{2+}/L\ e\ 15,3\ mg\ F^{\prime}/L. \\ \\ \qquad $
Figura 40. Efeito do pH inicial na remoção de fluoreto por reação com sulfato de alumínio;
concentração inicial de fluoreto, 16,9 mg/L; concentração inicial de alumínio, 96,0mg/L 70 $$
Figura 41. Efeito da concentração de $\mathrm{Al}_2(\mathrm{SO}_4)_3$ na remoção de fluoreto; concentração inicial
de fluoreto, 14,7 mg/L; pH, 6,0
Figura 42. Precipitado resultante da reação de E1D com sulfato de alumínio feita nas
condições de 62,6 mg $\mathrm{Al^{3+}/L}$ e 14,7 mg $\mathrm{F^{\text{-}}/L}$ : a) precipitado no meio reacional e b) precipitado
retido na membrana de filtração feita antes da medição do teor de fluoreto72
Figura 43. Efeito do pH inicial na remoção de fluoreto por coagulação; concentração inicial
de fluoreto, 12,6 mg/L; [PAC], 30,0 mg/L
Figura 44. Efeito da concentração de PAC na remoção de fluoreto; concentração inicial de
fluoreto, 12,6 mg/L; pH, 6,40
Figura 45. Processo de precipitação combinado com o de coagulação na remoção de fluoreto;
concentração inicial de fluoreto, 14,0 mg/L; concentração de fluoreto após a precipitação
([Ca <sup>2+</sup> ]=118,1 mg/L), 13,4 mg/L74
Figura 46. Densidade de corrente <i>versus</i> concentração de fluoreto no diluído (GC=8)77
Figura 47. Corrente <i>versus</i> tempo. Dados experimentais obtidos para GC=879

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mobilidade iônica em água a 25°C no caso limite de soluções infinitamente diluída	as
ATKINS, 1990 apud STRATHMANN, 2004, p.77)	13
Sabela 2. Raio iônico hidratado (Kabay et al., 2008)	27
Tabela 3. Principais coagulantes inorgânicos e suas faixas ótimas de pH (KURITA, 1999)3	37
Tabela 4. Solubilidade em água de fluoretos de metais alcalinos terrosos a 25°C (CR	.C
Handbook of Chemistry and Physics, 2005)4	10
Tabela 5. Cálcio disponível nos compostos cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio para	a
emoção de fluoreto em efluentes (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2005)4	12
Cabela 6. Caracterização das amostras de efluentes recebidas.    5	50
Sabela 7. Volumes e graus de concentração utilizados nos testes	54
Cabela 8. Estimativa dos custos para tratamento por eletrodiálise de efluente contend	ot
luoreto	30
Tabela 9. Estimativa dos custos para tratamento por coagulação química de efluente contend	ol
luoreto	32

#### LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACS - American Chemical Society

CAPEX - Custo de capital (Capital Expenditure)

CDTA - Trans-1,2-Diamino Cyclohexane Tetra Acetic Acid

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COPPE - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

ddp - Diferença de potencial

ED - Eletrodiálise

EDR - Eletrodiálise reversa

EDS - Espectroscopia por Dispersão de Energia

EQ - Escola de Química/UFRJ

GC - Grau de concentração

INEA - Instituto Estadual do Ambiente

ISE - Eletrodo íon-seletivo (*Ion Selective Electrode*)

LabTare - Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes

LD - Limite de Detecção

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MF - Microfiltrada

NT - Norma Técnica

OPEX - Custo de operação (Operational Expenditure)

PA - Para análise

PAA - Ácido poliacrílico (Polyacrylic acid)

PAC - Cloreto de polialumínio (Polyaluminum chloride)

PAM - Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros

PI - Produto iônico

rpm - rotações por minuto

SELIC - Sistema Especial de Liquidação e de Custódia

TISAB - Solução ajustadora da força iônica (Total Ionic Strength Adjusting Buffer)

UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro

WHO - Organização Mundial da Saúde (World Health Organization)

## LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS

- a Atividade
- A Área de membrana
- C Concentração iônica
- C<sub>alim</sub> Concentração da alimentação
- C<sub>capital</sub> Custo de capital
- C<sub>conc</sub> Concentração do concentrado
- C<sub>dil</sub> Concentração do diluído
- Cenergia Custo de energia
- C<sub>membrana</sub> Custo da membrana
- C<sub>operação</sub> Custo de operação
- C<sub>reposição</sub> Custo de reposição das membranas
- $C_s^{ac}$  Concentração de sal na alimentação da célula do compartimento concentrado
- C<sub>s</sub> <sup>ad</sup> Concentração de sal na alimentação da célula do compartimento diluído
- C<sub>s</sub> Concentração de sal na célula do compartimento concentrado
- C<sub>s</sub><sup>d</sup> Concentração de sal na célula do compartimento diluído
- C<sub>T</sub> Custo total
- C<sub>tanque pulmão</sub> Custo do tanque pulmão
- ΔC Diferença de concentração entre alimentação e produto
- ΔG Mudança na energia livre de Gibbs
- ΔP Queda de pressão
- $\Delta\Psi$  Queda de potencial
- $\delta$  Espessura da camada limite
- D Coeficiente de difusão
- dz coordenada direcional perpendicular à superfície da membrana
- $\xi$  Utilização de corrente
- E Energia de um fóton
- E1 Primeira amostra de efluente recebida
- E2 Segunda amostra de efluente recebida
- E1D Primeira amostra de efluente recebida dopada
- E<sub>D</sub> Energia necessária para a transferência dos íons do diluído para o concentrado através da membrana
- E<sub>B</sub> Energia consumida pelas bombas
- E<sub>T</sub> Energia total
- F Constante de Faraday

- h constante de Planck
- i Densidade de corrente elétrica ou taxa de juros
- I Corrente elétrica
- Ilim Corrente limite
- J Fluxo iônico
- K<sub>PS</sub> Produto de solubilidade
- $\ell$  Espessura da membrana
- M Massa de sal
- μ Potencial químico
- η Potencial eletroquímico
- n Período (em anos)
- ni Número de moles da espécie i
- N Número de pares de membranas
- P Permeabilidade iônica
- q Coeficiente estequiométrico
- Q Vazão volumétrica
- Q<sup>d</sup>- Vazão volumétrica do diluído
- Q<sup>c</sup> Vazão volumétrica do concentrado
- R Constante dos gases
- R<sub>Al:F</sub> Razão entre as concentrações molares de alumínio e fluoreto
- $R_{CAPEX}$  Remuneração sobre o CAPEX
- T Temperatura absoluta
- t Tempo
- T<sub>i</sub> Número de transporte iônico
- u<sub>i</sub> Mobilidade iônica
- v Frequência eletromagnética
- V Volume de solução
- V<sub>d</sub> Volume de diluído
- V<sub>T</sub> Volume total de efluente tratado em um ano
- U Voltagem aplicada
- z Valência eletroquímica
- φ Potencial elétrico
- ω Eficiência da bomba

## Índices:

- 1 Corrente de entrada do stack
- 2 Corrente de saída do *stack*
- + Cátion
- i Espécie iônica
- j Corrente do diluído ou do concentrado
- m-Membrana

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 ELETRODIÁLISE	4
3.1.1 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E CORRENTE LIMITE	13
3.1.2 MEMBRANAS DE ELETRODIÁLISE	18
3.1.3 ELETRODIÁLISE REVERSA	21
3.1.4 CUSTOS DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE	22
3.1.4.1 CUSTOS DE CAPITAL	22
3.1.4.2 CUSTOS DE OPERAÇÃO	23
3.1.5 ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO DE FLUORETO	26
3.2 PRECIPITAÇÃO, COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	31
3.2.1 PRECIPITAÇÃO	31
3.2.2 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO	33
3.2.3 PRECIPITAÇÃO E COAGULAÇÃO NA REMOÇÃO DE FLUORETO	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 ELETRODIÁLISE	50
4.1.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES	50
4.1.2 UNIDADE DE ELETRODIÁLISE	51
4.1.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	53
4.2 PRECIPITAÇÃO E COAGULAÇÃO	55
4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES	55
4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 ELETRODIÁLISE	59
5.1.1 ANÁLISE DE MEV/EDS	64
5.2 PRECIPITAÇÃO	67
5.3 REMOÇÃO DE FLUORETO COM SULFATO DE ALUMÍNIO E COM PAC	69
5.4 PRECIPITAÇÃO E COAGULAÇÃO	73
5.5 ANÁLISE ECONÔMICA	75

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
6 CONCLUSÕES	83
5.5.2 REMOÇÃO DE FLUORETO COM SULFATO DE ALUMÍNIO	81
5.5.1 ELETRODIÁLISE	76

## 1 INTRODUÇÃO

O flúor é um gás de coloração amarela, cheiro forte e com propriedades oxidativas e corrosivas, além de possuir alta reatividade química (MAJEWSKA-NOWAK, GRZEGORZEK e ABSCH-KORBUTOWICZ, 2015). É o décimo terceiro elemento mais abundante disponível na crosta terrestre (JADHAV et al., 2014). Minerais como fluorita (CaF<sub>2</sub>), criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) e fluorapatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F) são fontes naturais de flúor (DAVIS e CORNWELL, 1998; LIU e LIU, 2016). Por ser muito reativo, o flúor não é encontrado na natureza em sua forma elementar, mas sim como íon fluoreto (F).

O fluoreto pode estar presente no meio ambiente naturalmente ou devido à atividade humana. O ânion está presente no processo químico de várias indústrias como a de semicondutores, de aço, de alumínio, de solda, de vidro, de cerâmica, de inseticida, de fosfato e de fertilizantes, nuclear, na manufatura de células fotovoltaicas, na galvanoplastia, nas plantas de extração de berílio, e etc (AOUDJ et al., 2012; GURTUBAY et al., 2010; HU, LO e KUAN, 2005; KABAY et al., 2008; RABOSKY e MILLER, 1974).

Esses processos geram efluentes contendo fluoreto, os quais, quando não tratados e lançados no meio ambiente, podem levar à contaminação das águas de superfície e subterrânea, além do ar, do solo, da fauna e da flora. A água subterrânea, por exemplo, é utilizada para consumo humano por mais de 50% da população mundial e se constituiu a única opção economicamente viável em muitas comunidades devido à escassez, não disponibilidade e poluição bacteriológica de águas superficiais (JADHAV et al., 2014).

O efluente da indústria de semicondutores possui concentração de fluoreto na faixa de 350 a 1000 mg/L, o da indústria de manufatura de células fotovoltaicas na faixa de 500 a 2000 mg/L e o da indústria de extração de berílio apresenta teor acima de 1000 mg/L (GURTUBAY et al., 2010). Já o efluente da indústria de produção de ácido fosfórico pode alcançar concentração de fluoreto de 3000 mg/L (NDIAYE et al., 2005).

Íons fluoreto são benéficos quando em baixas concentrações na água potável. Em alguns locais, ocorre inclusive a adição desses íons à água da rede pública para prevenir a cárie dental e a osteoporose (MAJEWSKA-NOWAK, GRZEGORZEK e ABSCH-KORBUTOWICZ, 2015). No entanto, a água potável contendo altos teores de fluoreto se torna tóxica e sua ingestão pode resultar em sérios problemas de saúde como manchas nos dentes, perda de cálcio na matriz dental, amolecimento dos ossos, ossificação dos tendões e

ligamentos e vários danos neurológicos em casos mais graves (AMOR et al., 2001; AMOR et al., 1998; AOUDJ et al. 2012; KABAY et al., 2008). A fluorose dental e esqueletal é considerada irreversível (JADHAV et al., 2014). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization* - WHO), a concentração máxima aceitável de fluoreto em água potável é de 1,5 mg/L (WHO, 2011).

Devido à sua alta toxicidade, efluentes industriais contendo fluoreto são estritamente regulados. Os padrões atuais para lançamento de efluente contendo fluoreto variam de país para país (AOUDJ et al. 2012). No Brasil, é válido o limite de 10 mg/L de fluoreto de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA n° 430/2011. No Estado do Rio de Janeiro, pela Norma Técnica do Instituto Estadual do Ambiente, NT INEA n° 202, o teor máximo de fluoreto para lançamento também é de 10 mg/L.

Na literatura, vários métodos têm sido descritos e utilizados para remover o excesso de fluoreto da água ou de efluentes, tais como coagulação e eletrocoagulação, adsorção, precipitação química, troca iônica e processos de membrana como osmose inversa, nanofiltração, eletrodiálise e diálise de Donnan (AOUDJ et al., 2012; GMAR, et al., 2015; HICHOUR et al., 2000; JADHAV et al., 2014; LOGANATHAN et al., 2013; MAJEWSKANOWAK, GRZEGORZEK e ABSCH-KORBUTOWICZ, 2015; SAKHARE et al., 2012; SHEN e SCHÄFER, 2014; SOLANGI, MEMON e BHANGER, 2009; UN, KOPARAL e OGUTVEREN, 2013).

Dentre esses métodos, as técnicas de precipitação química e coagulação podem ser consideradas como processos tradicionais, comumente empregados no tratamento de efluentes contendo fluoreto. Já o processo de eletrodiálise não é usualmente empregado na remoção de fluoreto. Entretanto, devido à sua alta seletividade, baixa demanda por produtos químicos e ao desenvolvimento de novas membranas de troca iônica com melhor seletividade, baixa resistência elétrica e melhores propriedades mecânica, química e térmica, houve um aumento no interesse do uso desse processo na remoção de fluoreto.

#### **2 OBJETIVOS**

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência técnica e econômica de diferentes processos de tratamento para redução do teor de fluoreto de um efluente industrial ao nível permitido pela legislação para lançamento em corpo receptor (10 mg/L).

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as técnicas de precipitação química, coagulação e eletrodiálise para a remoção de fluoreto em efluente industrial.
- Selecionar tecnologias de tratamento de efluentes contendo fluoreto efetivas.
- Investigar a influência das condições de operação dos processos de tratamento estudados para remoção de fluoreto em efluente industrial.
- Avaliar o uso da precipitação química combinada à coagulação.
- Realizar análise econômica preliminar dos processos estudados.

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 ELETRODIÁLISE

Os vários métodos apresentados na literatura para remoção de fluoreto apresentam desvantagens como: alto custo inicial, falta de seletividade, baixa capacidade e regeneração complicada ou dispendiosa (ARDA et al., 2009; KABAY et al., 2008; LAHNID et al., 2008; MAJEWSKA-NOWAK, GRZEGORZEK e ABSCH-KORBUTOWICZ, 2015).

De acordo com Kabay et al. (2008), dentre os processos de membrana disponíveis, apenas dois, osmose inversa e eletrodiálise (ED), alcançaram o estágio de aplicação prática para remoção de compostos inorgânicos de água potável e efluentes. Lahnid et al. (2008) também consideram a nanofiltração com um dos melhores processos de membrana para remoção de fluoreto de águas, por ter seletividade alta e específica.

Apesar dos custos serem considerados relativamente altos, a ED possui alta seletividade, custo de instalação médio e baixa demanda por produtos químicos, além de ser um processo de operação simples (BANASIAK, KRUTTSCHNITT e SCHÄFER, 2007; GMAR et al., 2015; KABAY et al., 2008; LAHNID et al., 2008).

A eletrodiálise (ED) é um processo eletroquímico de separação, no qual membranas de troca iônica associadas a uma diferença de potencial elétrico são utilizadas para remover espécies iônicas de uma solução aquosa. O processo de eletrodiálise foi inicialmente empregado para dessalinização de soluções, como por exemplo, a água do mar e água salobra, ou para concentrá-las, como ocorre na recuperação de cloreto de sódio a partir de água do mar. Desde então, o processo sofreu vários avanços (STRATHMANN, 2010).

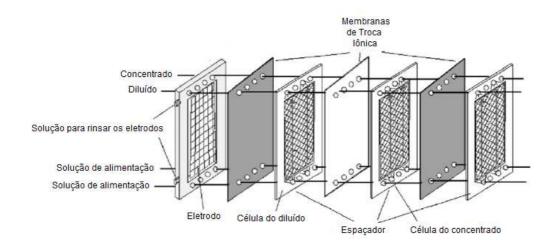
Com o desenvolvimento de novas membranas com maior seletividade, estabilidade (química, mecânica e térmica) e baixa resistência elétrica, a eletrodiálise ganhou novos usos como o tratamento de efluentes (BORGES, 2009). A eletrodiálise, em combinação com membranas bipolares ou com resinas de troca iônica, também ganhou novas aplicações na indústria de processos químicos, nas indústrias farmacêutica e alimentícia e na produção de água de uso industrial de alta qualidade (STRATHMANN, 2010).

A remoção ou concentração dos sais da solução depende de vários parâmetros, tais como potencial aplicado, vazão, concentração da alimentação, natureza da membrana de troca iônica utilizada, etc (GMAR et al., 2015).

Em uma unidade de eletrodiálise, membranas catiônicas e aniônicas são dispostas de forma alternada, em paralelo, entre dois eletrodos, anodo e catodo, e o sistema é prensado. Entre as membranas são colocados espaçadores, feitos de material polimérico, e utilizados para separar as membranas e melhorar as condições de transferência de massa. Cada conjunto: membrana catiônica, espaçador por onde circula a solução do diluído, membrana aniônica e espaçador por onde circula a solução do concentrado, forma um par de células (Figura 1).

A célula de eletrodiálise contém compartimentos estreitos, através dos quais o efluente a ser dessalinizado é bombeado. Em geral, a alimentação da unidade de ED deve ser prétratada para prevenir que materiais possam danificar as membranas ou obstruir esses canais estreitos (URS, 2002).

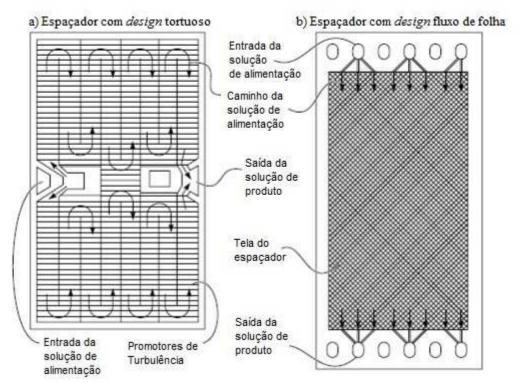
Além disso, no processo de ED vários pares de células são utilizados, formando um empilhamento (*stack*). É a ordem de colocação dos pares dentro do empilhamento que permite a separação. Quando um potencial elétrico é estabelecido entre os eletrodos, os íons carregados positivamente migram em direção ao catodo e os íons carregados negativamente migram em direção ao anodo (BAKER, 2004; BORGES, 2009; GALUCHI, 2010; STRATHMANN, 2000a; STREIT, 2011). Em uma unidade de eletrodiálise industrial, cerca de 100 a 200 pares de células de membranas, com área de membrana entre 1 e 2 m², são utilizados (BAKER, 2004; STRATHMANN, 2010).



**Figura 1.** Desenho esquemático ilustrando o ordenamento dos itens que compõem o *stack* (adaptado de STRATHMANN, 2000a).

Os espaçadores determinam a geometria do canal de escoamento no espaço entre as membranas. Na prática, dois tipos de espaçadores são utilizados conforme mostrado na Figura 2. No espaçador com *design* tortuoso, onde há um escoamento do tipo "zig-zag", a solução flui com uma velocidade relativamente alta, o que leva a um aumento dos coeficientes de transferência de massa do seio da solução em direção à superfície da membrana. Assim, o fenômeno da polarização por concentração, que será abordado adiante, é reduzido. Entretanto, a perda de pressão nos canais de escoamento é maior comparado ao *design* fluxo de folha, onde esta queda é baixa (STRATHMANN, 2010).

Importante destacar que os orifícios na junta dos espaçadores são alinhados com os furos da membrana para formar os canais através dos quais as soluções dos compartimentos diluído e concentrado são introduzidas em cada célula (BAKER, 2004). Para minimizar a resistência da solução aquosa, a distância entre as membranas no *stack* é bem pequena, normalmente entre 0,5 e 2,0 mm no processo de eletrodiálise industrial (STRATHMANN, 2000a).



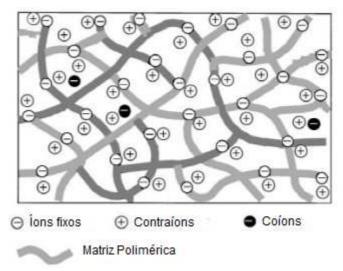
**Figura 2.** Dois principais tipos de espaçadores utilizados na eletrodiálise: a) *design* tortuoso e b) *design* fluxo de folha (adaptado de BAKER, 2004).

As membranas trocadoras de íons, usadas na eletrodiálise, são compostas de uma matriz polimérica contendo íons fixados à sua estrutura. Esses íons estão em equilíbrio elétrico com íons de carga oposta (contraíons) presentes nos interstícios da matriz e impedem

a passagem de íons de mesma carga (coíons), os quais são repelidos pelas cargas fixas (GALUCHI, 2010).

A extensão com que os coíons são excluídos da membrana de troca iônica depende das propriedades das soluções e das membranas (STRATHMANN, 2000a). As membranas utilizadas nos processos de eletrodiálise devem possuir baixa resistência elétrica, ter alta permeabilidade seletiva (devem ser preferencialmente permeáveis aos contraíons) e boa estabilidade química, térmica e mecânica (GALUCHI, 2010; STRATHMANN, 2000a, 2004).

As membranas aniônicas possuem grupamentos fixos de carga positiva e, por isso, impedem a passagem de cátions, mas são livremente permeáveis aos ânions. Similarmente, uma membrana catiônica possui grupos fixos negativos, que impedem a passagem dos ânions, mas permitem a passagem dos cátions (BAKER, 2004). Não há equilíbrio na troca de íons na membrana porque as forças elétricas para o movimento dos íons é maior do que as forças atrativas entre os contraíons e a membrana (NOBLE e TERRY, 2004). A Figura 3 mostra a matriz de uma membrana catiônica com carga fixa negativa e cátions móveis (contraíons). Os ânions móveis, coíons, são excluídos da matriz polimérica por terem carga igual a dos íons fixos (STRATHMANN, 2004).



**Figura 3.** Desenho esquemático ilustrando a estrutura de uma membrana catiônica (adaptado de STRATHMANN, 2000a).

Quando uma diferença de potencial é aplicada, os cátions migram em direção ao catodo e os ânions em direção ao anodo. Assim, devido ao fato das membranas serem permeáveis apenas aos contraíons, o resultado líquido é o aumento da concentração iônica em compartimentos alternados, enquanto que os outros compartimentos ficam com baixa

concentração de íons. A solução empobrecida é referenciada como "diluído" e a solução enriquecida como "concentrado" (STRATHMANN, 2000a, 2004).

Se o objetivo da eletrodiálise é a redução da concentração de sais até determinado teor (como, por exemplo, a produção de água potável a partir de água salobra ou do mar), o diluído representa produto e o concentrado, rejeito. Entretanto, se o objetivo é concentrar a solução até determinado nível (como, por exemplo, a recuperação de efluentes na metalurgia ou a produção de sal), o concentrado é o produto e o diluído é o efluente. O princípio da eletrodiálise é mostrado na Figura 4, onde C se refere à membrana catiônica e A à aniônica.

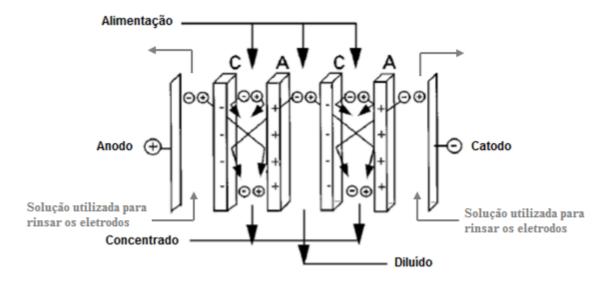
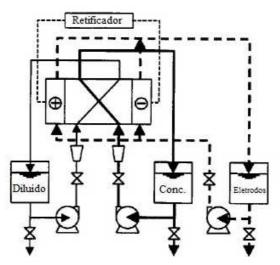


Figura 4. Desenho esquemático ilustrando o princípio da eletrodiálise (adaptado de STRATHMANN, 2000a).

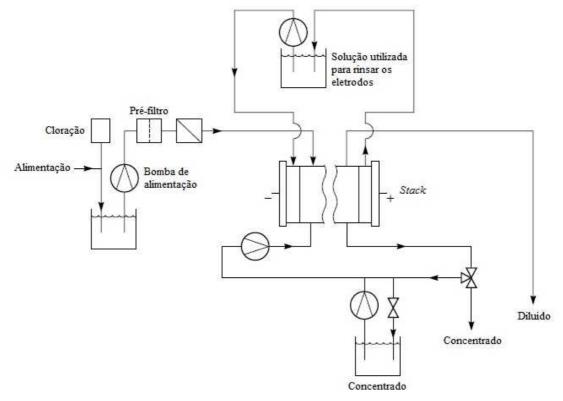
No compartimento dos eletrodos, circula em circuito fechado (entre o tanque de armazenamento da solução dos eletrodos e o compartimento dos eletrodos) uma solução de alta salinidade. Essa solução não se mistura com as soluções presentes nos compartimentos diluído e concentrado. Dessa forma, não é necessário utilizar as mesmas espécies iônicas removidas da alimentação e, usualmente, se utiliza a mesma solução anódica e catódica (GALUCHI, 2010). No tratamento de efluente, geralmente, o próprio efluente é utilizado para a manutenção das condições nos eletrodos, mantendo-se uma purga constante.

Dependendo do tipo de aplicação do processo de ED e do volume de solução a ser tratado, este pode ser operado através de dois regimes: em batelada (Figura 5) ou contínuo (Figura 6). No processo em batelada, um volume fixo de água a ser tratado é recirculado através do *stack* até que a concentração de sais desejada seja alcançada. No processo contínuo, a solução de alimentação é dessalinizada com uma única passagem através do *stack*. O grau de desmineralização a ser alcançado é função do tempo de residência da solução e da

corrente aplicada. Em plantas de grande escala, geralmente o processo de eletrodiálise é realizado com multi *stacks*. (SHAFFER e MINTZ, 1966).



**Figura 5.** Fluxograma simplificado de uma unidade de eletrodiálise operando em batelada (adaptado de DEMIRCIOĞLU e KABAY, 2001).



**Figura 6.** Fluxograma típico de uma unidade de eletrodiálise operando no modo contínuo (adaptado de BAKER, 2004).

O grau de dessalinização no *stack* de eletrodiálise é determinado pela quantidade total de íons removidos da solução de alimentação (diluído) e transferidos para o concentrado. De acordo com Strathmann (2004), o seguinte balanço de massas pode ser calculado a partir das

diferenças entre as concentrações do diluído e do concentrado na entrada e na saída de suas células dentro do *stack*:

$$\left(C_s^{ad} - C_s^d\right) \cdot Q^d = \left(C_s^c - C_s^{ac}\right) \cdot Q^c = \frac{\xi \cdot I}{\sum_+ z_+ \cdot q_+ \cdot F} \tag{1}$$

onde C é a concentração de sal, I é a corrente total que passa através do par de célula,  $\xi$  é a utilização de corrente, z é a valência, q é o coeficiente estequiométrico, F é a constante de Faraday,  $Q^d$  e  $Q^c$  são as vazões nos compartimentos diluído e concentrado paralelas à superfície da membrana. Os sobrescritos "ad" e "ac" referem-se às concentrações de alimentação das células dos compartimentos diluído e concentrado, respectivamente. Os sobrescritos "d" e "c" referem-se ao diluído e ao concentrado. Os subscritos "s" e "+" referem-se à solução salina e ao cátion.

De acordo com Strathmann (2004), a utilização de corrente,  $\xi$ , apresenta valor sempre menor do que um, porque, na prática, nem toda corrente que passa através do *stack* é utilizada na transferência de íons da solução de alimentação para o concentrado. Isso pode ser resultante, por exemplo, do uso de membranas não totalmente seletivas e da presença de vias de corrente paralela dentro do *stack*.

No modo de recirculação batelada, as correntes que saem do *stack* retornam diretamente para os reservatórios. As soluções nos reservatórios são então alimentadas no *stack*. O balanço de massas de estado não estacionário no reservatório é dado por (FARRELL, HESKETH e SLATER, 2003):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left( \mathbf{V}^{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{C}^{\mathbf{j}} \right) = \mathbf{Q}_{1}^{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{C}_{1}^{\mathbf{j}} - \mathbf{Q}_{2}^{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{C}_{2}^{\mathbf{j}} \tag{2}$$

onde V é o volume de solução no reservatório, C é a concentração das espécies sendo transportadas, Q é a vazão volumétrica, os subscritos 1 e 2 são as correntes de entrada e saída do *stack*, respectivamente, e o sobrescrito j representa tanto a corrente do diluído ou a do concentrado.

Para uma determinada espécie i, o balanço de massas no diluído é dado por:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}}(\mathbf{V} \cdot \mathbf{C}_{i}) = -\mathbf{J}_{i} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{A} \tag{3}$$

onde V(t) é o volume da solução,  $dC_i/dt$  é a variação da concentração da espécie i com o tempo t,  $J_i$  é o fluxo iônico da espécie i, A é a área da membrana do par de célula e N é o número de pares de membranas.

O fluxo iônico (taxa de íons transportados por unidade de área normal à direção do transporte) é descrito através de várias relações na literatura (ALY, DARWISH e FATHALAH, 1989; BUZZI, 2012; STRATHMANN, 1995, 2000a). De acordo com Strathmann (2000a), a mais utilizada é a equação de Nerst-Planck, que descreve o transporte de íons sob condições isobáricas e isotérmicas em uma membrana de troca iônica de acordo com a equação (4).

$$\begin{split} J_{i} &= u_{i} \cdot C_{i} \cdot \frac{d\eta_{i}}{dz} = u_{i} \cdot C_{i} \cdot \left(z_{i} \cdot F \cdot \frac{d\phi}{dz} + \frac{d\mu_{i}}{dz}\right) = \\ u_{i} \cdot C_{i} \cdot \left(z_{i} \cdot F \cdot \frac{d\phi}{dz} + R \cdot T \cdot \frac{d\ln a_{i}}{dz}\right) \end{split} \tag{4}$$

onde  $J_i$  é o fluxo individual dos íons na direção perpendicular à superfície da membrana,  $u_i$  é a mobilidade dos íons na membrana,  $C_i$  é a concentração iônica,  $\eta_i$  é o potencial eletroquímico, dz é a coordenada direcional perpendicular à superfície da membrana,  $z_i$  se refere ao número de cargas transportadas por um íon e indica se esta carga é positiva ou negativa, F é a constante de Faraday,  $\phi$  é o potencial elétrico,  $\mu_i$  é o potencial químico e  $a_i$  é a atividade do íon.

Na eletrodiálise, considera-se que as cargas elétricas são transportadas exclusivamente pelos íons:

$$i = \sum_{i} z_{i} \cdot F \cdot J_{i} \tag{5}$$

onde i é a densidade de corrente elétrica total, F é a constante de Faraday e  $z_i$  se refere ao número de cargas transportadas por um íon.

Além disso, devido ao fato de ânions e cátions estarem presentes, os quais se movem em direções opostas sob a ação de um gradiente de potencial elétrico, processos envolvendo membranas de troca iônica são frequentemente tratados em termos da quantidade de carga transportada ao invés da quantidade de material transportado (BAKER, 2004).

A fração da corrente total transportada por um determinado íon é conhecida como número de transporte daquele íon (T<sub>i</sub>) (STRATHMANN, 2000a):

$$T_{i} = \frac{z_{i} \cdot J_{i}}{\sum_{i} z_{i} \cdot J_{i}} \tag{6}$$

onde  $T_i$  é o número de transporte da espécie i,  $z_i$  se refere ao número de cargas transportadas por um íon e  $J_i$  é o fluxo iônico da espécie i.

A partir da equação (6), pela definição de fluxo, observa-se que o número de transporte é diretamente relacionado à concentração  $(C_i)$  e à mobilidade dos íons  $(u_i)$ . Sua soma é igual a 1.

$$T_{i} = \frac{z_{i} \cdot C_{i} \cdot u_{i}}{\sum_{i} z_{i} C_{i} u_{i}} \tag{7}$$

$$\sum_{i} T_{i} = 1 \tag{8}$$

A diferença nos números de transporte, uma medida da permeabilidade relativa, é o que permite que a separação seja alcançada com as membranas de troca iônica. Íons com a mesma carga dos grupamentos fixos na membrana de troca iônica, coíons, são excluídos da membrana e, portanto, transportam uma pequeníssima fração da corrente através da membrana. O número de transporte desses íons normalmente é entre 0 e 0,05. Os contraíons, com carga oposta aos grupamentos fixos, permeiam livremente na membrana e transportam praticamente toda a corrente através da membrana. O número de transporte desses íons é entre 0,95 e 1,0 (BAKER, 2004). Em solução, os números de transporte de ânions e cátions não são muito diferentes (STRATHMANN, 2010).

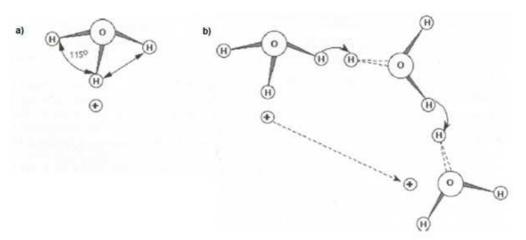
Conforme mencionado, o fluxo de diferentes íons através da membrana é proporcional à sua concentração e à sua mobilidade. Em uma solução, a mobilidade dos íons é determinada pelo raio iônico hidratado (STRATHMANN, 2004). Para íons de mesma carga, quanto menor o raio iônico hidratado, maior a mobilidade e, consequentemente, a migração. Já para íons com raios iônicos próximos, quanto maior a carga, maior a ação do campo elétrico e a migração (BANASIAK e SCHÄFER, 2009; STREIT, 2011).

Conforme pode ser observado através da Tabela 1, a mobilidade dos diferentes íons em solução aquosa não varia muito, com exceção dos íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>. Suas mobilidades são maiores devido a seu mecanismo de transporte ser diferente.

<b>Tabela 1.</b> Mobilidade iônica em água a 25°C no caso limite de soluções infinitamente diluídas (ATKINS, 1990
apud STRATHMANN, 2004, p.77).

Cátions	[10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> ]	Ânions	[10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup> ]
Li <sup>+</sup>	4,01	$F^{-}$	5,7
$Na^+$	5,19	Cl	7,91
$K^{+}$	7,62	Br	8,09
$NH_4^+$	7,63	$NO_3$	7,4
$Ca^{2+}$	6,17	$\mathrm{SO_4}^{2\text{-}}$	8,29
$Cu^{2+}$	5,56	$CO_3^{2-}$	7,46
$\mathbf{H}^{+}$	36,23	$OH^{-}$	20,64

Uma vez que os prótons formam aglomerados de íons hidrônio, eles podem ser transferidos de um íon hidrônio para o próximo através do chamado mecanismo do túnel, conforme ilustrado na Figura 7. O mesmo mecanismo pode ser aplicado ao transporte de íons hidroxila (STRATHMANN, 2004).



**Figura 7.** Desenho esquemático ilustrando: a) a estrutura do íon hidrônio e b) mecanismo do túnel para o transporte de prótons (STRATHMANN, 2004).

## 3.1.1 POLARIZAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO E CORRENTE LIMITE

De acordo com o exposto, na eletrodiálise os íons permeiam seletivamente a membrana, migrando do compartimento diluído para o concentrado. Quando o número de transporte dos contraíons é maior na membrana do que em solução, o número de contraíons na superfície da membrana é menor do que o número de contraíons presentes no seio da

solução. Devido à eletroneutralidade, o número de coíons também é reduzido, em função da migração na direção oposta.

Assim, ocorre uma redução na concentração de eletrólitos na solução presente em uma fina camada próxima à superfície da membrana (camada limite) e um gradiente de concentração é formado entre a superfície da membrana e o seio da solução. Esse fenômeno é conhecido como polarização de concentração. O processo passa a ser limitado pela difusão dos íons na solução (STRATHMANN, 2004). A polarização leva a um aumento da resistência elétrica, devido à região de baixa concentração iônica, e a um aumento do consumo de energia (NOBLE e TERRY, 2004).

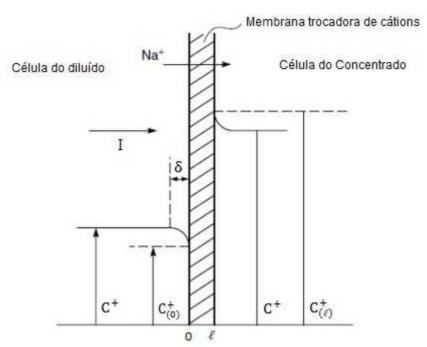
Além disso, a polarização de concentração leva a um acúmulo de íons na superfície da membrana voltada para o concentrado, o que pode levar à precipitação de sais quando a concentração excede o limite de solubilidade desses sais (STRATHMANN, 2010). A precipitação de compostos inorgânicos cristalinos, tais como CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> e CaSO<sub>4</sub>, no lado concentrado das membranas catiônicas, e a uma extensão menor nas membranas aniônicas, é chamada de *scaling* (BANASIAK, KRUTTSCHNITT e SCHÄFER, 2007).

Já a deposição de colóides, como solutos orgânicos, na superfície das membranas aniônicas, que possuem grupamentos fixos carregados positivamente, voltadas para o lado diluído é denominada de *fouling*. A maioria das substâncias orgânicas presentes em águas naturais e em efluentes são negativamente carregadas. Ácidos carboxílicos e surfactantes aniônicos tais como dodecilbenzeno sulfonato de sódio e dodecil sulfato de sódio são os incrustantes orgânicos comumente estudados. O *fouling* e o *scaling* levam a aumento na resistência da membrana e, consequentemente, a um aumento no consumo de energia (KORNGOLD et al., 1970; LINDSTRAND, SUNDSTRÖM e JÖNSSON, 2000; PARK et al., 2003).

A eletrodiálise convencional, operada unidirecionalmente, é mais sensível ao *fouling* e ao *scaling* e requer pré-tratamento da solução de alimentação e procedimentos de limpeza do *stack* (STRATHMANN, 2000a). O pré-tratamento pode incluir coagulação, sedimentação, adição de ácido, filtração ou adsorção em carbono ativado. A limpeza química das membranas deve ser realizada periodicamente de forma a remover possíveis incrustações e reestabelecer as características iniciais de operação, como o fluxo e a permeabilidade.

A limpeza pode ser ácida, alcalina ou com o uso de surfactantes. Ácidos minerais são utilizados para remoção de sais com cátions polivalentes, os ácidos orgânicos possuem efeito tampão do pH e boas propriedades quelantes. A limpeza alcalina é indicada para remoção de matéria orgânica (STREIT, 2011).

A Figura 8 exemplifica o processo de separação por ED para uma solução de NaCl e mostra o gradiente de concentração de íons sódio nos dois lados de uma membrana catiônica. Um gradiente equivalente de ânions, íons cloreto, se forma adjacente às membranas aniônicas no *stack*.



**Figura 8.** Desenho esquemático dos gradientes de concentração adjacentes a uma membrana catiônica em um *stack* de eletrodiálise. Os efeitos das camadas limite que se formam em cada lado da membrana são mostrados em termos da concentração de íons sódio (adaptado de BAKER, 2004).

No lado da membrana catiônica voltado para o compartimento concentrado ocorre um acúmulo de íons carregados positivamente (Na<sup>+</sup>) porque mais cátions são transferidos através da membrana do que difundem para o seio da solução. Isso ocorre devido ao fato dos números de transporte serem menores na solução do que na membrana. Assim, a concentração de íons Na<sup>+</sup> na solução presente na superfície da membrana (camada limite) aumenta e um gradiente de concentração é estabelecido na solução, o que resulta num fluxo difusivo da membrana para a solução. Os gradientes de concentração e o fluxo difusivo são limitados à fina camada limite na superfície das membranas, já que há o uso de espaçadores entre elas, que contribuem para melhorar as condições hidrodinâmicas e de transferência de massa no seio da solução (STRATHMANN, 2004).

O gradiente iônico formado no lado diluído da membrana pode ser descrito pela lei de Fick:

$$J^{+} = D^{+} \frac{\left(C^{+} - C_{(0)}^{+}\right)}{\delta} \tag{9}$$

onde  $J^+$  é o fluxo difusivo de cátions para a superfície da membrana,  $D^+$  é o coeficiente de difusão do cátion na solução,  $C^+$  é a concentração do cátion no seio da solução,  $C^+_{(0)}$  é a concentração do cátion na solução adjacente à superfície da membrana (0) e  $\delta$  é a espessura da camada limite.

Entretanto, o fluxo total de íons sódio até a superfície da membrana deve considerar também o transporte eletrolítico. Assim, o fluxo total de íons sódio  $(J^+)$  é a soma desses dois termos:

$$J^{+} = D^{+} \frac{\left(C^{+} - C_{(0)}^{+}\right)}{\delta} + \frac{T^{+} \cdot I}{F}$$
 (10)

onde T<sup>+</sup> é o número de transporte dos cátions, I é a corrente e F é a constante de Faraday.

O fluxo iônico através da membrana (J<sup>+</sup>) também pode ser escrito como a soma de dois termos, um devido à diferença de voltagem e outro devido à difusão causada pela diferença na concentração de íons em cada lado da membrana:

$$J^{+} = \frac{T_{(m)}^{+} \cdot I}{F} + \frac{P^{+} \cdot \left(C_{(0)}^{+} - C_{(\ell)}^{+}\right)}{\ell} \tag{11}$$

onde P<sup>+</sup> é a permeabilidade dos íons sódio na membrana (subscrito m) de espessura  $\ell$ . Devese ressaltar que o segundo termo é muito menor do que o transporte devido ao gradiente de voltagem. Combinando as equações (10) e (11):

$$\frac{D^{+} \cdot \left(C^{+} - C_{(0)}^{+}\right)}{\delta} + \frac{T^{+} \cdot I}{F} = \frac{T_{(m)}^{+} \cdot I}{F}$$
(12)

Para uma membrana trocadora de cátions seletiva,  $T_{(m)}^+ \approx 1$ , e a equação anterior pode ser simplificada para:

$$I = \frac{F}{(1 - T^{+})} \cdot \frac{D^{+} \cdot (C^{+} - C_{(0)}^{+})}{\delta}$$
 (13)

No fenômeno da polarização de concentração, um ponto é alcançado, em que a concentração iônica na superfície da membrana no compartimento diluído se torna igual a zero ( $C_{(0)}^+ \approx 0$ ), o que representa a taxa máxima de transporte de íons através da camada limite. Neste ponto, a corrente através da membrana atinge valor máximo e é chamada de corrente limite. Uma vez que a corrente limite é alcançada, qualquer aumento na diferença de potencial através da membrana não irá aumentar o transporte de íons ou a corrente através da membrana. O que irá ocorrer são reações secundárias, tal como a dissociação da água na interface membrana/solução com a geração de  $H^+$  e  $OH^-$  (BAKER, 2004; STRATHMANN, 2010).

As consequências da dissociação da água são a perda da utilização da corrente e uma mudança drástica no valor de pH: com um aumento na superfície da membrana aniônica no compartimento do concentrado e uma diminuição na superfície da membrana catiônica. O aumento do pH pode levar à precipitação de íons polivalentes na superfície das membranas e a diminuição do pH pode danificá-las (STRATHMANN, 2004).

Geralmente, trabalha-se com um valor máximo correspondente a 80% da corrente limite, o que garante estar na região ôhmica do processo (GALUCHI, 2010). A corrente limite é dada pela equação:

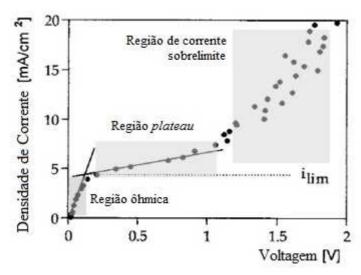
$$I_{lim} = \frac{F \cdot D^+ \cdot C^+}{(1 - T^+) \cdot \delta} \tag{14}$$

De acordo com a equação acima, a corrente limite não pode ser excedida a menos que outros íons além dos que estavam presentes se tornem disponíveis para o transporte de corrente na camada limite empobrecida em íons. Este é o caso quando ocorre a dissociação da água.

A corrente limite pode ser determinada experimentalmente através das chamadas curvas de polarização ou curvas corrente-potencial, representando-se a densidade de corrente (corrente por unidade de área da membrana) *versus* voltagem. Este tipo de curva apresenta três regiões bem definidas (Figura 9).

Na primeira, a resistência no *stack* é constante e a densidade de corrente aumenta linearmente com a voltagem de acordo com a lei de Ohm (região ôhmica). A segunda região se inicia no ponto da densidade de corrente limite, onde um aumento na voltagem aplicada não aumenta significativamente a densidade de corrente (região *plateau*). A resistência

aumenta drasticamente até que seja atingido um ponto em que a resistência da célula diminui com o aumento da voltagem (terceira região: região de corrente sobrelimite), ou seja, a corrente volta a aumentar linearmente com a voltagem aplicada (STRATHMANN, 2004).



**Figura 9.** Curva densidade de corrente *versus* voltagem determinada experimentalmente em um *stack* de ED contendo solução de NaCl 0,05 molar (adaptado de KROL, 1997 apud STRATHMANN, 2004, p. 167).

Existem outras formas de se determinar a corrente limite. Uma delas é através do gráfico de Cowan-Brown, onde plota-se a resistência elétrica através do *stack versus* o inverso da corrente elétrica. A corrente limite é obtida pelo ponto de inflexão da curva. A outra forma é através da monitoração do pH das soluções. Quando a corrente limite é excedida ocorre a dissociação da água em prótons e íons hidroxila e o pH das soluções nas células começa a mudar. Conforme já mencionado, na prática, as unidades de eletrodiálise operam com correntes elétricas abaixo do valor limite (BAKER, 2004).

#### 3.1.2 MEMBRANAS DE ELETRODIÁLISE

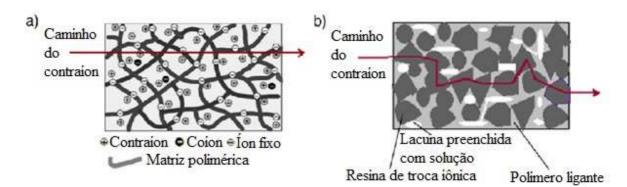
As propriedades das membranas de troca iônica são determinadas pela matriz polimérica e pelo tipo e concentração das cargas fixas. A matriz polimérica, que geralmente consiste de polímeros hidrofóbicos tais como poliestireno, polietileno ou polissulfona, determina a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana. O tipo e a concentração dos íons fixos determinam a permeabilidade seletiva e a resistência elétrica (STRATHMANN, 2000a).

As membranas geralmente possuem uma alta concentração de grupamentos iônicos fixos, tipicamente 3 – 4 meq/g ou mais. Entretanto, a introdução desses grupamentos na

matriz pode tornar o polímero solúvel, isto é, quando colocados em água, esses grupamentos iônicos tendem a absorvê-la e a repulsão de suas cargas pode causar o inchamento das membranas. Para limitá-lo, a matriz polimérica das membranas de troca iônica geralmente apresenta ligações cruzadas. No entanto, membranas altamente reticuladas podem se tornar frágeis, sendo normalmente armazenadas e manuseadas úmidas para permitir que a água absorvida possa plastificá-las. O grau de reticulação determina a extensão do inchamento e a estabilidade térmica e química da membrana (BAKER, 2004; STRATHMANN, 2004).

Os grupamentos geralmente utilizados como cargas fixas nas membranas catiônicas são:  $-SO^{3-}$ ,  $-COO^{-}$ ,  $-PO_{3}^{2-}$ ,  $-PHO_{2}^{-}$ ,  $-AsO_{3}^{2-}$  e  $-SeO_{3}^{-}$ , sendo os mais usados os dois primeiros grupamentos. O grupamento do ácido sulfônico ( $-SO^{3-}$ ) se dissocia completamente em praticamente toda a faixa de pH (ácido forte), enquanto o grupamento do ácido carboxílico ( $-COO^{-}$ ) não está dissociado na faixa de pH < 3 (ácido fraco). Nas membranas aniônicas, as cargas fixas podem ser:  $-RNH_{2}^{+}$ ,  $-R_{2}NH^{+}$ ,  $-R_{3}N^{+}$ ,  $-R_{3}P^{+}$  ou  $-R_{2}S^{+}$ . O grupamento de amônio quaternário ( $-R_{3}N^{+}$ ) é o mais utilizado e se dissocia completamente em toda a faixa de pH (base forte) (STRATHMANN, 2000a, 2004, 2010).

As membranas também são classificadas em homogêneas e heterogêneas de acordo com sua estrutura (STRATHMANN, 2004). Nas membranas homogêneas, os grupamentos iônicos estão uniformemente distribuídos através da matriz polimérica. Nas membranas heterogêneas, os grupamentos iônicos estão contidos em diferentes domínios distribuídos através da matriz inerte (BAKER, 2004), conforme esquematizado na Figura 10 a seguir.



**Figura 10.** Desenho esquemático ilustrando: a) membrana catiônica com estrutura homogênea e b) membrana de troca iônica com estrutura heterogênea (adaptado de STRATHMANN, 2010).

Uma membrana catiônica homogênea pode ter sua matriz polimérica preparada a partir de uma mistura de estireno e divinilbenzeno, a qual é posteriormente sulfonada com ácido sulfúrico 98% ou com uma solução concentrada de trióxido de enxofre conforme Figura 11 (BAKER, 2004).

**Figura 11.** Reação de síntese de uma membrana catiônica com estrutura homogênea (adaptado de BAKER, 2004).

Membranas aniônicas podem ser sintetizadas a partir da mesma base polimérica de poliestireno realizando um pós-tratamento com monocloro-metil-éter e cloreto de alumínio para introduzir grupamentos clorometil no anel benzênico, seguido da formação de aminas quaternárias com trimetilamina, conforme Figura 12 (BAKER, 2004).

**Figura 12.** Reação de síntese de uma membrana aniônica com estrutura homogênea (adaptado de BAKER, 2004).

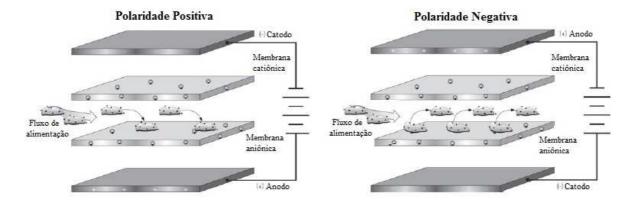
A maioria das membranas heterogêneas tem um custo de produção relativamente baixo, entretanto, apresentam resistência elétrica maior devido ao caminho mais longo que os

contraíons percorrem em sua estrutura e sua permeabilidade seletiva é baixa (porque há passagem de coíons através dos espaços preenchidos com água na matriz da membrana) (STRATHMANN, 2010).

### 3.1.3 ELETRODIÁLISE REVERSA

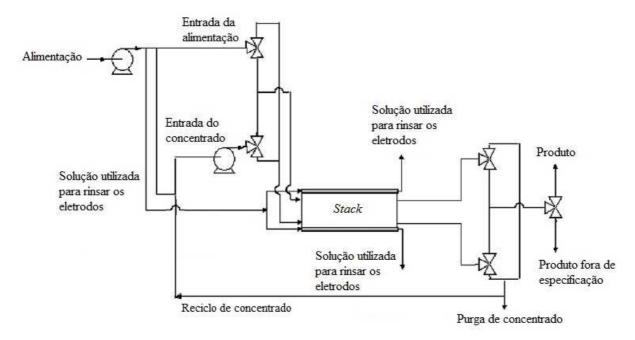
O *fouling* e o *scaling* na membrana podem ser reduzidos através da eletrodiálise reversa (EDR). Neste tipo de eletrodiálise, a polaridade da corrente é alterada periodicamente, variando de poucos minutos a várias horas. Simultaneamente, as correntes são invertidas, isto é, uma célula do diluído se torna concentrado e vice-versa. Neste modo de operação, os precipitados formados nos compartimentos do concentrado são redissolvidos quando o fluxo é revertido e esses compartimentos se tornam diluídos (Figura 13).

Na EDR, há um curto período em que o produto dessalinizado não atinge a especificação desejada. A corrente de saída possui um sensor de concentração que controla uma válvula adicional de três vias. Essa válvula desvia a corrente do produto dessalinizado com concentração alta para a corrente do concentrado. Quando sua concentração retorna às especificações, sua corrente é redirecionada para a saída. Desta forma, uma determinada quantidade de produto será sempre perdida pela corrente de rejeito (STRATHMANN, 2000a). Este tipo de processo também requer um controle de fluxo mais adequado (STRATHMANN, 2010).



**Figura 13.** Desenho esquemático ilustrando a remoção de depósitos de material coloidal carregado negativamente na superfície da membrana aniônica pela reversão da polaridade (adaptado de ALLISON, 2005).

Um fluxograma de uma unidade de eletrodiálise reversa é mostrado na Figura 14.



**Figura 14.** Fluxograma do processo de eletrodiálise reversa no modo de operação contínuo (adaptado de STRATHMANN, 2010).

### 3.1.4 CUSTOS DO PROCESSO DE ELETRODIÁLISE

A avaliação econômica do processo de eletrodiálise requer o cálculo do custo total para produção de um metro cúbico de efluente tratado (ou um quilograma de sal removido). Esse custo é a soma dos custos de capital (investimento) e dos custos de operação da planta.

Os custos de capital, assim como os de operação, são proporcionais à diferença de concentração entre a alimentação e o produto e também são afetados pela capacidade da planta, localização, composição da alimentação e o *design* do processo como um todo (STRATHMANN, 2010).

### 3.1.4.1 CUSTOS DE CAPITAL

Os custos de capital representam investimentos em compra de equipamentos, prédios e estruturas, construção, etc. No processo de eletrodiálise, esses custos incluem itens como membranas, espaçadores, eletrodos, bombas, tanques, tubulações, equipamentos elétricos, instrumentos para monitoração e controle. Também faz parte do custo de capital, o investimento em equipamentos de pré e pós-tratamento (MELNIKOV et al., 2016; STRATHMANN, 2010).

Na eletrodiálise, apenas os compostos iônicos são removidos da alimentação e a corrente do produto pode conter particulados não-iônicos, bactérias, vírus, outros poluentes,

turbidez residual e, portanto, tratamento adicional pode ser necessário (STRATHMANN, 2000b; URS, 2002).

Os custos de capital serão maiores: quanto mais etapas de pré-tratamento forem necessárias, quanto maior for concentração iônica da alimentação e quanto maior for a especificação do produto, pois mais células/stacks serão necessários (URS, 2002).

De acordo com Melnikov et al. (2016), na prática, o custo de capital de uma unidade de ED pode ser considerado como sendo igual a duas vezes o custo das membranas, que depende da área efetiva requerida, mais o custo dos equipamentos periféricos (incluindo bombas, tanques, tubulações, fonte de energia e equipamentos de controle e automação de processo), que representa metade do custo de investimento total de uma unidade de ED. Assim, o custo de capital total pode ser estimado pela equação (15).

$$C_{\text{capital}} = \frac{3 \cdot A \cdot C_{\text{membrana}}}{M} \tag{15}$$

onde  $C_{capital}$  é o custo de capital total por massa de sal, A é a área de membrana,  $C_{membrana}$  é o preço por área da membrana e M é a massa de sal removida durante a vida útil da instalação.

Como os custos de capital são proporcionais à área de membrana requerida para uma dada capacidade da planta, pode-se estimar essa área a partir da densidade de corrente e das concentrações da alimentação e do produto, conforme equação (16) (STRATHMANN, 2000a).

$$A = \frac{z \cdot Q^{d} \cdot F \cdot \Delta C \cdot N}{i \cdot \xi}$$
 (16)

onde A é a área de membrana, z é a valência eletroquímica,  $Q^d$  é a vazão volumétrica de produto (diluído), F é a constante de Faraday,  $\Delta C$  é a diferença de concentração entre alimentação e produto, N é o número de pares de célula no stack, i é a densidade de corrente elétrica e  $\xi$  é a utilização de corrente.

# 3.1.4.2 CUSTOS DE OPERAÇÃO

Os custos de operação são compostos dos custos de mão de obra, manutenção (como a limpeza e reposição de membranas) e de energia. Os custos de manutenção e de mão de obra são diretamente proporcionais ao tamanho da planta e são geralmente calculados como uma porcentagem dos custos de investimento relacionados (STRATHMANN, 2010). O custo de

manutenção é tipicamente menor do que 2% do custo de capital total em base anual (YOUNOS, 2005).

O consumo total de energia de uma unidade de eletrodiálise inclui: a energia elétrica necessária para transferir os íons de um compartimento para outro através das membranas, a energia necessária para bombear as soluções através da unidade de eletrodiálise, a energia necessária para os equipamentos periféricos (controle e automação) e a energia necessária para as reações nos eletrodos.

O consumo de energia devido às reações que ocorrem nos eletrodos pode ser desconsiderado, uma vez que em uma unidade de ED industrial mais de 200 pares de células são dispostos entre os dois eletrodos. A energia necessária para operar os equipamentos de controle de processo também pode ser desconsiderada em uma planta de larga escala industrial (STRATHMANN, 2010). O custo desses dois consumos de energia pode ainda ser considerado entre 1 e 3% da energia necessária para a transferência dos íons e para o bombeamento das soluções (STRATHMANN, 2004).

Dessa forma, o consumo de energia total pode ser calculado através da equação (17) (MELNIKOV et al., 2016; STRATHMANN, 2010).

$$E_{T} = \frac{E_{D} + E_{B}}{M} \tag{17}$$

onde  $E_T$  é o consumo de energia total por massa de sal,  $E_D$  é a energia consumida na desmineralização,  $E_B$  é o consumo de energia pelas bombas e M é a massa de sal removida durante a vida útil da instalação.

De acordo com URS (2002), o consumo maior de energia é para separar as espécies iônicas nas membranas do *stack*. Como regra geral, aproximadamente 1 kWh é necessário para extrair 1 kg adicional de sal utilizando ED. Entretanto, o custo com energia pode ser reduzido se a planta de dessalinização estiver localizada junto a uma planta de geração de energia (YOUNOS, 2005).

O consumo de energia necessário para a dessalinização (E<sub>D</sub>) é dado pela corrente que passa através do *stack* (I) multiplicada pela diferença de potencial entre os dois eletrodos (U) e pelo tempo de operação (t):

$$E_{D} = I \cdot U \cdot t \tag{18}$$

A corrente que passa através do *stack* é proporcional ao número de cargas elétricas removidas da alimentação e é dada por:

$$I = \frac{z \cdot Q^{d} \cdot F \cdot \Delta C \cdot N}{\xi} \tag{19}$$

Observa-se que a energia para dessalinização é diretamente proporcional à corrente, enquanto que, de acordo com equação (16), a área de membrana requerida para uma dada planta diminui com o aumento da densidade de corrente.

Destaca-se que o processo de eletrodiálise pode ser operado tanto a corrente constante quanto a voltagem constante. A corrente constante, à medida que a voltagem aumenta, a concentração de íons na alimentação diminui mais rapidamente, entretanto o consumo de energia aumenta. Para um sistema operado a voltagem constante, o consumo de energia para a dessalinização muda com a variação da corrente (FARRELL, HESKETH e SLATER, 2003).

A energia total necessária para bombear as soluções é independente da concentração da solução de alimentação e é dada pela equação (20). De acordo com Strathmann (2004), essa energia representa aproximadamente 20% da energia necessária para o transporte dos íons (E<sub>D</sub>).

$$E_{B} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta P_{i} \cdot Q_{i} \cdot t}{\omega_{i}}$$
 (20)

onde  $E_B$  é o consumo de energia pelas bombas,  $\Delta P_i$  é a queda de pressão em cada bombeamento (1 a n),  $Q_i$  é a vazão volumétrica, t é tempo de operação e  $\omega_i$  é a eficiência de cada bomba. A eficiência de uma bomba centrífuga, por exemplo, pode variar entre 0,6 e 0,8 (MELNIKOV et al., 2016).

O consumo de energia devido à perda de pressão na solução utilizada para rinsar os eletrodos pode ser desconsiderado na maioria das aplicações práticas porque o volume da solução utilizada para rinsar os eletrodos é bem pequeno comparado aos volumes do diluído e do concentrado (STRATHMANN, 2010).

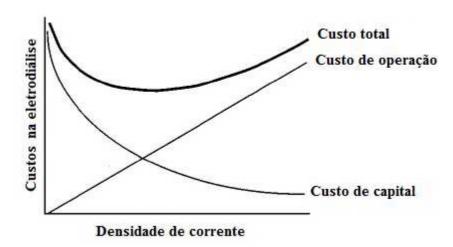
De acordo com Melnikov et al. (2016), o custo de operação pode ser calculado através da equação (21), onde é considerada apenas a reposição das membranas a uma taxa de 20% ao

ano. Segundo Strathmann (2004), outros componentes como a fonte de energia, as tubulações, as bombas, a instrumentação, os espaçadores e etc geralmente duram mais do que as membranas, isto é, duram de 10 a 20 anos.

$$C_{\text{operação}} = E_{\text{T}} \cdot C_{\text{energia}} + \frac{0.2 \cdot A \cdot C_{\text{membrana}}}{M}$$
 (21)

onde  $C_{operação}$  é o custo de operação por massa de sal,  $E_T$  é a energia total gasta na unidade de eletrodiálise por massa de sal,  $C_{energia}$  é o preço por unidade de energia, A é a área de membrana requerida,  $C_{membrana}$  é o preço por área da membrana e M é a massa de sal removida durante a vida útil da instalação.

O custo total da dessalinização é, portanto, a soma dos custos de capital e de operação. Dessa forma, um mínimo é alcançado para uma dada densidade de corrente aplicada. A relação entre os custos de operação, de capital, total e densidade de corrente é mostrada na Figura 15.



**Figura 15.** Custos total, de operação e de capital no processo de eletrodiálise para uma dada capacidade de planta e de composição da alimentação e do produto (adaptado de MELNIKOV et al., 2016; STRATHMANN, 2000a, 2010).

Lahnid et al. (2008) conduziram um estudo econômico para avaliar os custos da remoção de fluoreto por eletrodiálise. Os custos de investimento e operação foram estimados para uma planta industrial com capacidade de 2200 m³/d. Os custos de capital foram estimados em € 833.207 e os custos de operação em €0,154/m³.

# 3.1.5 ELETRODIÁLISE NA REMOÇÃO DE FLUORETO

Gmar et al. (2015) estudaram a influência dos ânions cloreto e sulfato na remoção de fluoreto de uma solução sintética com teor igual a 15 mg F/L em dois tipos de membranas

aniônicas. Verificou-se que a remoção de fluoreto foi influenciada pelos íons cloreto, mas não pelos íons sulfato. Os íons cloreto possuem raio iônico hidratado menor do que os íons fluoreto. Já os íons sulfato apresentam raio iônico hidratado superior ao dos íons Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>, conforme pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Raio iônico hidratado (Kabay et al., 2008)

Espécie iônica	Raio Hidratado (Å)	
Cl	3,32	
F	3,52	
$\mathrm{SO_4}^{2 ext{-}}$	3,79	

O mesmo resultado foi obtido por Arda et al. (2009) e Kabay et al. (2008). Além disso, esses últimos autores verificaram que a remoção de fluoreto de uma solução aquosa contendo apenas este ânion por ED aumenta com a concentração inicial de fluoreto na alimentação e com a diferença de potencial aplicada. Também foi constatado que não houve influência da vazão nas faixas empregadas.

O aumento do fluxo de remoção de fluoreto com o aumento da voltagem aplicada também foi observado por Banasiak, Kruttschnitt e Schäfer (2007). A voltagem aplicada no *stack* da unidade é uma condição de operação crítica no processo de eletrodiálise uma vez que ela determina a corrente através do sistema e, então, a eficiência da dessalinização assim como o consumo de energia.

Já Ali, Hamrouni e Dhahbi (2010) demonstraram que o fluxo de remoção de fluoreto aumenta com a diminuição da vazão. De acordo com os autores, com uma vazão mais baixa, o tempo de residência dos íons nos compartimentos referentes ao diluído aumenta, facilitando a transferência de um compartimento para outro.

Nos estudos realizados por Amor et al. (1998), a remoção de fluoreto de uma solução sintética foi influenciada pela vazão aplicada. Quanto maior a vazão, maior a remoção. Os autores atribuíram esse aumento à diminuição das camadas limites adjacentes às superfícies das membranas devido ao aumento da velocidade da solução.

Amor et al. (1998) também estudaram a influência da temperatura (16, 25 e 40°C) no processo de ED. Na faixa empregada, foram verificados uma velocidade de remoção de fluoreto mais rápida e um aumento na desmineralização com o aumento da temperatura. Os

autores atribuíram esse comportamento ao aumento nas mobilidades iônicas e a uma dilatação das membranas, o que facilita a difusão dos íons no material da membrana.

No que diz respeito às membranas de troca iônica, algumas são mais seletivas ao fluoreto. Ergun et al. (2008) demonstraram que a membrana SB-6407 foi mais eficiente do que as membranas ACM Neosepta e poli(2-cloroanilina) para remoção de fluoreto. Já Tahaikt et al. (2006) avaliaram o desempenho das membranas ACS Neosepta e AXE 01 na remoção de fluoreto de água subterrânea salobra por EDR. A membrana catiônica utilizada foi a CMX. A AXE é uma membrana aniônica não seletiva e a ACS é uma membrana de natureza monovalente, a qual bloqueia os ânions bivalentes. A ACS apresentou melhor resultado: alta remoção de fluoreto e baixa remoção de sulfatos.

Zeni et al. (2005) estudaram o processo de ED na remoção de fluoreto de água de poço artesiano localizado na região sul do Brasil utilizando dois tipos de membranas aniônicas: Selemium AMP<sup>®</sup> (Asahi Glass Co.) e MZA<sup>TM</sup> (foto-polimérica). As membranas AMP<sup>®</sup> removeram 69% dos íons fluoreto para a densidade de corrente de 0,1 A/dm<sup>2</sup> e a remoção foi de 97% para densidade de corrente de 0,7 A/dm<sup>2</sup>. A membrana MZA removeu apenas 40% dos íons fluoreto para estes mesmos valores de densidade de corrente.

Sais bivalentes, tais como sulfato e carbonato, podem precipitar nos compartimentos do concentrado, quando o limite de solubilidade desses sais é excedido. Nesses casos, a performance da ED diminui e as membranas podem ser danificadas devido ao *scaling* e ao *fouling*. O *scaling* nas membranas catiônicas, por exemplo, foi um problema na remoção de fluoreto e de nitrato de água subterrânea na Austrália no estudo realizado por Banasiak, Kruttschnitt e Schäfer (2007).

Mais recentemente Majewska-Nowak, Grzegorzek e Absch-Korbutowicz (2015) avaliaram a eficiência de remoção de íons fluoreto por ED convencional (processo em batelada) na ausência e na presença de constituintes minerais (cloreto de sódio) e orgânicos (ácidos húmicos) a partir de uma solução sintética de NaF nas seguintes concentrações de fluoreto: 5, 10, 100, 200 mg/L.

Banasiak e Schäfer (2009) estudaram a remoção por eletrodiálise dos contaminantes comumente encontrados nas águas de superfície, salobra e subterrânea: boro (B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>), fluoreto (F̄) e nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de uma solução aquosa sintética. Na ausência de matéria orgânica, constatou-se que o nitrato, por possuir raio iônico hidratado menor, foi removido de

forma mais eficiente do que F, o qual possui raio iônico hidratado maior e uma camada de hidratação mais forte.

Nos experimentos realizados na presença de matéria orgânica (geralmente carregada negativamente em pH neutro), foi verificada sua deposição sobre as membranas aniônicas (*fouling*), o que levou a um aumento da resistência e a uma diminuição na remoção desses contaminantes. A remoção de F<sup>-</sup> e de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> não foi influenciada pelo pH da solução, fato que não ocorreu para o boro devido à sua especiação em função do pH.

Tahaikt et al. (2006) estudaram a influência da adição de ácido (HCl) ou de antiincrustante (Hypersperse AF 200) à corrente do concentrado. Uma otimização foi feita para que fosse obtida uma alta taxa de remoção e baixo consumo de reagentes. O melhor fluxo de remoção foi obtido com o uso do HCl.

Para evitar a precipitação de sais bivalentes nos compartimentos do concentrado, Amor et al. (2001) conduziram uma EDR por dois métodos: sem e com pré-tratamento químico. Sem pré-tratamento, as membranas ACS-CMX foram utilizadas especialmente para parar o transporte de ânions bivalentes nos compartimentos diluído e remover os cátions bivalentes com a finalidade de prevenir uma possível precipitação de sais bivalentes nos compartimentos concentrados. A membrana aniônica ACS é monovalente e transporta os ânions na seguinte ordem: Cl̄>F̄>HCO₃¬SO₄²-. Em seguida, foram utilizadas as membranas convencionais AFN-CMX.

Com o pré-tratamento, antes da eletrodiálise (com as membranas AFN-CMS) era feito um tratamento químico da água salobra (solução utilizada no estudo) com a finalidade de precipitar os íons cálcio com adição de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaOH. Esse segundo método gera mais impacto ao meio ambiente, pois produtos químicos são utilizados em etapa anterior.

Arda et al. (2009) estudaram o processo de eletrodiálise para remoção de fluoreto (7,72 mg/L) de água geotérmica através de dois métodos: ajuste do pH da amostra antes da operação para o valor de 7 - 7,5 com a adição de HCl para prevenir a precipitação de sais bivalentes no concentrado; e pré-tratamento da água geotérmica para precipitação de íons cálcio. Ambos os métodos foram eficientes na remoção de fluoreto, entretanto, o primeiro método se mostrou preferível, pois apresenta um procedimento tecnicamente simples e menor custo com produtos químicos.

Em termos de processos combinados, Sahli et al. (2007) compararam a remoção de fluoreto de água subterrânea salobra por dois processos: adsorção utilizando quitosana natural e eletrodiálise utilizando as membranas CMX-ACS. Nas condições empregadas, o biopolímero mostrou eficiência baixa na remoção de sais e de fluoreto. Os valores ficaram acima dos permitidos para que a água fosse considerada potável. Embora a eletrodiálise tenha apresentado bom desempenho, devido ao custo de operação os autores propuseram a combinação desses dois processos sendo a eletrodiálise um pré-tratamento para a adsorção.

## 3.2 PRECIPITAÇÃO, COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

## 3.2.1 PRECIPITAÇÃO

Dentre os principais tipos de reações importantes para a engenharia de meio ambiente, podemos citar as reações de precipitação química. Nelas, íons dissolvidos (A e B) reagem entre si e formam um composto sólido (precipitado AB), de acordo com a reação (22) (DAVIS e CORNWELL, 1998).

$$aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightarrow dAB_{(s)}$$
(22)

Esse processo é utilizado para remover constituintes iônicos de efluentes pela adição de contraíons que reduzem sua solubilidade, convertendo-os em uma forma insolúvel. É utilizado, principalmente, para a remoção de cátions metálicos, como metais pesados, e para a remoção de ânions tais como fluoreto, cianeto e fosfato. A precipitação química também pode ser empregada para a remoção de moléculas orgânicas como a precipitação de fenóis e aminas aromáticas por enzimas e de detergentes e emulsões oleosas por cloreto de bário (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

À medida que a reação de precipitação ocorre, A e B desaparecem, o que tende a reduzir a energia livre total do sistema, e AB é formado, o que aumenta a energia livre. Entretanto, a reação de precipitação só ocorre se a energia livre total devida a todas as espécies presentes diminuir. Quando as concentrações são tais que a mudança na energia livre padrão para a reação é igual a zero, a reação atinge o equilíbrio. Para a reação descrita na equação (22) acima, a constante do produto de solubilidade (K<sub>PS</sub>), é dada por:

$$K_{PS} = [A]^a \cdot [B]^b \tag{23}$$

Definindo o produto iônico (PI) como sendo o produto das concentrações dos íons das espécies presentes em uma solução, elevadas a expoentes numericamente iguais aos coeficientes estequiométricos da equação de dissolução, tem-se que:

- Se PI < K<sub>PS</sub>, a solução está insaturada e a precipitação não irá ocorrer.
- Se  $PI = K_{PS}$ , a solução está saturada e em equilíbrio com o sal presente.
- Se PI > K<sub>PS</sub>, a solução está supersaturada e haverá a precipitação do sal.

Se a solução estiver apenas ligeiramente supersaturada, a precipitação pode ocorrer de forma bem lenta. Uma solução neste regime é chamada de metaestável. A presença de uma semente (cristal) pode levar a uma precipitação mais rápida em soluções metaestáveis (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

A formação de um precipitado consiste em três etapas: nucleação, crescimento do cristal e envelhecimento. A nucleação é a condensação de íons a partículas muito pequenas. Este processo requer uma força motriz (concentração da solução dividida pela concentração de saturação) significativamente diferente de 1 e depende da atração mútua entre as moléculas neutras de sal dissolvidas. O crescimento do cristal é o depósito de material sobre um núcleo previamente formado e ocorre através de uma sequência de passos: transporte para a superfície do cristal por convecção e difusão, adsorção na superfície, e reação, ou formação de ligações de rede cristalina. Enquanto que a etapa de envelhecimento se refere a pequenas mudanças na estrutura do cristal que ocorrem com o tempo (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

Ao longo dos anos, diferentes substâncias têm sido utilizadas como precipitantes. As principais são: hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>), cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>), sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>) e aluminato de sódio (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). O grau de remoção a ser obtido depende da quantidade de produto químico empregada e do cuidado com qual o processo é controlado. A precipitação tem a vantagem de baixo custo de capital e operação simples. Suas maiores desvantagens são os custos de operação pelo gasto de produtos químicos e o custo de disposição do lodo resultante.

A precipitação com hidróxidos é comum na remoção de metais pesados. Mirbagheri e Hosseini (2004) estudaram a remoção de cobre, presente no efluente de uma planta de amônia, e cromo, presente em efluente da indústria petroquímica, por precipitação com hidróxidos de cálcio e de sódio. Charerntanyarak (1999) estudou a remoção de Zn, Cd, Mn e Mg de um efluente sintético por precipitação com Ca(OH)<sub>2</sub>. Cloretos e sulfatos de ferro e de alumínio são utilizados para a remoção de fosfato, por exemplo. O hidróxido de cálcio também pode ser utilizado, formando fosfato de cálcio (GOUIDER, FEKI e SAYADI, 2009; HENDRICKS, 2011; MORSE et al., 1998).

## 3.2.2 COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO

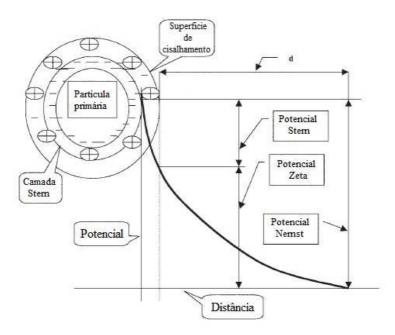
O processo de precipitação deve ser distinguido dos processos de coagulação e de floculação. A coagulação é a remoção de partículas sólidas não sedimentáveis finamente divididas, especialmente colóides, pela agregação em partículas maiores através de fenômenos físico-químicos, como a desestabilização da dupla camada elétrica. A floculação é a formação de partículas ainda maiores pela formação de pontes entre partículas coaguladas através da adsorção de moléculas poliméricas grandes e por outras forças (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

Ambos os processos de coagulação e floculação, que frequentemente acontecem juntos, resultam em partículas que podem ser removidas posteriormente por sedimentação ou filtração. Coagulação e floculação podem ocorrer subsequente ou concomitante ao processo de precipitação química e são geralmente aplicadas no tratamento de efluentes com elevada turbidez, causada especialmente por partículas suspensas e coloidais.

Os colóides são partículas muito pequenas, com tamanho variando entre 0,001 a 10 µm, e que têm uma área superficial extremamente grande. Consequentemente, nas suspensões coloidais os efeitos gravitacionais são negligenciáveis e predominam os fenômenos de superfície (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

Devido a sua grande superfície, as partículas coloidais têm a tendência de adsorver vários íons do meio ao redor, que conferem aos colóides uma carga eletrostática primária (positiva ou negativa) relativa ao seio (*bulk*) da solução circundante. A maioria dos colóides que existem em meio aquoso são carregados negativamente (DAVIS e CORNWELL, 1998; HENDRICKS, 2011; LIBÂNIO, 2008; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005). O desenvolvimento de forças repulsivas eletrostáticas impede que os colóides se agreguem, contribuindo para sua dispersão e estabilidade.

As cargas primárias negativas nas partículas coloidais são balanceadas por contraíons positivos próximos à interface sólido-líquido e no meio disperso adjacente. De forma similar, partículas carregadas positivamente são contrabalanceadas por íons negativos presentes no meio circundante. Essa tendência natural de alcançar a neutralidade elétrica e contrabalanço de cargas resulta na formação da dupla camada elétrica em volta das partículas coloidais (Figura 16).



**Figura 16.** Potencial elétrico de uma partícula coloidal carregada negativamente (adaptado de WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

O potencial total na superfície das partículas carregadas primárias é chamado de Potencial Nernst. A camada densa de contraíons fixada na superfície das partículas primárias é chamada de Camada Stern. O limite exterior dessa camada é definido pela superfície de cisalhamento que separa a parte móvel do colóide da mistura circundante de íons difusos, chamada de camada de Gouy-Chapman. Em um campo elétrico, os íons dentro da superfície de cisalhamento se moverão com a partícula coloidal como um todo (HENDRICKS, 2011; WANG, HUNG E SHAMMAS, 2005).

Os contraíons concentrados dentro da superfície de cisalhamento reduzem a carga líquida da partícula por uma quantidade que é geralmente chamada de Potencial Stern. Consequentemente, o potencial é máximo na superfície da partícula primária, Potencial Nernst, que diminui rapidamente através da Camada Stern, resultando em uma carga líquida total na superfície de cisalhamento da partícula chamada de Potencial Zeta. Este potencial determina a extensão da repulsão entre partículas similarmente carregadas e é comumente considerado como a maior causa de estabilidade de um sistema coloidal (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

Como uma medida do potencial superficial real ou do potencial da Camada Stern de uma partícula não é possível, o Potencial Zeta é utilizado como um indicador, que mostra a condição de carga elétrica da partícula. Quanto maior o valor do Potencial Zeta, maior é a magnitude da força repulsiva entre as partículas e, então, mais estável é o sistema coloidal. A

magnitude do Potencial Zeta é determinada a partir de uma medida eletroforética da mobilidade de uma partícula em um campo elétrico (KURITA, 1999; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

A desestabilização das partículas coloidais é alcançada pela coagulação através da adição de eletrólitos como sais metálicos (sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato férrico, sulfato ferroso, aluminato de sódio, cloreto de polialumínio - PAC) e / ou polímeros orgânicos sintéticos. Quando adicionados à água, a ação dos sais metálicos é complexa: ocorre dissolução, formação de complexos com os coagulantes metálicos hidrolisados altamente carregados (hidroxióxidos de metais), pontes interpartículas e a junção das partículas em flocos. Os polímeros atuam tanto na desestabilização da partícula como na formação de pontes entre elas.

O processo de desestabilização é alcançado através de mecanismos de coagulação que podem, inclusive, ocorrer simultaneamente (HENDRICKS, 2011; LIBÂNIO, 2008; PAVANELLI, 2001; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005):

### Compressão da dupla camada

Quando há o aumento da concentração de íons (força iônica) em uma dispersão coloidal estabilizada, os contraíons adicionados penetram na dupla camada difusa envolvendo as partículas, tornando-as mais densas e menores em volume. A adição de contraíons de cargas elevadas, tais como coagulantes com íons divalentes e trivalentes, resultará em gradientes de potencial eletrostático ainda mais acentuados e mais rápida será a diminuição da carga com a distância da superfície das partículas. A energia líquida repulsiva se tornará menor ou poderá ser completamente eliminada, permitindo às partículas se aproximarem umas das outras e se aglutinarem.

### Adsorção e neutralização (ou Adsorção e desestabilização)

Este mecanismo ocorre imediatamente após a dispersão do coagulante no meio aquoso. Dependendo do pH do meio (pH<6), há a formação de diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície das partículas coloidais carregadas negativamente, resultando em neutralização das cargas e diminuição da energia de repulsão, desestabilizando-as. Os coagulantes comumente utilizados, sais trivalentes de alumínio e ferro, produzem numerosas espécies porque seus produtos de hidrólise tendem a polimerizar formando hidróxidos metálicos polinucleares. Exemplos de polímeros de sais de alumínio

são:  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$  e  $Al_7(OH)_{17}^{4+}$  e de polímeros de sais de ferro são:  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  e  $Fe_3(OH)_4^{5+}$ . A reação geral desse mecanismo pode ser representada pela equação (24):

$$\operatorname{col\acute{o}ide}^{n-} + \operatorname{Al} \cdot (\operatorname{OH})_{n} (\operatorname{H}_{2} \operatorname{O})_{n}^{m+} \to \operatorname{col\acute{o}ide} \cdot [\operatorname{Al} \cdot (\operatorname{OH})_{n} (\operatorname{H}_{2} \operatorname{O})_{n}]^{(m-n)+}$$
 (24)

O complexo iônico metal-colóide é um microfloco. Forças atrativas de van der Waals atuam entre esses microflocos permitindo que eles se unam, formando flocos maiores.

#### Varredura

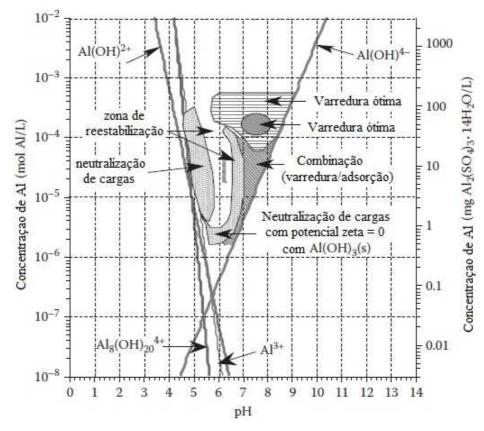
Em função do pH de coagulação (pH>6), à medida que se eleva progressivamente a concentração de coagulante, passa a predominar o mecanismo de varredura. Quando os coagulantes sulfato de alumínio ou cloreto férrico são adicionados em concentração suficientemente alta, eles irão reagir com a espécie OH para formar precipitados de hidróxidos metálicos, Al(OH)<sub>3</sub> e Fe(OH)<sub>3</sub>, respectivamente. As partículas coloidais são adsorvidas e as suspensas envolvidas pelo precipitado de alumínio ou de ferro. O floco de hidróxido de alumínio, por exemplo, é por natureza amorfo com grande área superficial. A remoção de partículas microscópicas suspensas é, em geral, proporcional à área superficial do floco. O mecanismo de varredura ocorre para dosagens de coagulante mais elevadas quando comparado com o de adsorção e neutralização. Dessa forma, o floco formado adquire maior peso, sedimentando-se com maior facilidade. A reação geral para esse mecanismo é dada pela equação (25).

$$col\acute{o}ide^{-} + Al(OH)_{3} \rightarrow col\acute{o}ide \cdot [Al(OH)_{3}]$$
 (25)

## Formação de pontes químicas

Neste mecanismo, polímeros orgânicos naturais ou sintéticos são empregados com o objetivo de reduzir as dosagens de coagulante e conferir ao floco maior densidade. A coagulação efetua-se por intermédio da formação de pontes químicas, quando as partículas coloidais são adsorvidas na superfície das diversas cadeias dos polímeros. Uma classe especial de polímeros são os polieletrólitos, os quais possuem grupos funcionais ionizáveis capazes de serem adsorvidos na superfície dos colóides.

As regiões onde predominam os mecanismos de coagulação para o sulfato de alumínio são mostradas na Figura 17. Nela é possível correlacionar os mecanismos às principais espécies hidrolisadas e ao pH.



**Figura 17.** Zonas de coagulação em função da dosagem de alumínio e do pH (adaptado de AMIRTHARAJAH e MILLS, 1982 apud HENDRICKS, 2011, p. 207).

Importante destacar que, em qualquer mecanismo de coagulação, o processo de desestabilização pode ser revertido caso haja variações no pH de coagulação ou da dosagem de coagulante, conduzindo à restabilização das partículas coloidais e evitando a aglutinação.

Conforme mostrado na Tabela 3, cada coagulante tem a sua faixa ótima de pH. A faixa ótima para coagulantes inorgânicos é a mesma faixa de pH na qual o íon metálico (coagulante) precipita na forma de hidróxido. O íon alumínio, por exemplo, precipita na forma de hidróxido na faixa de pH de 5,0 a 7,5. Este fato mostra que não apenas a neutralização das cargas elétricas, mas também a formação de flocos de hidróxidos metálicos tem papel importante para uma melhor coagulação das partículas. Além disso, o pH apresenta relevância no que se refere à quantidade de alumínio residual na água tratada.

Tabela 3. Principais coagulantes inorgânicos e suas faixas ótimas de pH (KURITA, 1999).

Coagulante	Faixa ótima de pH
Sulfato de alumínio	5,0 - 7,5
PAC (Cloreto de polialumínio)	4,5 - 7,5
Cloreto férrico	5,0 - 11,0
Sulfato ferroso	8,5 - 11,0

Conforme exposto, a química dos sais metálicos é complexa. Envolve reações de dissolução, hidrólise e polimerização. Todos os cátions metálicos na água estão presentes na forma hidratada como aquocomplexos. A espécie  $Al^{3+}$ , por exemplo, não existe em solução aquosa. Espécies de alumínio estão presentes na forma de aquometais tais como  $Al(H_2O)_6^{3+}$  (HENDRICKS, 2011; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005):

$$Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \rightarrow 2Al(H_2O)_6^{3+} + 3SO_4^{2-}$$
 (26)

Os íons de aquometais formados na dissolução do sulfato de alumínio são doadores de prótons (ou considerados ácidos), o que pode ser demonstrado pelas seguintes reações hidrolíticas (HENDRICKS, 2011; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005):

$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+$$
 (27)

$$Al(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_4(OH)_2^{+} + H_3O^{+}$$
 (28)

$$Al(H_2O)_4(OH)_2^+ + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_3(OH)_3 + H_3O^+$$
 (29)

$$Al(H_2O)_3(OH)_3 + H_2O \rightarrow Al(H_2O)_2(OH)_4^- + H_3O^+$$
 (30)

Os hidroxocomplexos formados como produtos da hidrólise podem combinar para formar uma variedade de polímeros de hidroxometais tais como Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub> <sup>3+</sup>, Al<sub>7</sub>(OH)<sub>17</sub> <sup>4+</sup>, Al<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub> <sup>4+</sup> e Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub> <sup>5+</sup> (HENDRICKS, 2011; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005). Assim, o resultado líquido da adição de sulfato de alumínio em meio aquoso é a formação de complexos carregados positivamente e a geração de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. O aumento da concentração de íons hidrônio tem o efeito líquido de queda no pH ou o consumo da alcalinidade presente (BENEFIELD, JUDKINS JR e WEAND, 1982; DAVIS e CORNWELL, 1998; HENDRICKS, 2011; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005):

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14.3H_2O + 3Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 14.3H_2O + 6CO_2$$
 (31)

Quando a quantidade natural de alcalinidade presente na água (capacidade de tamponamento) não é suficiente para reagir com a quantidade de sulfato de alumínio adicionada, hidróxido de cálcio ou carbonato de sódio, por exemplo, devem ser adicionados para suprir o déficit (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005):

$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14.3H_2O + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 14.3H_2O$$
 (32)

$$Al_{2}(SO_{4})_{3} \cdot 14.3H_{2}O + 3Na_{2}CO_{3} + 3H_{2}O \rightarrow \underline{2Al(OH)_{3}} + 3Na_{2}SO_{4} + 14.3H_{2}O$$

$$+3CO_{2}$$
(33)

O hidróxido de cálcio é o produto químico mais comumente utilizado devido ao seu baixo custo, entretanto pode levar a um aumento na dureza da água. Na Figura 18, é mostrado o diagrama de solubilidade do sulfato de alumínio. Nele podem ser identificadas as diversas espécies de compostos do alumínio em função do pH e de sua dosagem.

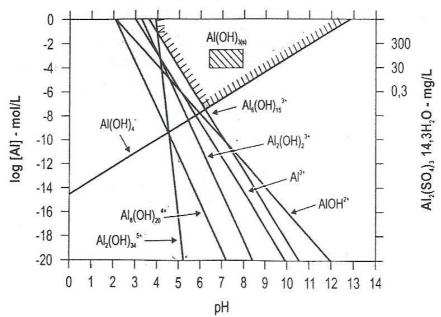


Figura 18. Diagrama de solubilidade do sulfato de alumínio a 25°C (LIBÂNIO, 2008).

De acordo com Hendricks (2011), de forma geral, em pH baixo, por exemplo, 4 < pH < 6, o íon  $Al^{3+}$  reage com a água para formar complexos de acordo com a reação (34). E, em pH elevado, por exemplo, 6 < pH < 10, e especialmente a altas dosagens de  $Al^{3+}$ , hidróxidos metálicos são formados como produtos principais, conforme a reação (35):

### Complexos:

$$Al_2(SO_4)_3 + nH_2O \rightarrow 2Al \cdot (OH)_n(H_2O)_n^{n+} + H^+ + 3SO_4^{2-}$$
 (34)

Precipitado iônico metálico:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6H^+ + 3SO_4^{2-}$$
 (35)

Importante destacar que, na coagulação, a desestabilização das partículas coloidais deve ocorrer em um tanque de mistura rápida, onde uma dispersão uniforme e instantânea do coagulante é alcançada. Em seguida, para que as colisões entre as partículas possam ocorrer,

deve-se realizar uma mistura lenta. Assim, as partículas desestabilizadas e os precipitados químicos têm a chance de entrar em contato e se aglomerar em flocos maiores e mais pesados. Esta etapa ocorre no tanque de floculação (HENDRICKS, 2011; WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

A floculação tem como objetivo produzir partículas maiores, por meio de agregação, que podem ser removidas por processos como sedimentação (clarificação), flotação ou filtração. Para melhorar o processo de floculação, polímeros orgânicos de alto peso molecular (floculantes) podem ser adicionados. Esses produtos químicos são responsáveis por unir os micro flocos neutralizados pelos coagulantes, resultando em macro flocos devido à formação de pontes (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

## 3.2.3 PRECIPITAÇÃO E COAGULAÇÃO NA REMOÇÃO DE FLUORETO

No passado, quando a causa da fluorose foi descoberta, grande importância foi dada à precipitação química com cal (Ca(OH)<sub>2</sub>). Em 1935, a análise de um efluente de uma planta de abrandamento (redução de dureza) mostrou que o efluente de saída possuía teor de fluoreto menor do que o da água bruta de entrada. Essa observação levou ao início dos experimentos de precipitação de fluoreto com cal (RABOSKY e MILLER, 1974).

A precipitação de íons fluoreto em uma forma quimicamente estável se tornou uma prática comum na indústria, visto que fluoretos de metais alcalinos terrosos têm baixa solubilidade (SKM, 2001). A solubilidade destes compostos em água é mostrada na Tabela 4.

**Tabela 4.** Solubilidade em água de fluoretos de metais alcalinos terrosos a 25°C (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2005).

Composto	Solubilidade (g/100mL de água)	
$BaF_2$	0,161	
$SrF_2$	0,021	
$MgF_2$	0,013	
CaF <sub>2</sub>	0,0016	

Como pode ser visto, dentre os fluoretos de metais alcalinos terrosos, o fluoreto de cálcio, CaF<sub>2</sub>, é o menos solúvel em água. Consequentemente, a remoção de fluoreto de efluentes industriais através da sua precipitação com sais de cálcio se tornou o método de

tratamento mais amplamente utilizado (SAKHARE et al., 2012; SKM, 2001; TOYODA e TAIRA, 2000).

Se o produto iônico dos íons cálcio e fluoreto for maior do que o produto de solubilidade do CaF<sub>2</sub>, o fluoreto é precipitado na forma de fluoreto de cálcio, de acordo com a expressão do produto de solubilidade (equação (36)). De acordo com Yang et al. (2001), a precipitação sem o uso de uma semente, requer que o produto de solubilidade teórico seja excedido por várias ordens de magnitude. Devido ao fato do produto de solubilidade ser uma constante, a concentração dos ânions fluoreto em solução diminui à medida que a concentração de íons cálcio aumenta.

$$K_{PS,CaF_2} = [Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = 3.9 \times 10^{-11} \text{ (JADHAV et al., 2014)}$$
 (36)

Os sais de cálcio podem ser empregados na forma de cal virgem (CaO) ou hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>) e na forma de cloreto (CaCl<sub>2</sub>). Tipicamente, o hidróxido de cálcio é utilizado como uma fonte de cálcio e os íons Ca<sup>2+</sup> liberados interagem com os íons fluoreto para formar o precipitado CaF<sub>2</sub> (equação (37)), de acordo com as reações (38) e (39).

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^{-}_{(aq)} \to CaF_{2(s)}$$
 (37)

Para hidróxido de cálcio,

$$Ca(OH)_{2 (aq)} + 2NaF_{(aq)} \rightarrow CaF_{2(s)} + 2NaOH_{(aq)}$$
 (38)

Alternativamente, para cloreto de cálcio,

$$CaCl2 (aq) + 2NaF(aq) \rightarrow CaF2(s) + 2NaCl(aq)$$
(39)

A adição de Ca(OH)<sub>2</sub> leva a um aumento de pH do efluente, podendo alcançar valores acima de 11 - 12 (JADHAV et al., 2014; MEENAKSHI e MAHESHWARI, 2006). Rabosky e Miller (1974) adicionaram ácido sulfúrico ao efluente tratado com hidróxido de cálcio de forma a ajustar o pH para faixas adequadas ao pós-tratamento por coagulação.

Nos estudos conduzidos por Schreier et al. (2001) foi verificado que o pH do meio não tem influência na remoção dos íons fluoreto na precipitação química com Ca(OH)<sub>2</sub>. Já McDonough e O'Shaughnessy (1984), não verificaram influência na faixa de pH de 3,0 a 10,0.

Jadhav et al. (2014) e Huang e Liu (1999) concluiram em seus estudos que a utilização de cloreto de cálcio, CaCl<sub>2</sub>, ao invés de hidróxido de cálcio, Ca(OH)<sub>2</sub>, como agente precipitante conduz a melhores eficiências de remoção de fluoreto, além de menor quantidade de lodo gerada. Outra vantagem do reagente CaCl<sub>2</sub> é uma menor possibilidade de entupimento de tubulações e bombas e riscos menores de perigo industrial relacionado a particulados (poeira), além da facilidade de manuseio (CHANG e LIU, 2007).

Nos estudos conduzidos por Huang e Liu (1999) para remoção de fluoreto em enfluente de uma indústria de semicindutores (teor de fluoreto igual a 742,3 mg/L) foram testados diferentes sais de cálcio para a precipitação química. Constatou-se que a maior quantidade de lodo foi gerada utilizando o reagente Ca(OH)<sub>2</sub>, seguido de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e de CaCl<sub>2</sub>.

Gurtubay et al. (2010) estudaram a remoção de fluoreto (concentração média de 58 mg/L) por precipitação química com solução de cloreto de cálcio em diferentes concentrações, ao invés de hidróxido de cálcio, em efluente industrial altamente salino (46 kg/m³ em base seca). Para este tipo de efluente, outras alternativas tecnológicas não puderam ser aplicadas devido ao alto teor de sólidos.

A Tabela 5 traz um comparativo entre os dois compostos. Enquanto o Ca(OH)<sub>2</sub> apresenta maior teor de cálcio disponível em relação ao CaCl<sub>2</sub> (54,05% *versus* 36,07%), sua solubilidade é muito menor do que a do CaCl<sub>2</sub>. Consequentemente, quando o hidróxido de cálcio é adicionado ao efluente, uma concentração menor de íons cálcio estará disponível no sistema para interação com os íons fluoreto, requerendo uma quantidade maior desse composto (GURTUBAY et al., 2010; JADHAV et al., 2014; SKM, 2001).

**Tabela 5.** Cálcio disponível nos compostos cloreto de cálcio e hidróxido de cálcio para a remoção de fluoreto em efluentes (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2005).

Composto	Percentual (em peso) da quantidade estequiométrica de cálcio disponível	Solubilidade (g/100 g H <sub>2</sub> 0)
CaCl <sub>2</sub>	36,07	81,3 (a 25°C)
$Ca(OH)_2$	54,05	0,160 (a 20°C)

Devido à solubilidade teórica da fluorita (CaF<sub>2</sub>) ser de 16 mg/L a 25°C na água, em soluções contendo quantidades estequiométricas dos íons cálcio e fluoreto, pelo inverso da reação (37), cerca de 8 mg/L de fluoreto se mantém solúvel. Trata-se da concentração de

saturação do CaF<sub>2</sub>. Entretanto, concentrações menores de íons fluoreto podem ser obtidas na presença de excesso de íons cálcio pelo efeito do íon comum, o qual desloca a reação no sentido da formação do precipitado. (AOUDJ et al., 2012; CHANG e LIU, 2007; DAVIS e CORNWELL, 1998; DROUICHE et al., 2008; HUANG e LIU, 1999; JADHAV et al., 2014; MCDONOUGH e O'SHAUGHNESSY, 1984; PARTHASARATHY, BUFFLE e HAERDI, 1985; SCHREIER et al., 2001; YANG et al., 2001).

De acordo com Chang e Liu (2007) uma concentração maior de íons cálcio deve ser empregada também se estiverem presentes no efluente os íons sulfato e fosfato, pois eles podem competir pelo fluoreto com os íons cálcio.

Além disso, o precipitado  $CaF_2$  possui partículas coloidais que apresentam dimensões na faixa de 1 a 10  $\mu$ m. E, por isso, faz-se necessário acelerar sua remoção da fase líquida mediante o emprego de auxiliares de coagulação e floculação (SCHREIER et al., 2001; YANG et al., 2001). O tamanho máximo de partícula de fluoreto de cálcio encontrado por Jadhav et al. (2014) foi de aproximadamente  $1\mu$ m para utilização de  $Ca(OH)_2$  como precipitante e de  $0.5\mu$ m para  $CaCl_2$ .

Chang e Liu (2007) estudaram a coagulação/floculação dos precipitados finos de CaF<sub>2</sub>. Como coagulante utilizaram cloreto de polialumínio (PAC) e como floculante usaram um polieletrólito aniônico, o ácido poliacrílico (PAA), com diferentes massas molares de forma a obter uma melhor separação sólido-líquido. Os resultados experimentais indicaram que tanto o PAC quanto o PAA, com massa molar baixa a media, são capazes de remover de forma efetiva o precipitado de CaF<sub>2</sub>.

Aoudj et al. (2012) estudaram a coagulação como um pós-tratamento ao processo de precipitação química de íons fluoreto com sais de cálcio. Os resultados obtidos indicaram que os sais de alumínio como coagulantes são mais eficientes do que os sais de ferro. E que um aumento na concentração de alumínio resulta em uma redução significativa no teor de fluoreto.

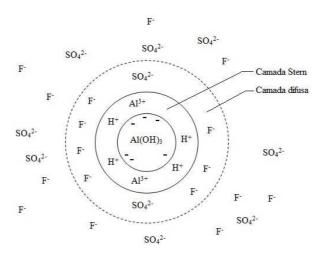
Na coagulação com sulfato de alumínio, os autores também verificaram que a remoção de fluoreto não é significativamente afetada por ânions coexistentes, tais como cloretos, sulfatos e nitratos, enquanto que carbonatos têm um efeito negativo na remoção de fluoreto. A redução na remoção de fluoreto observada na presença do íon carbonato pode ser devida à competição pelos sítios de adsorção no hidróxido de alumínio entre este ânion e o fluoreto.

Gurtubay et al. (2010) obtiveram concentração final de fluoreto abaixo de 6 mg/L para a concentração de Ca<sup>2+</sup> igual a 2500 mg/L e concentração de Al<sup>3+</sup> igual a 250 mg/L. Entretanto, os autores detectaram que a concentração de sais a ser adicionada foi muito alta, o que encarece o processo. Além disso, a adição de Al<sup>3+</sup> gerou um grande volume de precipitado a ser disposto de forma adequada e de acordo com as legislações.

Segundo Drouiche et al. (2008), se a quantidade de fluoreto removida por coprecipitação ou adsorção com sais de alumínio após a precipitação com íons cálcio pode ser determinada, então a quantidade de sal de cálcio pode ser reduzida.

Rabosky e Miller (1974) estudaram a remoção de fluoreto em dois estágios: precipitação química com hidróxido de cálcio e coagulação. Concentrações iniciais de fluoreto de 90 a 135 mg/L foram reduzidas para 1 a 2 mg/L com este método. Remoções maiores que 98% foram obtidas.

De acordo com os autores, em água, o coagulante sulfato de alumínio se dissocia fornecendo íons Al<sup>3+</sup>, que formam hidróxidos de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>), os quais, por possuírem carga superficial negativa, atraem os íons positivos presentes na solução para a camada fixa (Camada Stern). Para o sistema sulfato de alumínio-fluoreto, ocorre o ilustrado na Figura 19, onde os íons fluoreto são adsorvidos na camada difusa e são removidos junto com o material floculado no processo de sedimentação.



**Figura 19.** Composição do sistema aquoso sulfato de alumínio-fluoreto (adaptado de RABOSKY e MILLER, 1974).

A utilização do processo de coagulação como tratamento principal, ao invés de póstratamento à precipitação química com sais de cálcio, também tem sido empregada para a

remoção de íons fluoreto por se tratar de um método simples e efetivo (AOUDJ et al, 2012; GONG et al., 2012; HU, LO e KUAN, 2005).

Entretanto, a eficiência da remoção de fluoreto por uma determinada quantidade de sais de alumínio dependerá do pH, da alcalinidade, de ânions coexistentes e de outras características da solução. O pH mais apropriado para a desfluoretação por coagulação química é de 5,5 a 6,5 (AOUDJ et al, 2012; HU, LO e KUAN, 2005; RABOSKY e MILLER, 1974).

Na coagulação, conforme já exposto, flocos de Al(OH)<sub>3</sub> são formados durante a hidrólise dos sais de alumínio e o fluoreto é removido junto com esses flocos. Segundo estudos mais recentes, coprecipitação e/ou adsorção podem ocorrer quando íons Al<sup>3+</sup> são adicionados ao efluente contendo fluoreto de acordo com as seguintes reações (AOUDJ et al., 2012; DROUICHE et al., 2008):

Adsorção no Al(OH)3:

$$Al_n(OH)_{3n(s)} + mF^-_{(aq)} \rightarrow Al_nF_m(OH)_{3n-m(s)} + mOH^-_{(aq)}$$
 (40)

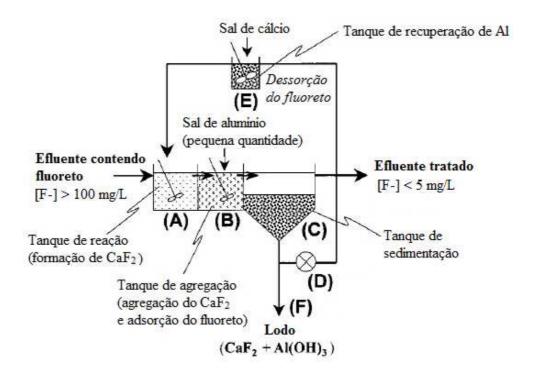
Coprecipitação:

$$nAl^{3+}_{(aq)} + (3n - m)OH^{-}_{(aq)} + mF^{-}_{(aq)} \rightarrow Al_nF_m(OH)_{3n-m(s)}$$
 (41)

Sabe-se que, quanto mais sal de alumínio é adicionado, maior é a redução do teor de íons fluoreto. Entretanto, maior é a geração de lodo. Toyoda e Taira (2000) propuseram um novo processo, frente ao convencional, para o tratamento de efluentes contendo fluoreto. O método é descrito abaixo e ilustrado na Figura 20.

- A) O fluoreto, que é alimentado ao tanque reacional, continuamente, é tratado com sal de cálcio havendo a formação do precipitado CaF<sub>2</sub>.
- B) Os grânulos de  $CaF_2$  são agregados pelo floco de  $Al(OH)_3$  em estado gel, formado pela neutralização dos íons  $Al^{3+}$ .
- C) O sedimento consistindo de CaF<sub>2</sub> e Al(OH)<sub>3</sub> se separa do efluente tratado ficando na parte inferior do tanque de sedimentação.
- D) O lodo acumulado no tanque de sedimentação é retornado ao tanque reacional através de um tanque de recuperação de alumínio e circula através do sistema.
- E) Todo sal de cálcio é adicionado ao tanque de recuperação de alumínio e não ao tanque reacional.

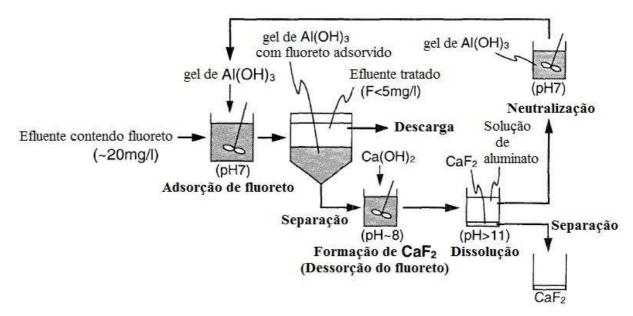
F) O sedimento correspondente à quantidade do recentemente produzido CaF<sub>2</sub> e Al(OH)<sub>3</sub> em cada ciclo é descartado do tanque de sedimentação.



**Figura 20.** Técnica alternativa para remoção de fluoreto de efluente frente ao processo convencional (Adaptado de TOYODA e TAIRA, 2000).

De acordo com os autores, através desse processo, o Al(OH)<sub>3</sub> presente no lodo que é removido do tanque de sedimentação adsorve o fluoreto. No tanque de recuperação de íons alumínio, esse fluoreto adsorvido forma CaF<sub>2</sub> na presença de íons Ca<sup>2+</sup> em quantidade suficiente e, consequentemente, o fluoreto é dessorvido. Dessa forma, os íons Al<sup>3+</sup> podem ser recuperados e usados de forma repetida como um adsorvente para os íons fluoreto, diminuindo o montante gasto com esse reagente. Além disso, íons excedentes de Ca<sup>2+</sup> vão para o tanque de reação e formam CaF<sub>2</sub> com o fluoreto presente no efluente, que é alimentado de forma contínua. Esse processo também conduz a menor geração de lodo.

Tendo em vista a limitação da solubilidade do CaF<sub>2</sub>, esses mesmos autores propuseram, no ano de 1995, uma outra técnica para remoção de fluoreto em efluente com baixa concentração deste ânion. A técnica está ilustrada na Figura 21. Nela, há uma redução considerável da quantidade de lodo gerada.



**Figura 21.** Técnica alternativa ao método convencional de remoção de fluoreto por precipitação química combinada com coagulação com sais de Al<sup>3+</sup> (Adaptado de TOYODA e TAIRA, 1995).

A base dessa técnica é que os íons Al<sup>3+</sup> adicionados podem formar Al(OH)<sub>3</sub> e adsorver bem o fluoreto em pH neutro. Ao adicionar íons cálcio, o fluoreto adsorvido no gel de Al(OH)<sub>3</sub> forma CaF<sub>2</sub>, enquanto o Al(OH)<sub>3</sub> continua estável. Após a formação de CaF<sub>2</sub>, o Al(OH)<sub>3</sub> é dissolvido em aluminato (Al(OH)<sub>4</sub>) pela elevação do pH (com valores acima de 11) e os grânulos de CaF<sub>2</sub> são separados e removidos da solução de aluminato. Por neutralização, o aluminato forma a espécie Al(OH)<sub>3</sub> novamente para posterior uso como adsorvente para fluoreto.

Importante destacar que neste método o fluoreto adsorvido no gel de Al(OH)<sub>3</sub> forma CaF<sub>2</sub> em pH próximo da neutralidade pela adição de Ca(OH)<sub>2</sub> ao lodo do gel de Al(OH)<sub>3</sub>. Em pH fortemente ácido, o CaF<sub>2</sub> não se forma facilmente, pois, de acordo com os autores, nessa região predominam formas dissolvidas do alumínio, formando um complexo estável com fluoreto, dissolvendo o CaF<sub>2</sub>. Já em pH fortemente básico, o gel de Al(OH)<sub>3</sub> se dissolve em íon aluminato, formando CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com a adição de íons Ca<sup>2+</sup>, conforme equação (42). A formação desse precipitado impede a formação de CaF<sub>2</sub>, além de consumir alumínio.

$$Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- \rightarrow \underline{CaAl_2O_4} + 4H_2O$$
 (42)

McDonough e O'Shaughnessy (1984) estudaram a viabilidade do uso de lodo resultante do tratamento de dureza de águas no tratamento de fluoreto presente no efluente gerado pela indústria de semicondutores, visto que o cálcio é um dos principais componentes encontrados nesses lodos.

A precipitação química também tem sido estudada acoplada a outros processos. Huang e Liu (1999) estudaram a precipitação química combinada com a flotação para remoção de fluoreto de efluentes através da formação de fluorita (CaF<sub>2</sub>). Esse processo envolve a concentração de uma espécie iônica através da formação de precipitado e sua remoção de uma solução aquosa diluída por transferência à superfície através de bolhas de gás. Além disso, o precipitado pode ser reutilizado como um recurso valioso. A fluorita é utilizada na fabricação de vidro, ferro, aço e alumínio.

Lu e Liu (2010) estudaram a remoção de fluoreto e fosfato de efluente utilizando o processo combinado de precipitação e microfiltração. Já Liu e Liu (2016) estudaram a precipitação acoplada com a ultrafiltração. Nesse caso, para auxiliar no processo de filtração, foi feita uma pré-floculação com ácido poliacrílico (PAA). Os resultados mostraram que essas técnicas combinadas são efetivas para o tratamento de efluente contendo alto teor de fluoreto.

Já Van den Broeck et al. (2003) estudaram um processo alternativo, baseado nos princípios da precipitação convencional, para remoção de fluoreto de efluente da indústria de semicondutores, rico em HF. Trata-se da técnica de cristalização em reator de leito fluidizado, onde a formação de lodo (amorfo) é eliminada pela cristalização controlada de CaF<sub>2</sub> nas partículas de areia em suspensão no reator. O fluoreto de cálcio formado possui alta pureza, quase nenhuma água e pode ser reutilizado como uma fonte de fluoreto. Dessa forma, não há a geração de rejeitos.

Outra técnica utilizada na precipitação é o método chamado de geração da semente, utilizado por Parthasarathy, Buffle e Haerdi (1986), no qual uma pequena porção de efluente é misturada com toda a dosagem de cálcio e, então, misturada com a porção do efluente remanescente. De acordo com os autores, esse método melhorou a remoção de fluoreto.

Assim como na geração de semente, precipitados de CaF<sub>2</sub> reciclados no efluente contendo fluoreto podem atuar como um núcleo para a precipitação de CaF<sub>2</sub>, melhorando a cinética de reação e diminuindo a concentração residual de fluoreto. Entretanto, nos estudos conduzidos por Chang e Liu (2007), a reciclagem de precipitados de CaF<sub>2</sub> não melhorou a remoção de fluoreto para o efluente estudado nas condições empregadas.

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração do estudo em questão foram recebidas duas amostras, coletadas em épocas diferentes, de um efluente industrial já tratado, presente em uma lagoa de polimento. A segunda amostra foi solicitada frente ao término da primeira. De acordo com a fábrica, em seu projeto, todo o efluente é tratado antes da chegada à lagoa, incluindo o teor de fluoreto. Destaca-se que o fluoreto de amônio (200 g/L) é um subproduto do processo. Seu tratamento é o processamento da solução via secador *spray dryer*. A lagoa, por ser uma bacia decantadora, melhora a qualidade do efluente lançado no corpo receptor, além de permitir seu descarte através de um ponto único.

Para os ensaios de precipitação e coagulação, foi utilizada a primeira amostra, recebida em 14/08/15, denominada de E1, cujo teor de fluoreto era de 6,84 mg/L. Para a realização dos ensaios, o efluente foi dopado com NaF para que fosse alcançado um teor maior que 10 mg F/L (limite imposto pela Resolução CONAMA n° 430/11 para lançamento em corpo receptor). Para os ensaios na unidade de eletrodiálise, foi utilizada a segunda amostra, recebida em 06/01/16, denominada de E2, com teor de fluoreto de 15 mg/L, não sendo necessária a dopagem. De acordo com a fábrica, o teor de fluoreto acima de 10 mg/L no efluente presente na lagoa foi devido a um descontrole operacional.

A caracterização das duas amostras foi realizada no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes - LabTare, da Escola de Química/UFRJ. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

A análise de fluoreto foi feita através de método potenciométrico com o uso de um eletrodo íon seletivo combinado (Orion 9609BNWP) e de um analisador (Orion Star A214 pH/ISE Meter). Uma solução ajustadora da força iônica, solução TISAB (Total Ionic Strength Adjusting Buffer), foi adicionada a amostras e padrões na razão 1:10. Utilizou-se a solução TISAB III Concentrate with CDTA (ORION 940911).

A solução TISAB III regula a força iônica das amostras e padrões, ajustando o pH (5 - 5,5) e evitando interferências de cátions polivalentes como Al, Fe, Ca e Si, que formam complexos ou precipitam com o fluoreto e reduzem a concentração de fluoreto livre na solução, e de H<sup>+</sup>.

Essa mesma solução comercial foi utilizada nos trabalhos desenvolvidos por Jadhav et al. (2014), que estudaram a precipitação de fluoreto com sais de cálcio e magnésio. Ânions

comumente associados ao fluoreto (Cl $^-$ , Br $^-$ ,  $^-$ , SO $_4^{2-}$ , HCO $_3^-$ , PO $_4^{3-}$  e acetato) não interferem na operação do eletrodo seletivo ao fluoreto.

**Tabela 6.** Caracterização das amostras de efluentes recebidas.

Parâmetro	Unidade	E1	E2
Alcalinidade	mg/L	5	<ld< td=""></ld<>
Alumínio	mg/L	0,027	0,343
Cloreto	mg/L	297,4	56,79
Condutividade	μS/cm	1094	971,5
COT	mg/L	12,5	18,2
DQO	mg/L	18,42	41,83
Dureza	mg/L	272,5	122,5
$\mathrm{Fe}^{2+}$	mg/L	0,11	0,1
$\mathrm{Fe}^{3+}$	mg/L	0,07	0,2
Fluoreto	mg/L	6,84	15,0
N Amoniacal	mg/L	0,36	10,32
pН	-	6,10	5,89
Sólidos Suspensos Totais	mg/L	6,1	15,0
Sulfato	mg/L	48	39
Turbidez	NTU	0,58	2,76

LD = limite de detecção

## 4.1 ELETRODIÁLISE

Os experimentos do processo de eletrodiálise foram realizados no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros - PAM, no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE, na UFRJ.

Na unidade de ED, foram realizados não só testes para redução do teor de fluoreto no E2, como também a limpeza química das membranas e testes padrão com soluções de NaCl (denominados de "teste da membrana com NaCl") para verificação da queda ou manutenção do desempenho das membranas presentes no *stack* ao longo dos experimentos.

# 4.1.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Antes dos testes na unidade de eletrodiálise, o E2 foi filtrado (filtração simples) com o uso de bomba de vácuo, kitassato, funil de Büchner e papel de filtro para remoção de materiais grosseiros que poderiam obstruir os canais estreitos da unidade de ED bem como suas membranas. Foi feita a medição do teor de fluoreto antes e após a filtração e não houve alteração no valor.

As soluções de NaCl utilizadas no teste da membrana (4 g/L) e para rinsar os eletrodos (20 g/L) foram preparadas a partir do reagente Cloreto de Sódio (Vetec, 99-100% puro), o qual foi dissolvido em água microfiltrada.

Os reagentes utilizados na limpeza das membranas possuem grau analítico e as soluções foram preparadas utilizando-se água microfiltrada. Para o preparo da solução de C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 1% p/v, foi utilizado o reagente Ácido Cítrico Anidro P.A. (Vetec, 99,5% puro); para o preparo da solução de NaOH pH=11, foi utilizado o reagente Hidróxido de Sódio P.A. (micropérolas) (Vetec, 98% puro); e para o preparo da solução de HCl pH=1, foi utilizado o reagente Ácido Clorídrico P.A. (Vetec, 1,19 kg/L).

## 4.1.2 UNIDADE DE ELETRODIÁLISE

Nos experimentos realizados, em escala de bancada, foi utilizada a Unidade de Eletrodiálise (PCCell, modelo B-ED 1-4), mostrada na Figura 22, cujo *stack* foi montado com seis membranas catiônicas (CR67, produzida pela GE), sendo duas adjacentes a cada um dos eletrodos, e cinco membranas aniônicas (AR204, produzida pela GE) de forma intercalada com seus respectivos espaçadores do tipo fluxo de folha, totalizando 0,032 m². As membranas e os espaçadores são mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

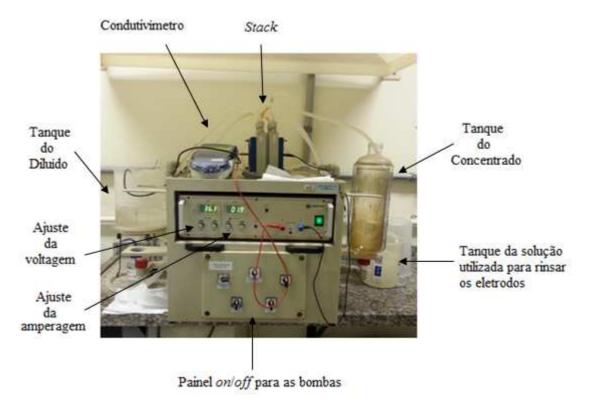
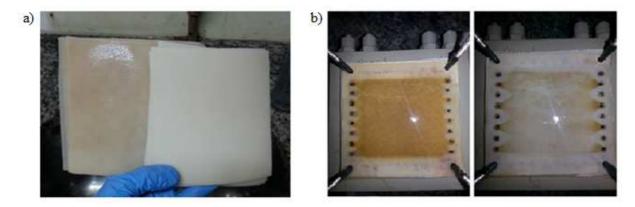
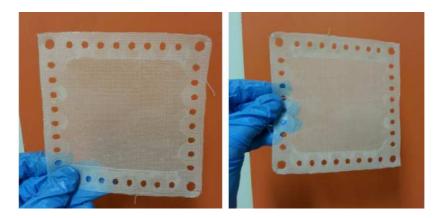


Figura 22. Unidade de Eletrodiálise PCCell B-ED 1-4.



**Figura 23.** Membranas de troca iônica com 0,0064 m²/par: membrana aniônica à esquerda e membrana catiônica à direita. a) Membranas novas. b) Membranas usadas.



**Figura 24.** Espaçadores utilizados no *stack* da unidade de eletrodiálise.

O *stack* da unidade de ED (modelo PCCell ED 64002) foi conectado a uma fonte de corrente contínua (fabricada pela Statron) através dos eletrodos. A fonte apresenta voltagem máxima de saída igual a 36,3 V e uma corrente máxima de saída igual a 22 A. A unidade foi operada com corrente máxima de 2 A e voltagem máxima de 36,3 V. Nestas condições, garante-se que a operação ocorra abaixo da corrente limite.

Os eletrodos utilizados na unidade são feitos de materiais diferentes. O catodo é de aço inoxidável e o anodo é de Pt/Ir-MMO revestido com Ti. Além da fonte e do *stack*, fazem parte da unidade de ED: os reservatórios do diluído, do concentrado e da solução para rinsar os eletrodos, além de três bombas centrífugas. A Figura 25 mostra um desenho esquemático simplificado da unidade de eletrodiálise operando no modo utilizado nos experimentos: recirculação batelada.

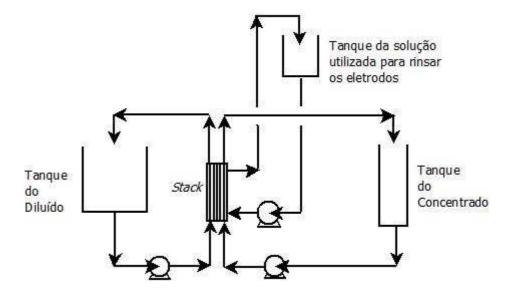


Figura 25. Desenho esquemático simplificado da unidade de eletrodiálise utilizada nos experimentos.

#### 4.1.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Primeiramente, foi feita a montagem do *stack*, com as membranas catiônicas e aniônicas dispostas de forma alternada e com os espaçadores entre elas. Em seguida, procedeu-se a conexão do *stack* à unidade e ao preenchimento e bombeamento das soluções presentes nos tanques. O início de cada experimento se deu no tempo em que a diferença de potencial era aplicada. Os testes envolvendo o efluente foram conduzidos a voltagem constante. A corrente foi monitorada tal que não fosse ultrapassado o valor de 2 A.

O diluído e o concentrado foram recirculados através da unidade de ED com vazão de 4,0 e 6,0 L/min, respectivamente, até que fosse obtido valor de corrente igual ou menor que 0,1 A a voltagem constante (36,3 V), indicando a remoção dos sais do compartimento diluído. A solução de NaCl utilizada para rinsar os eletrodos foi recirculada com vazão de 5,0 L/min. O volume dos tanques foi monitorado com o tempo para verificar o transporte de líquido e não houve variação.

Inicialmente, foram feitos testes utilizando-se E2 no tanque do diluído e água microfiltrada (água MF) no tanque do concentrado de forma a diminuir a concentração de íons fluoreto no efluente, passando-os para a água MF. Foram utilizados diferentes volumes no concentrado de forma a se obter diferentes graus de concentração (GC). O objetivo é concentrar o fluoreto em um volume menor de efluente de ED a ser tratado posteriormente.

Em seguida, foi verificada a capacidade de concentração do fluoreto no próprio efluente, ou seja, foi colocado efluente nos tanques do diluído e do concentrado. Em todos os

testes foram determinados o teor de fluoreto e a condutividade do diluído e do concentrado. Para medição de F, amostras foram retiradas periodicamente dos tanques e a condutividade foi medida de forma direta através do condutivímetro DIGIMED, modelo DM-32.

Durante todos os experimentos, o volume da solução de NaCl utilizada para rinsar os eletrodos foi de 2 L, com concentração de 20 g/L . Os volumes utilizados nos tanques do concentrado e do diluído, bem como seu conteúdo (efluente ou água MF), são mostrados na Tabela 7.

1 abeia	7. volumes e graus	de concentração util	izados nos test	es.
1° bloco:	Testes utiliz	ando água MF n	o concentra	ado
Diluído	Volume (L)	Concentrado	Volume (L)	GC
			2	1
E2	2	Água MF	1	2
			0,5	4
2° bloco:	Testes utiliz	zando efluente n	o concentra	do
Diluído	Volume (L)	Concentrado	Volume (L)	GC
	2		1	2
E2	2	E2	0,5	4
	4		0.5	8

Tabela 7. Volumes e graus de concentração utilizados nos testes.

Antes e após cada bloco de experimentos, o teste da membrana com NaCl foi realizado de modo a verificar a eficiência das membranas e a presença de incrustações. Este teste também foi realizado antes e após cada tipo de limpeza feito nas membranas. O teste padrão consiste na utilização de 2 L de solução de NaCl 4 g/L no diluído (alimentação) e 2 L de água MF no concentrado. Durante o teste, voltagem e corrente foram ajustados de forma a manter a corrente no valor de 2 A. Quando não era mais possível alterar a voltagem, a qual atingia o valor máximo (36,3V), era observada a diminuição da corrente com o decorrer do tempo.

Após o último teste na unidade de ED (E2 no diluído e no concentrado com GC igual a 8), e antes da limpeza das membranas, estas foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), no equipamento modelo Quanta 200 (FEI Company), presente no laboratório PAM.

A MEV/EDS é utilizada para análise de superfície e da química elementar de sólidos (microanálise elementar). Pode-se realizar análises morfológicas de diversas superfícies, tais como particulados, polímeros, proteínas, compostos orgânicos e inorgânicos, entre outros. A análise por EDS é uma ferramenta importante do MEV. Através dela é possível fazer uma determinação qualitativa dos elementos presentes na amostra. No caso, objetivou-se verificar a presença do precipitado fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) é proporcional à frequência eletromagnética (v). A constante de proporcionalidade é a chamada constante de Planck (h):

$$E = h \cdot v \tag{43}$$

Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios X atingem o detector de raios X quase que simultaneamente, permitindo analisar os comprimentos de onda ao mesmo tempo (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A limpeza das membranas foi realizada utilizando-se de início ácido cítrico 1% p/v, seguida de limpeza com NaOH (pH=11) e com HCl (pH=1). As limpezas foram realizadas em sequência, visto que a limpeza anterior não tinha sido efetiva. A solução de limpeza (1 L) foi inserida nos tanques do diluído e do concentrado e bombeada através do *stack*, sem a aplicação de diferença de potencial, pelo período 2h. O pH das soluções de limpeza foi monitorado através do pHmetro PHS-3D (SANXIN) de modo a ficar constante. Após as lavagens, água microfiltrada foi bombeada nos compartimentos até que fosse obtido valor de pH próximo ao neutro.

# 4.2 PRECIPITAÇÃO E COAGULAÇÃO

Os experimentos de precipitação e coagulação química foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes - LabTare, da Escola de Química/UFRJ.

# 4.2.1 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente foi feita a dopagem do efluente E1 com fluoreto de sódio, NaF P.A. ACS (Vetec, 99,0 %), para obtenção de uma concentração final igual a 30 mg F/L, ou seja, a massa de fluoreto de sódio a ser adicionada em 1L de E1 foi calculada já considerando a quantidade de fluoreto existente no efluente (6,84 mg/L).

Entretanto, sempre que a solução de efluente dopado (E1D) era preparada, ao dosar o fluoreto, verificava-se que a concentração obtida era cerca de metade da teórica, ou seja, aproximadamente 15 mg/L. Como a solução TISAB libera o fluoreto presente nos complexos mais comuns, que são os envolvendo os cátions polivalentes, acredita-se que há algum outro tipo de complexo presente no efluente.

Ressalta-se que a solução ajustadora de força iônica com o agente descomplexante CDTA foi utilizada em vários trabalhos presentes na literatura (AOUDJ et al., 2012; ARDA et al., 2009; GOUIDER, FEKI e SAYADI, 2009; JADHAV et al., 2014; YANG et al., 2001) e, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (1992), seu uso é recomendado na determinação de fluoreto pelo método do eletrodo íon seletivo. O CDTA forma complexos estáveis com cátions metálicos polivalentes, como por exemplo, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Si<sup>4+</sup>, que são mais estáveis do que os complexos metal-fluoreto (AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup>) em solução. Dessa forma, liberam o fluoreto de seus complexos com os cátions (TOKALIOGLU, KARTAL e SAHIN, 2004).

As reações de precipitação foram realizadas utilizando-se cloreto de cálcio dihidratado P.A., CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Vetec, 99,0 - 105,0 %), visto que, de acordo com os dados da literatura, esse reagente apresentou boas eficiências de remoção de fluoreto, além de ter facilidade de manuseio e da menor quantidade de lodo gerada ao final do processo. Para as reações de coagulação foi utilizado o reagente sulfato de alumínio hidratado P.A., Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.(14-18) H<sub>2</sub>O (Vetec, 98,0 - 102,0 %). Também foram realizados testes para investigar a remoção de fluoreto por coagulação/floculação com sulfato de alumínio e com cloreto de polialumínio - PAC (Al<sub>n</sub>(OH)<sub>m</sub>(Cl<sub>3</sub>)<sub>n-m</sub>, 1,6105 g/mL, 18% p/p Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). No preparo de todas as soluções foi usada água destilada.

O pH das soluções foi ajustado utilizando-se HCl 0,1 N e NaOH 0,1 N.

#### 4.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente foi avaliado o efeito do pH na precipitação química para uma dada concentração de íons cálcio. A faixa de pH estudada foi de 2 a 11. O pH acima de 12 não é recomendado, uma vez que a formação do precipitado de Ca(OH)<sub>2</sub> compete com a reação de precipitação de CaF<sub>2</sub> pelo Ca<sup>2+</sup> (YANG et al., 2001). O pH de todas as amostras foi medido através de pHmetro PHS-3D (SANXIN). Em seguida, foi avaliada a influência da dosagem de precipitante (Ca<sup>2+</sup>). Para isso, trabalhou-se com diferentes teores de íons cálcio. Para se obter

um maior percentual de remoção, foi utilizado um excesso com relação à dosagem estequiométrica (1 Ca<sup>2+</sup> : 2 F), isto é, trabalhou-se com razões 2:2, 3:2, 4:2, 6:2, 20:2, 40:2 e 60:2.

As concentrações iniciais de íons cálcio [Ca<sup>2+</sup>] foram 32,3; 48,4; 64,6; 94,9; 282,7; 565,3 e 848,0 mg/L, correspondendo à 2, 3, 4, 6, 20, 40 e 60 vezes acima do estequiométrico, respectivamente. Destaca-se que as concentrações de íons cálcio foram calculadas com base na concentração de fluoreto livre dada pelo eletrodo íon seletivo para E1D.

Cada reação foi conduzida em um erlenmeyer, em duplicata, em um volume total de 50 mL. Não foi utilizado o *jar test* devido ao pouco volume de E1 recebido. Foram adicionados 1 mL de cada solução de CaCl<sub>2</sub> preparada em 49 mL de E1D para que fossem obtidas as concentrações desejadas de Ca<sup>2+</sup> no meio reacional. Soluções concentradas de CaCl<sub>2</sub> foram utilizadas de forma a haver pouca redução no teor de fluoreto da amostra por diluição.

As amostras foram submetidas à agitação em *shaker* (Nova Ética), conforme Figura 26. Após a adição do precipitante, foi feita uma mistura rápida a 200 rpm durante 1 min, seguida de mistura lenta a 50 rpm por 60 min e de sedimentação por 30 min. Por fim, do sobrenadante era medido o teor final de fluoreto após a reação de precipitação. Para fins de comparação, filtrou-se o sobrenadante com membrana de 45 µm com o objetivo de verificar se a solução TISAB ressolubilizava o precipitado CaF<sub>2</sub> formado. Não houve alteração nos teores de fluoreto medidos.



Figura 26. Misturador (shaker) utilizado nas reações de precipitação e coagulação.

Após a determinação das melhores condições para a reação de precipitação com sais de cálcio dentro das faixas estudadas, procedeu-se a um novo conjunto de testes onde foram feitas reações com sulfato de alumínio e com PAC, avaliando a influência do pH (4 – 9,5) e da dosagem de reagente. Também foi utilizado nos erlenmeyers um volume final de 50 mL. A etapa de mistura rápida foi de 100 rpm por 1 min e a etapa de mistura lenta foi de 40 rpm por 20 min. O tempo de sedimentação foi de 30 min. Após os testes, as soluções resultantes foram filtradas individualmente com membranas de 0,45 μm para evitar interferências do íon Al<sup>3+</sup> na análise de fluoreto por eletrodo íon eletivo.

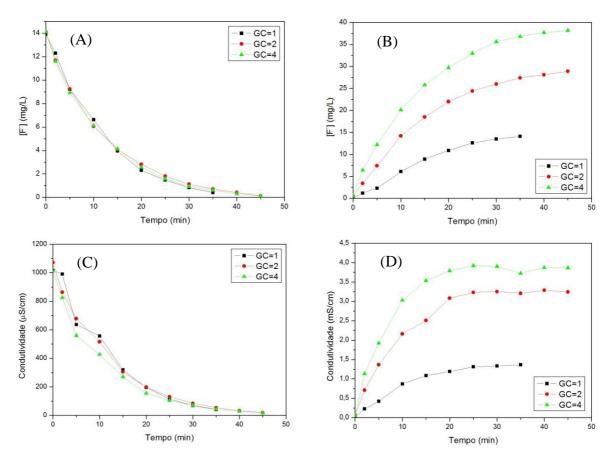
Para a reação com sulfato de alumínio, após a determinação do pH ótimo, foi avaliada a influência de sua concentração utilizando-se três diferentes dosagens: 20,9, 41,8 e 62,6 mg Al<sup>3+</sup>/L. Para as reações com o PAC foi utilizada a mesma metodologia. As concentrações de PAC empregadas foram: 50, 100 e 200 mg/L.

Em seguida, foram feitos os testes envolvendo a reação de precipitação seguida da reação de coagulação com diferentes dosagens de sulfato de alumínio como um póstratamento. Na reação de precipitação, foi utilizada a concentração de Ca<sup>2+</sup> igual a 118,1 mg/L e as concentrações de Al<sup>3+</sup> empregadas foram de 19,0, 47,6 e 76,1 mg/L.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 ELETRODIÁLISE

Os resultados dos testes iniciais realizados com E2 no diluído e água MF no concentrado, para diferentes graus de concentração (GC), são mostrados na Figura 27. Destaca-se que houve uma pequena redução na concentração inicial do E2 devido a volume morto presente na unidade.



**Figura 27.** Variação da concentração de fluoreto e da condutividade *versus* tempo para o diluído (A e C) e para o concentrado (B e D) para os diferentes graus de concentração, utilizando-se E2 no diluído e água MF no concentrado.

Observou-se que a concentração de fluoreto e a condutividade apresentaram comportamentos semelhantes tanto para o diluído quanto para o concentrado. No diluído, ambos diminuíram em função do tempo e, no concentrado, aumentaram. Além disso, para os graus de concentração iguais a 1 e 2, verificou-se que todo o fluoreto presente no diluído foi transferido para o concentrado. Para o GC igual a 4, onde deveria obter-se o teor final de 56 mg F/L no concentrado, obteve-se apenas 32,8 mg F/L, apesar dos 99,1% de remoção, indicando uma possível precipitação de íons fluoreto. Verificou-se também que, em todos três

graus de concentração investigados, a concentração de fluoreto já era menor do que 10 mg/L nos 5 minutos iniciais de operação da unidade de ED.

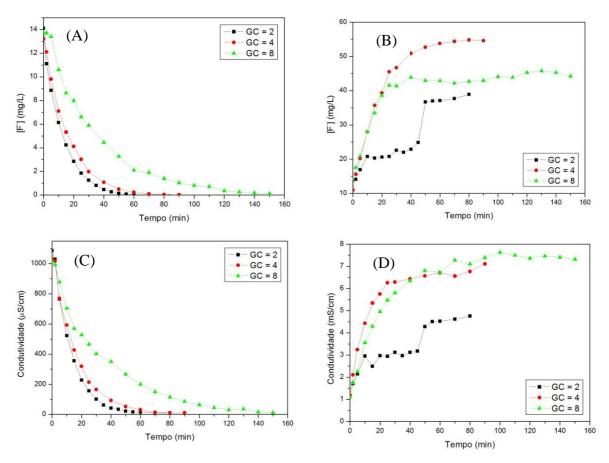
Diversos autores também obtiveram altos graus de remoção. Ergun et al. (2008) obtiveram remoção de 96% ao reduzir a concentração de fluoreto de um efluente real de 20,6 mg/L para 0,8 mg/L utilizando membrana SB-6407, Gelman Sciences, na presença de íons cloreto e sulfato.

Arda et al. (2009) obtiveram remoção de fluoreto acima de 99% utilizando ED operada em modo batelada contendo a amostra coânions como cloreto e sulfato. O teor inicial de fluoreto na amostra era de 7,72 mg/L.

Keri et al. (2011 apud MAJEWSKA-NOWAK, GRZEGORZEK e ABSCH-KORBUTOWICZ, 2015, p. 69) avaliaram a influência de vários parâmetros (pH, potencial aplicado, concentração inicial de fluoreto e vazão) na eficiência de remoção de íons fluoreto por ED e obtiveram eficiências de remoção de 99,6% para concentrações iniciais de fluoreto menores do que 10 mg/L e de 96,0% para 20 mg/L iniciais de fluoreto.

Nos estudos conduzidos por Zeni et al. (2005), o processo de eletrodiálise com membrana AMP<sup>®</sup>, concentração inicial de fluoreto de 10 mg/L e densidade de corrente de 0,7 A/dm<sup>2</sup>, removeu 97% dos ânions fluoreto.

Os resultados dos testes realizados com E2 no diluído e no concentrado são mostrados na Figura 28. Novamente, a concentração de fluoreto e a condutividade apresentaram comportamentos similares. Observou-se que a concentração de fluoreto no diluído diminuiu rapidamente nos 30 minutos iniciais. Após esse ponto, a diminuição na concentração de íons passa a ser assintótica. Isso pode ser explicado pelo fenômeno da polarização por concentração na camada limite da membrana, bem como pelo empobrecimento de íons no diluído.



**Figura 28.** Variação da concentração de fluoreto e condutividade *versus* tempo para o diluído (A e C) e para o concentrado (B e D) para os diferentes graus de concentração, utilizando-se E2 no diluído e no concentrado.

Para GC igual a 2, entre os tempos de 45 e 50 min, no lado do concentrado foi verificada uma variação abrupta na concentração de fluoreto e na condutividade da solução. Não houve variação correspondente no lado do diluído. Essa variação pode estar associada a uma possível complexação do fluoreto no efluente. Aparentemente, o complexo formado não é desfeito com a solução TISAB utilizada no método analítico, porém a diferença de potencial aplicada permite a dissociação do complexo e a remoção mais completa do fluoreto.

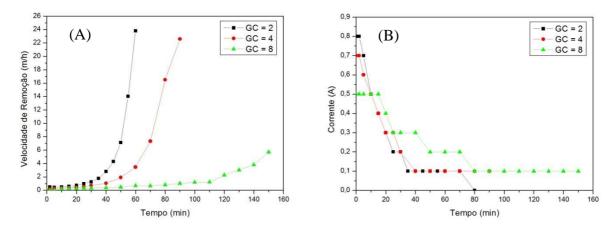
Ressalta-se que a concentração inicial de fluoreto no efluente é próxima ao limite permitido para lançamento em corpo receptor (10 mg/L). Desta forma, uma remoção mínima foi necessária para atingir o valor limite imposto pela legislação.

Para os três graus de concentração estudados, o teor de fluoreto atingiu valores menores do que 10 mg/L nos 15 min iniciais de operação e, ao final do processo, o percentual de remoção foi igual ou superior a 99%. Apesar disso, verificou-se que para todos os graus de concentração, a concentração final teórica de fluoreto no concentrado não foi alcançada, indicando a formação de precipitado na forma de sais de fluoreto. Tal fato foi confirmado pelas análises de MEV/EDS, conforme discutido no próximo item.

Pelos gráficos de condutividade *versus* tempo, observou-se ainda que, nas condições empregadas, a ED removeu não só íons fluoreto como promoveu a dessalinização do efluente. Tal fato também foi observado por Majewska-Nowak, Grzegorzek e Absch-Korbutowicz (2015) e Amor et al. (2001).

Conforme observado na Figura 29, verificou-se que à medida que o grau de concentração aumenta, a velocidade de remoção dos íons fluoreto (fluxo iônico dividido pela concentração) diminui, além de ser necessário um tempo maior para que seja atingido o valor de corrente de 0,1A. Isso ocorre devido à formação de precipitados na membrana, o que leva a uma redução em sua eficiência.

Para o processo em batelada, sabe-se que a eletrodiálise de soluções com alto teor de sais necessita de um tempo de operação estendido em comparação com o processo de eletrodiálise com soluções de baixa salinidade (MAJEWSKA-NOWAK, GRZEGORZEK e ABSCH-KORBUTOWICZ, 2015).



**Figura 29.** Velocidade de remoção (A) e corrente elétrica (B) *versus* tempo para os diferentes graus de concentração, utilizando-se E2 no diluído e no concentrado.

Conforme exposto, o teste padrão, teste da membrana com NaCl, foi feito antes dos testes iniciais com E2 no diluído e água MF no concentrado, bem como antes e após os testes que utilizaram E2 no diluído e no concentrado. O teste com NaCl feito após o último experimento (GC = 8) indicou uma redução significativa da eficiência das membranas e, por isso, procedeu-se à limpeza das mesmas.

Inicialmente foi feita a limpeza com ácido cítrico 1% p/v, a qual mostrou baixa eficiência na remoção da incrustação nas membranas. Em seguida, procedeu-se a limpeza com NaOH em pH=11 para remoção de possíveis substâncias orgânicas depositadas nas membranas, sem êxito. Houve inclusive uma redução na velocidade de remoção. Deve-se

destacar que o pH básico propicia a formação de precipitados. Por último, foi feita limpeza com HCl em pH=1 para remoção de sais de cátions polivalentes, a qual se mostrou eficiente, apesar de um desvio experimental ao final do teste devido à baixa concentração do sal. Antes e após cada limpeza também foi realizado o teste da membrana com NaCl para verificar a recuperação da velocidade de remoção. Os resultados são mostrados na Figura 30.

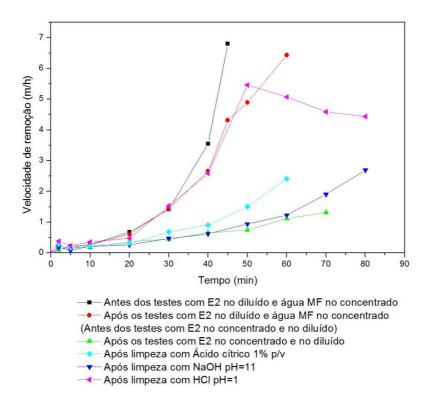


Figura 30. Teste da membrana com NaCl: velocidade de remoção *versus* tempo.

De acordo com dados da literatura, a limpeza ácida é uma das mais empregadas nos estudos envolvendo a remoção de fluoreto. Para realizar a limpeza das membranas (remoção de depósitos), Gmar et al. (2015) circularam por 15 min solução de HCl 0,1 M, ao realizar testes para avaliar a influência dos coânions cloreto e sulfato e do tipo de membrana aniônica na remoção de F de soluções sintéticas com teor de 15 mg F/L. Tahaikt et al. (2006) também utilizaram HCl para prevenir o *scaling* nas membranas. O ácido foi adicionado junto à corrente do concentrado de forma a manter o pH no valor de 7 na remoção de F (1,8 – 4,5 mg/L) de água subterrânea para obtenção de água potável.

Nos trabalhos realizados por Amor et al. (2001) e Amor et al. (1998), uma solução ácida foi circulada periodicamente no *stack* para remover eventuais sais precipitados nas membranas na remoção de fluoreto (3 mg/L) de água salobra. Já Banasiak, Kruttschnitt e Schäfer (2007) utilizaram soluções básicas e ácidas 0,1 N e água Milli-Q entre os

experimentos de remoção de fluoreto (2,8 mg/L) de água subterrânea para remover sais precipitados e prevenir *fouling* e *scaling* das membranas.

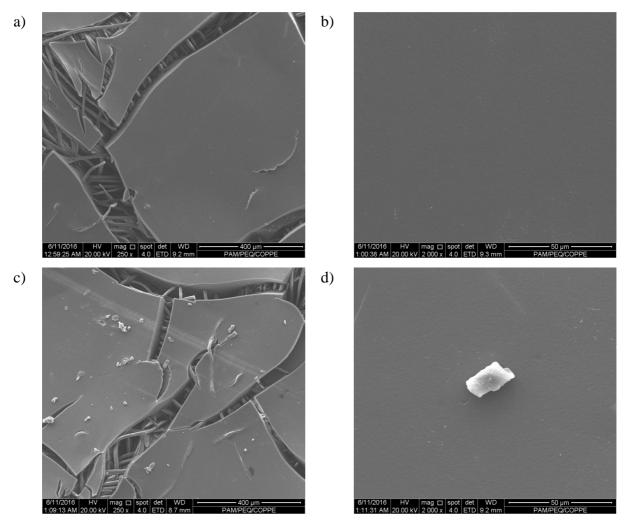
### 5.1.1 ANÁLISE DE MEV/EDS

As membranas aniônica e catiônica novas e usadas (antes da limpeza química) foram submetidas à análise de MEV e EDS. As imagens da análise de MEV foram obtidas a 20 keV, em duas magnitudes (250x e 2.000x). Os espectros de EDS foram obtidos em magnitude de 10.000x e mostram a presença do elemento químico ouro (Au), que é utilizado no recobrimento das amostras por *sputtering*.

A análise por EDS é uma ferramenta muito importante do MEV capaz de caracterizar de forma qualitativa materiais metálicos e semicondutores. Caso as amostras não sejam condutoras, é possível torná-las através da deposição de íons metálicos como ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. O recobrimento das amostras geralmente também é feito para melhorar o nível de emissão de elétrons, facilitando a construção da imagem (GOLDSTEIN et al., 1992 apud DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007, p. 24).

Para a membrana catiônica, os resultados da análise de MEV são mostrados na Figura 31. Os poucos cristais presentes na membrana usada (itens c e d) tratam-se de cristais de NaCl. Os espectros da análise de EDS são mostrados nas Figuras 32 e 33. Pode-se observar a presença dos íons sódio e que a membrana catiônica possui em sua composição átomos de carbono, oxigênio e enxofre. Além disso, após seu uso, não foi detectada a presença (deposição) de nenhum outro elemento químico.

Para a membrana aniônica os resultados da análise de MEV são mostrados na Figura 34, onde é possível verificar a presença de incrustações na membrana usada (itens c e d). Fato confirmado através dos espectros da análise de EDS, mostrados nas Figuras 35 e 36. Íons fluoreto e cálcio foram detectados na microanálise, indicando a formação de fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>) sobre a superfície das membranas aniônicas.



**Figura 31.** Imagens da análise de MEV da membrana catiônica nova, com magnitudes de a) 250x e b) 2.000x, e usada, com magnitudes de c) 250x e d) 2.000x.

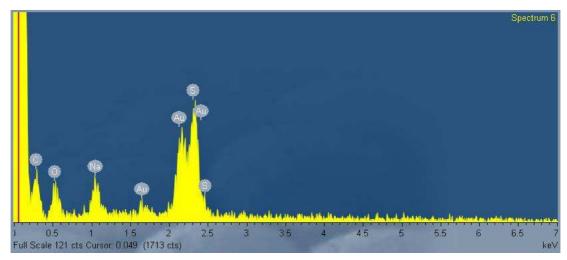


Figura 32. Espectro da análise de EDS para a membrana catiônica nova.

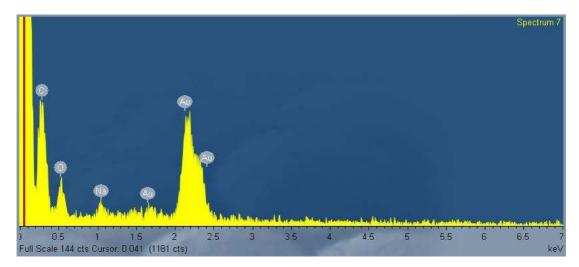
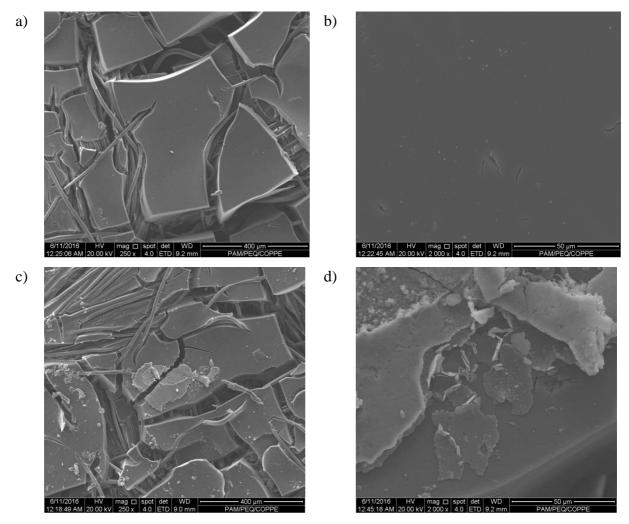


Figura 33. Espectro da análise de EDS para a membrana catiônica usada.



**Figura 34.** Imagens da análise de MEV da membrana aniônica nova, com magnitudes de a) 250x e b) 2.000x, e usada, com magnitudes de c) 250x e d) 2.000x.

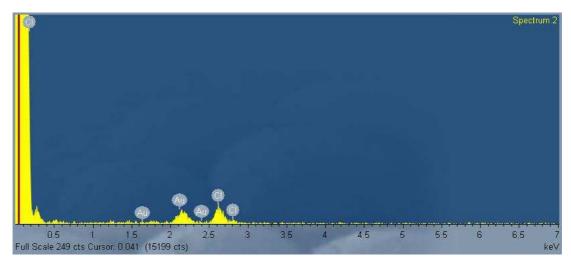


Figura 35. Espectro da análise de EDS para a membrana aniônica nova.

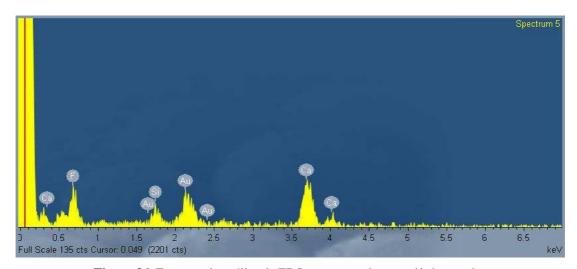


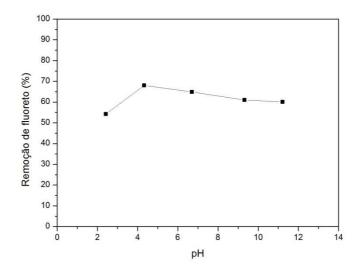
Figura 36. Espectro da análise de EDS para a membrana aniônica usada.

# **5.2 PRECIPITAÇÃO**

A influência do pH nas reações de precipitação com CaCl<sub>2</sub> foi avaliada e o resultado é mostrado na Figura 37, utilizando-se concentração de fluoreto de 20,0 mg/L e concentração de cálcio igual a 527,4 mg/L.

Foi observada uma maior remoção de fluoreto na faixa de pH entre 4 e 7. Esta faixa está de acordo com os resultados reportados por Jadhav et al. (2014) e Yang et al. (2001), que obtiveram faixa de pH ótima para a precipitação com o reagente CaCl<sub>2</sub> igual a 5,5 a 7,5.

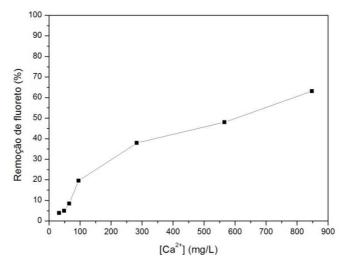
Verificou-se uma menor remoção para pH em torno de 2, indicando que para valores de pH extremamente ácidos a reação ocorre a uma taxa menor. Além disso, para esses valores de pH, o fluoreto se associa aos íons hidrogênio (H<sup>+</sup>), formando HF ou HF<sub>2</sub><sup>-</sup> que são espécies estáveis na natureza e praticamente não reagem com os íons cálcio (JADHAV et al., 2014).



**Figura 37.** Efeito do pH na remoção de fluoreto por precipitação química; concentração inicial de fluoreto, 20,0 mg/L; concentração inicial de cálcio, 527,4 mg/L.

Como E1D apresentou valor de pH próximo ao de E1 (6,40) e este está dentro da faixa ótima obtida, nos experimentos da avaliação da influência da concentração de precipitante (íons cálcio) na remoção de íons fluoreto, não foi realizado ajuste de pH das amostras. O resultado é mostrado na Figura 38.

A quantidade de fluoreto removida é dependente da dosagem de íons cálcio empregada. A remoção de fluoreto foi maior para maiores dosagens de precipitante devido ao fato de se ter maior quantidade de cálcio disponível.



**Figura 38.** Variação da remoção fluoreto em função das dosagens de cálcio; concentração inicial de fluoreto, 15,3 mg/L para os quatro primeiros pontos e 13,4 mg/L para os demais.

Deve-se destacar que, dentre os experimentos realizados, apenas foi observado teor final de fluoreto abaixo de 10 mg/L (limite imposto pela legislação para lançamento em corpo receptor) para concentrações iguais ou maiores que 282,7 mg Ca<sup>2+</sup>/L (20 vezes a quantidade

estequiométrica). Para essa dosagem de cálcio, foi obtido um teor final de fluoreto de 8,32 mg/L, resultando em uma remoção de 37,9%.

Gurtubay et al. (2010) obtiveram percentual de remoção semelhante (35,3%) ao trabalhar com concentração de íons cálcio (utilizando o precipitante cloreto de cálcio) equivalente a 16 vezes a quantidade estequiométrica em uma solução com teor inicial de fluoreto de 58 mg/L.

Ressalta-se que é necessário um grande excesso de íons cálcio frente à quantidade estequiométrica para que remoções moderadas sejam obtidas, apesar de enquadrarem o efluente dentro do que é estabelecido pela legislação. Deve-se destacar também que um excesso de cálcio residual no efluente pode elevar sua dureza, sendo necessário tratamento antes da destinação final.

Na Figura 39, é mostrado o precipitado CaF<sub>2</sub> formado. Observa-se que se trata de um precipitado finamente dividido.



**Figura 39.** Fluoreto de cálcio (sólido) formado, resultante da reação de precipitação química com  $CaCl_2$  nas seguintes condições: 282,7 mg  $Ca^{2+}/L$  e 15,3 mg  $F^-/L$ .

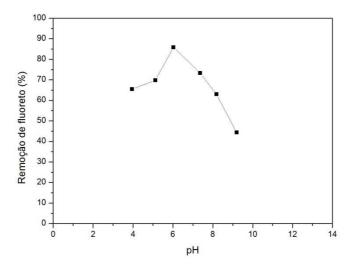
# 5.3 REMOÇÃO DE FLUORETO COM SULFATO DE ALUMÍNIO E COM PAC

A eficiência de remoção de íons fluoreto por reação com sais de alumínio depende fortemente do pH inicial da solução. O pH influencia a especiação tanto dos íons alumínio

como dos íons fluoreto. A adição de  $Al_2(SO_4)_3$  levou à diminuição do pH nas amostras de E1D para o valor de 3,92.

Isso ocorre pois o resultado líquido da adição de sulfato de alumínio em meio aquoso é a formação de complexos carregados positivamente, que são insolúveis, e a geração de  $H_3O^+$ . E o aumento da concentração de íons hidrônio tem o efeito líquido de queda no pH (WANG, HUNG e SHAMMAS, 2005).

Os resultados obtidos nos testes da influência do pH na reação do sulfato de alumínio com E1D são mostrados na Figura 40. O pH das amostras foi ajustado com HCl 0,1 N e NaOH 0,1 N. Foi utilizada concentração inicial de fluoreto igual a 16,9 mg/L e concentração inicial de alumínio igual a 96,0 mg/L.



**Figura 40.** Efeito do pH inicial na remoção de fluoreto por reação com sulfato de alumínio; concentração inicial de fluoreto, 16,9 mg/L; concentração inicial de alumínio, 96,0mg/L.

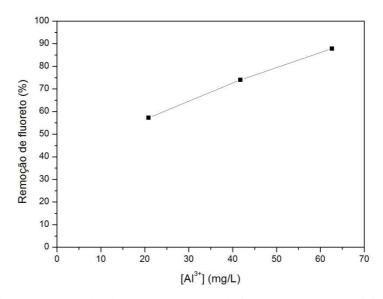
Observou-se maior eficiência de remoção para pH igual a 6,03, enquanto que para valores ácidos e alcalinos houve queda na remoção de fluoreto. AOUDJ et al. (2012) verificaram o mesmo comportamento, com as maiores remoções de fluoreto na faixa de pH igual a 6 - 7.

De acordo com esses autores, como o precipitado de hidróxido de alumínio é predominante na faixa de pH 6 - 7, este resultado confirma que não só a neutralização das cargas do sistema coloidal ocorre, como também a espécie Al(OH)<sub>3</sub> é a principal responsável pela remoção de fluoreto através da adsorção como mecanismo predominante. Abaixo de pH igual a 6, predominam espécies dissolvidas do alumínio tais como Al<sup>3+</sup>, Al(OH)<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> e o hidróxido de alumínio tende a ser solúvel. Essas mesmas observações foram constatadas no trabalho desenvolvido por Toyoda e Taira (1995).

Dessa forma, a diminuição da remoção de fluoreto sobre condições ácidas pode ser atribuída à quantidade insuficiente do precipitado hidróxido de alumínio (Al(OH)<sub>3</sub>) e também à formação de HF. Sob condições alcalinas, a queda na remoção de fluoreto foi mais acentuada provavelmente devido à dissolução do hidróxido de alumínio, de acordo com a reação abaixo, sendo a espécie solúvel Al(OH)<sub>4</sub> predominante no meio.

$$Al(OH)_3 + OH^- \to Al(OH)_4^-$$
 (44)

O efeito da concentração de sulfato de alumínio foi avaliado no pH ótimo de 6,03. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 41.

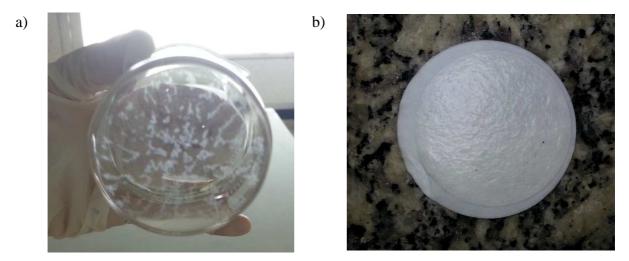


**Figura 41.** Efeito da concentração de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> na remoção de fluoreto; concentração inicial de fluoreto, 14,7 mg/L; pH, 6,0.

O aumento na concentração de íons alumínio resultou em uma redução significativa no teor final de fluoreto. De fato, utilizando-se a concentração de 20,9 mg/L de Al<sup>3+</sup>, para concentração inicial de fluoreto de 14,7 mg/L em pH=6,0, foi alcançado teor residual de fluoreto de 6,28 mg/L (57,3 % de remoção), valor abaixo do limite permitido pela legislação para lançamento em corpo receptor, que é de 10 mg F/L. A razão entre as concentrações molares iniciais de Al<sup>3+</sup> e de F (R<sub>Al:F</sub>), nesse caso, foi igual a 1.

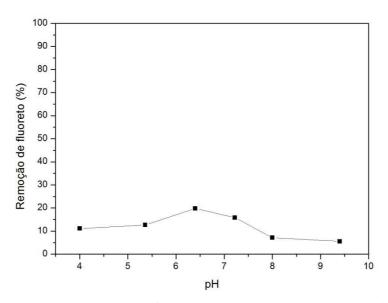
A adição de 62,6 mg/L de íons alumínio ao E1D ( $R_{Al:F}=3$ ) reduziu o teor de fluoreto, alcançando o valor de 1,79 mg F/L (87,8 % de remoção). Eficiências elevadas de remoção, chegando a quase 100%, também foram obtidas por Aoudj et al. (2012), ao avaliar a influência da dosagem de íons alumínio na remoção de 50 mg/L de fluoreto em pH igual a 6.

Na Figura 42 é mostrada uma foto do precipitado branco gelatinoso formado nestes testes.



**Figura 42.** Precipitado resultante da reação de E1D com sulfato de alumínio feita nas condições de 62,6 mg Al<sup>3+</sup>/L e 14,7 mg F<sup>-</sup>/L: a) precipitado no meio reacional e b) precipitado retido na membrana de filtração feita antes da medição do teor de fluoreto.

O efeito do pH na remoção de fluoreto por reação com o cloreto de polialumínio (PAC) foi estudado na faixa de pH de 4 a 9,5 com concentração de PAC igual a 30 mg/L e concentração inicial de fluoreto igual a 12,6 mg/L. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 43. Diferentemente do sulfato de alumínio, a adição de PAC às amostras não alterou o pH das mesmas.

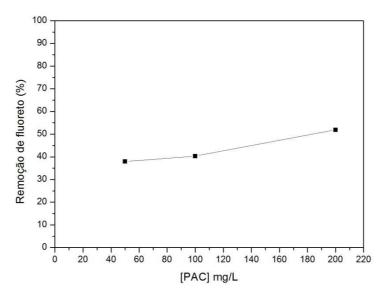


**Figura 43.** Efeito do pH inicial na remoção de fluoreto por coagulação; concentração inicial de fluoreto, 12,6 mg/L; [PAC], 30,0 mg/L.

Verificou-se que a maior remoção de fluoreto foi obtida no valor de pH igual a 6,40. Este valor é o mesmo registrado para E1D. Assim, na avaliação da melhor dosagem de PAC

não foi necessário o ajuste de pH. Chang e Liu (2007), ao utilizar o PAC na remoção de fluoreto, também obtiveram as maiores remoções nos valores de pH iguais a 6,5 e 7,0.

De acordo com os autores, nessa faixa de pH, a remoção de fluoreto pelo emprego do PAC pode estar associada à adsorção do ânion na espécie Al(OH)<sub>3</sub>, que se forma na superfície do PAC. Observou-se também que com 30 mg PAC/L foram obtidos baixos percentuais de remoção (menores que 20%) e, por isso, na etapa de determinação da dosagem ótima de PAC foram testadas concentrações maiores (50, 100 e 200 mg/L). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 44.



**Figura 44.** Efeito da concentração de PAC na remoção de fluoreto; concentração inicial de fluoreto, 12,6 mg/L; pH, 6,40.

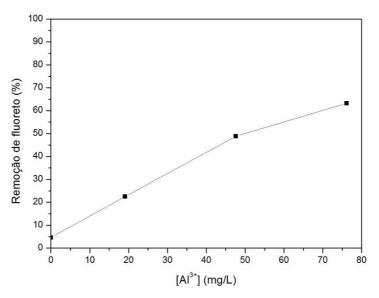
Foi verificado que um aumento no teor de PAC resultou em um aumento no percentual de remoção de fluoreto, conforme também reportado por Chang e Liu (2007). Partindo-se da concentração inicial de 12,6 mg/L de fluoreto, para todas as concentrações de PAC empregadas, obteve-se teor final de fluoreto abaixo do limite estabelecido pela Resolução CONAMA n°430/11 (10,0 mg/L). Por se tratar de um composto com peso molecular maior, observou-se uma boa sedimentabilidade dos sólidos formados, o que também foi observado por Parthasarathy, Buffle e Haerdi (1986).

# 5.4 PRECIPITAÇÃO E COAGULAÇÃO

Sabe-se que, na prática, a precipitação de CaF<sub>2</sub> pode apenas reduzir a concentração de fluoreto para teores entre 10 e 20 mg/L caso um grande excesso de íons cálcio não seja utilizado (TOYODA e TAIRA, 2000). Dessa forma, pode-se combinar um pós-tratamento à precipitação química para reduzir ainda mais a concentração de fluoreto. Aqui sugere-se a

coagulação química com sulfato de alumínio, a qual atua também na remoção de fluoreto através de mecanismos de adsorção e/ou coprecipitação (GURTUBAY et al., 2010; YANG et al., 2001). Assim, um efluente com baixo teor de fluoreto pode ser alcançado independente da concentração inicial.

Experimentos foram conduzidos combinando os processos de precipitação e coagulação aproveitando os resultados reportados anteriormente. Trabalhou-se com concentração de cálcio inferior àquela estudada em que já se obtinha teor final de fluoreto menor do que 10,0 mg/L. Para isso, foi utilizado o teor de 118,1 mg Ca<sup>2+</sup>/L, correspondendo a 8 vezes a quantidade estequiométrica. E variou-se a concentração de alumínio empregada (19,0, 47,6 e 76,1 mg/L). Os resultados são mostrados na Figura 45.



**Figura 45.** Processo de precipitação combinado com o de coagulação na remoção de fluoreto; concentração inicial de fluoreto, 14,0 mg/L; concentração de fluoreto após a precipitação ([Ca<sup>2+</sup>]=118,1 mg/L), 13,4 mg/L.

Inicialmente, observou-se que a remoção do fluoreto para o teor de cálcio empregado foi menor do que o esperado. O mesmo ocorreu para as remoções esperadas com a adição do coagulante sulfato de alumínio. Parthasarathy, Buffle e Haerdi (1986) também obtiveram uma reprodutibilidade ruim quando um efluente sintético contendo 43,7 mg F/L foi tratado com uma dosagem de cálcio na faixa de 80 a 240 mg/L, possivelmente devido à metaestabilidade da solução nessas condições.

Os resultados mostraram que o uso combinado da precipitação química e da coagulação não resultou em maior eficiência de remoção, embora tenha sido obtido, para os dois pontos de maiores concentrações de Al<sup>3+</sup>, teor final de fluoreto abaixo de 10,0 mg/L, isto é, 5,2 e 7,2 mg/L, respectivamente.

A partir desses resultados, pode-se constatar que, para o efluente em questão e nas condições empregadas, a melhor técnica para remoção de fluoreto livre do efluente foi a coagulação com sulfato de alumínio.

### 5.5 ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica do processo de remoção de fluoreto pelas técnicas de eletrodiálise e coagulação química foi feita a partir de estimativas dos custos de capital (CAPEX, *Capital Expenditure*) e de operação (OPEX, *Operational Expenditure*).

Em geral, o CAPEX compreende o montante de recursos investidos na aquisição de bens, como equipamentos, membranas, válvulas, tubulações, instrumentação, terreno e etc. Enquanto o OPEX engloba os custos relacionados ao consumo de energia, depreciação, substituição de membranas, manutenção e mão de obra.

O custo total por volume de efluente tratado ( $C_T$ ) foi obtido através da soma entre o OPEX e a remuneração sobre o CAPEX ( $R_{CAPEX}$ ), conforme equações (45) e (46).

$$C_{T} = OPEX + R_{CAPEX}$$
 (45)

$$R_{CAPEX} = \frac{CAPEX}{V_T \cdot \left(\sum_{n=1}^{10} \frac{1}{(1+i)^n}\right)}$$
(46)

onde  $C_T$ , OPEX e  $R_{CAPEX}$  são expressos em  $R\$/m^3$ , CAPEX é expresso em R\$, i é a taxa de juros anual, n é o período em anos,  $V_T$  é o volume total de efluente tratado em um ano, expresso em  $m^3$ .

Para essa análise, tomou-se como base o volume total de efluente lançado em corpo receptor no ano de 2015 para a fábrica que forneceu o efluente, valor correspondente a 2260 m<sup>3</sup>. Além disso, foi considerado teor de fluoreto igual a 15 mg/L, taxa de juros (i) igual a 0,14 ao ano (taxa selic) e n igual a 10 anos.

Um método de depreciação linear de 10 anos foi empregado. A depreciação foi calculada dividindo-se o CAPEX pelo volume total considerando o período de depreciação, conforme equação (47).

$$Depreciação = \frac{CAPEX}{V_T \cdot n} \tag{47}$$

onde Depreciação é o valor em  $R$/m^3$ , CAPEX é o custo de capital (em R\$), n é o período de depreciação (em anos) e  $V_T$  é volume de efluente produzido em um ano (em  $m^3$ ).

Os valores obtidos em dólar foram convertidos utilizando-se a taxa de câmbio de 1 US\$ = 3,216 R\$. Além disso, os impostos de importação também foram considerados a partir de um fator de 1.8.

#### 5.5.1 ELETRODIÁLISE

Para a estimativa dos valores do CAPEX e do OPEX, foi considerada uma unidade de eletrodiálise de pequeno porte, com volume semanal a ser tratado de 43 m³. A operação foi considerada como sendo de 24 h por dia, sendo 22 h de operação para remoção do fluoreto e 2 h para limpeza com HCl. O custo envolvendo esse reagente e o utilizado na solução para rinsar os eletrodos foi desconsiderado frente aos demais.

O efluente contendo fluoreto com teor acima do permitido para lançamento será armazenado em um tanque pulmão de 50 m³. A unidade de eletrodiálise operará no modo de recirculação batelada. Serão considerados os mesmos parâmetros hidrodinâmicos utilizados nos testes experimentais, que foram realizados a voltagem constante.

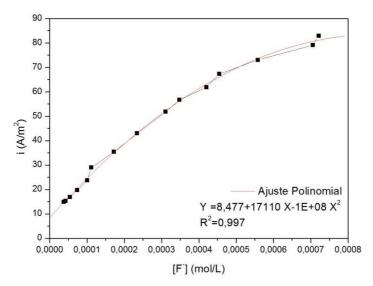
Os custos de capital e de operação foram calculados com base na revisão bibliográfica apresentada. A partir da equação (16) pode-se calcular a área, entretanto, a voltagem constante a corrente elétrica é função da concentração de íons, a qual varia com o tempo. Dessa forma, a área necessária de membrana é dada pela integração da equação (48).

$$dA = \frac{z \cdot Q^{d} \cdot F \cdot dC}{i(C) \cdot \xi}$$
(48)

$$A = \frac{z \cdot Q^{d} \cdot F}{\xi} \int_{C_{i}}^{C_{f}} \frac{dC}{i(C)}$$
(49)

onde A é a área total de membrana em  $m^2$ , z é a valência eletroquímica,  $Q^d$  é a vazão volumétrica de produto (diluído) em L/s, F é a constante de Faraday em A·s·mol<sup>-1</sup>,  $\Delta C$  é a diferença de concentração entre alimentação e produto em mol/L, i(C) é a curva densidade de corrente elétrica (A/m²) *versus* concentração de fluoreto no diluído (mol/L) obtida experimentalmente e  $\xi$  é a utilização de corrente.

A curva de densidade de corrente *versus* concentração de fluoreto no diluído, mostrada na Figura 46, é a obtida nos testes experimentais para grau de concentração igual a 8, onde obtém-se menor volume de efluente concentrado a ser tratado.



**Figura 46.** Densidade de corrente *versus* concentração de fluoreto no diluído (GC=8).

Foi obtido valor total de área de membrana igual a 45 m², considerando o teor inicial de fluoreto de 15 mg/L (7,89·10<sup>-4</sup> mol/L), 87,8% de remoção de íons fluoreto (mesmo percentual de remoção utilizado na análise de custo do processo de coagulação química), Q<sup>d</sup> igual a 43 m³/semana (0,07 L/s), F igual a 96.485 A·s·mol<sup>-1</sup> e ξ igual a 0,8.

A partir da equação (50), é possível estimar o custo de capital para a eletrodiálise. Como foram utilizados dados relativos ao fluxo dos íons fluoreto, a área de membrana obtida é a área de membrana aniônica. Entretanto, considerando o preço da membrana de troca iônica como sendo US\$ 100 por m² do par de célula (STRATHMANN, 2004), ou seja, por 1 m² da aniônica mais 1 m² da catiônica, basta utilizar o valor de área de uma das membranas. Dessa forma, o valor obtido para o CAPEX foi de R\$ 106.109,83, sendo R\$ 26.026,62 correspondente apenas ao custo com as membranas.

$$C_{\text{capital}} = 3 \cdot A \cdot C_{\text{membrana}} + C_{\text{tanque pulmão}}$$
(50)

Para o cálculo dos custos de operação, a queda de potencial devido à diferença de concentração entre o diluído e o concentrado ( $\Delta\Psi$ ) foi estimada a partir da energia requerida para separar um sal monovalente, como fluoreto de sódio, de uma solução aquosa ( $\Delta G$ ), de acordo com as equações (51) e (52) (STRATHMANN, 1992). Essa energia é reversível dada

pela energia livre de Gibbs. Trata-se da energia mínima necessária para o transporte do sal do diluído para o concentrado.

$$\Delta G = 2 \cdot R \cdot T \cdot (C_{\text{alim}} - C_{\text{dil}}) \cdot \left( \frac{\ln \left( \frac{C_{\text{alim}}}{C_{\text{conc}}} \right)}{\left( \frac{C_{\text{alim}}}{C_{\text{conc}}} - 1 \right)} - \frac{\ln \left( \frac{C_{\text{alim}}}{C_{\text{dil}}} \right)}{\left( \frac{C_{\text{alim}}}{C_{\text{dil}}} - 1 \right)} \right)$$
(51)

$$\Delta \Psi = \sum_{i} n_{i} z_{i} F \Delta \Psi \tag{52}$$

onde  $\Delta G$  refere-se à mudança na energia livre de Gibbs (em J/L) necessária para a produção de 1 L de diluído; R é a constante dos gases (em J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>); T é a temperatura absoluta (em K); C é a concentração de sal (em mol/L), os subscritos alim, dil e conc referem-se à alimentação, ao diluído e ao concentrado, respectivamente; F é a constante de Faraday (em A·s·mol<sup>-1</sup>); z é a valência química;  $n_i$  é o número de moles da espécie i e  $\Delta \Psi$  é a queda de potencial (em V).

Considerando concentração de alimentação igual a  $7.89 \cdot 10^{-4}$  mol/L (15 mg F/L); concentração do concentrado igual a  $6.33 \cdot 10^{-3}$  mol/L (120,4 mg F/L), correspondendo a GC=8 e 87,8% de remoção; concentração do diluído igual a  $9.63 \cdot 10^{-5}$  mol/L (1,83 mg F/L);  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  e T = 298 K, obteve-se  $\Delta G = 7.2 \text{ J/L}$  e  $\Delta \Psi = 0.11 \text{ V}$ .

Conforme mencionado, a energia mínima requerida para a dessalinização de uma dada solução se refere a um processo reversível. Entretanto, também existem perdas de energia irreversíveis, como a energia necessária para superar a fricção entre os componentes transportados e a matriz da membrana. Assim, a energia elétrica total para a transferência dos íons do diluído para o concentrado através da membrana (E<sub>D</sub>) é bem maior do que o valor mínimo teórico e é dada pela equação (53) (STRATHMANN, 2000a).

$$E_{D} = U \cdot I \cdot t \tag{53}$$

onde U é a voltagem aplicada, I é a corrente elétrica e t é o tempo de operação.

Como no processo em questão a corrente é uma função do tempo,  $E_D$  foi estimada de acordo com equação (54), na qual I(t) é a curva obtida experimentalmente para GC=8 (Figura 47).

$$dE_{D} = \Delta \Psi \int_{t_{i}}^{t_{f}} I(t)dt$$
 (54)

Onde  $E_D$  é a energia necessária para a transferência dos sais do diluído para o concentrado (em kJ),  $\Delta\Psi$  é a queda de potencial (em V),  $t_i$  é o tempo inicial (0 s) e  $t_f$  é o tempo final (uma semana, excluindo-se o tempo de limpeza das membranas, ou seja, 554.400 s).

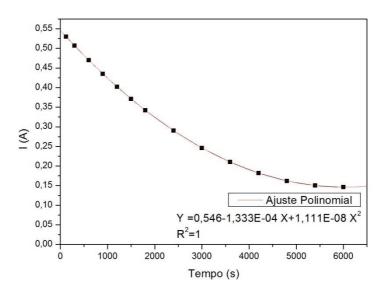


Figura 47. Corrente versus tempo. Dados experimentais obtidos para GC=8.

Obteve-se o valor de E<sub>D</sub> igual a 65.469 kJ (18 kWh).

Para o cálculo da energia requerida para bombear as soluções do diluído e do concentrado através da unidade de ED, foi admitida uma queda de pressão de 200.000 Pa (2 bar), vazão do diluído igual 0,26 m³/h (43 m³/semana), vazão do concentrado igual a 0,03 m³/h (5,4 m³/semana, GC=8), tempo de operação de 168 h (1 semana) e eficiência das bombas igual a 0,8. Utilizando-se a equação (20), o consumo de energia pelas bombas calculado foi de 12.100 kJ (3,36 kWh).

O consumo de energia para bombear a solução utilizada para rinsar os eletrodos foi desconsiderado, pois o volume da solução utilizada para rinsar os eletrodos geralmente é pequeno comparado aos volumes do diluído e do concentrado.

Considerando a energia total  $(E_T)$  como sendo a soma de  $E_D$  com  $E_B$  dividida pelo volume de diluído a ser tratado por semana  $(V_d = 43 \text{ m}^3)$ , obteve-se o valor de  $E_T$  igual a 0,5 kWh/m³. Considerando o preço médio da energia elétrica para a indústria no Brasil de R\$ 535,28/MWh (FIRJAN, 2016), obteve-se o gasto de R\$ 0,27/m³ com energia.

Uma necessidade de substituição de 20% das membranas ao ano foi considerada, sendo o custo de sua reposição dado pela equação (55). O valor obtido foi de R\$ 2,30/m³. O custo de reposição das membranas é considerado como um item em separado devido à sua vida útil curta, geralmente de 5 a 7 anos (STRATHMANN, 1995). Outros componentes tais como fonte de energia, válvulas, tubulações, bombas, instrumentação, espaçadores, etc duram cerca de 10 a 20 anos (STRATHMANN, 2004).

$$C_{\text{reposição}} = \frac{0.2 \cdot A \cdot C_{\text{membrana}}}{V_{\text{T}}}$$
 (55)

onde A é área da membrana em  $m^2$ ,  $C_{membrana}$  é o custo da membrana em  $R\$/m^2$  e  $V_T$  é volume total de diluído produzido em um ano (em  $m^3$ ).

A depreciação foi calculada de acordo com a equação (47), entretanto, os custos com as membranas foram subtraídos do CAPEX, pois sua reposição está sendo considerada como um custo de operação independente. O valor obtido foi de R\$ 3,54/m³.

Dessa forma, o valor do OPEX estimado foi de R\$ 6,11/m³ e para o custo total foi de R\$ 15,11/m³, conforme esquematizado na Tabela 8.

Tabela 8. Estimativa dos custos para tratamento por eletrodiálise de efluente contendo fluoreto.

CAPEX		
Tanque pulmão de 50m <sup>3*</sup>	R\$	28.029,98
Unidade de ED	R\$	52.053,23
Membrana	R\$	26.026,62
Total	R\$	106.109,83
OPEX		
E <sub>T</sub> ·C <sub>ENERGIA</sub>	$R\$/m^3$	0,27
Custo de reposição das membranas	$R\$/m^3$	2,30
Depreciação	$R\$/m^3$	3,54
Total	$R\$/m^3$	6,11
CUSTO TOTAL		
OPEX	R\$/ $m$ <sup>3</sup>	6,11
Remuneração sobre o CAPEX	R\$/ $m$ <sup>3</sup>	9,00
Total	R\$/m <sup>3</sup>	15,11

<sup>\*</sup>Valor obtido junto a fornecedor.

## 5.5.2 REMOÇÃO DE FLUORETO COM SULFATO DE ALUMÍNIO

No tratamento do efluente com sulfato de alumínio, foram considerados para o cálculo do CAPEX os seguintes equipamentos: um tanque pulmão de 50 m³ para armazenar o efluente, dois tanques de 100L para armazenamento das soluções de sulfato de alumínio e de hidróxido de sódio (para ajuste do pH ácido conferido pelo uso do Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> até pH=6,0), um tanque de coagulação (mistura rápida), um tanque de floculação (mistura lenta), dois agitadores e um sedimentador, além de duas bombas dosadoras, uma para o coagulante e outra para a solução de ajuste do pH.

Os custos de operação (OPEX) são despesas relacionadas ao funcionamento da instalação, incluindo reagentes. A quantidade de coagulante a ser utilizada foi calculada para a razão molar entre as concentrações de alumínio e de fluoreto igual a 3. Nessas condições, nos testes experimentais foi obtido 87,8% de remoção de íons fluoreto. O custo com o hidróxido de sódio utilizado para ajuste do pH é desprezível frente ao gasto com coagulante.

A quantidade de lodo gerada no processo é pequena. Para estimar a quantidade que será formada no tratamento por coagulação química dos 2260 m³ de efluente contendo fluoreto gerados em um ano, foi considerado que todo o alumínio adicionado ao efluente ficará no lodo na forma de Al(OH)<sub>3</sub>. Como há a formação de um gel, foi considerado um índice de hidratação de 80%. O custo da disposição do lodo (resíduo classe II) em aterro industrial devidamente licenciado ambientalmente é de R\$ 100/ton (PIERONI, 2016).

Na Tabela 9, é mostrada a estimativa do custo total para o processo de coagulação. O coagulante empregado foi o Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> comercial com 17% em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assim como na ED, não foram considerados custos com mão de obra e manutenção.

Como já esperado, o custo total do processo de coagulação química é menor do que o custo da eletrodiálise. Deve-se destacar que todos os equipamentos e reagentes inseridos na análise foram considerados como sendo provenientes de importação, o que encarece o custo por conta da conversão do dólar e das taxas de importação.

Ambas tecnologias avaliadas, coagulação/floculação e eletrodiálise, mostraram ser tecnicamente viáveis para o tratamento de efluentes contendo fluoreto. O menor custo por metro cúbico tratado obtido no processo de coagulação/floculação é esperado, entretanto, deve-se ressaltar que o processo de eletrodiálise apresenta vantagens técnicas como a desmineralização do efluente tratado, possibilitando o reúso em correntes de processo. Além

disso, a eletrodiálise apresenta como vantagem adicional a maior facilidade de operação frente a flutuações na concentração de fluoreto no efluente.

Tabela 9. Estimativa dos custos para tratamento por coagulação química de efluente contendo fluoreto.

CAPEX		
tanque pulmão de 50 m <sup>3</sup> *	R\$	28.029,98
2 tanques de 100 L*	R\$	1.157,76
2 bombas dosadoras*	R\$	3.565,90
tanque de coagulação <sup>*</sup>		
tanque de floculação <sup>*</sup>	D¢	11 577 60
agitadores*	R\$	11.577,60
sedimentador*		
Total	R\$	44.331,24
OPEX		
Coagulante*	$R\$/m^3$	0,41
Depreciação	$R\$/m^3$	1,96
Disposição do lodo gerado	$R\$/m^3$	0,03
Total	$R\$/m^3$	2,40
CUSTO TOTAL		
OPEX	$R\$/m^3$	2,40
Remuneração sobre o CAPEX	$R\$/m^3$	3,76
Total	R\$/m <sup>3</sup>	6,16
10111	<b>Ι</b> ΧΦ/ <b>111</b>	0,10

<sup>\*</sup>Valores obtidos junto a fornecedores.

### 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de remoção de fluoreto por precipitação química com cloreto de cálcio, foi constatado que um excesso de íons cálcio frente à quantidade estequiométrica deve ser utilizado para que seja obtida uma concentração de íons fluoreto inferior a 10 mg/L, limite imposto pelas legislações.

Além disso, o processo de precipitação combinado ao de coagulação química com sulfato de alumínio também não se mostrou vantajoso principalmente frente à remoção de fluoreto com o próprio Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, onde o fluoreto é removido não só pela neutralização das cargas do sistema coloidal mas também por coprecipitação/adsorção e altas eficiências de remoção são obtidas. Na remoção com PAC, os precipitados formados apresentaram boa sedimentabilidade, entretanto, não foram obtidas eficiências de remoção altas, embora tenha havido a adequação do efluente, em termos de fluoreto, nas dosagens empregadas.

O processo de eletrodiálise apresentou remoção de íons fluoreto elevada (99,1 %) e pode ter promovido a dissociação do complexo de fluoreto. Além disso, forneceu uma corrente de diluído com baixíssima condutividade, a qual poderia ser aproveitada para reúso. Dessa forma, a ED se mostrou a mais indicada para o tratamento do efluente em questão, apesar da presença de incrustações nas membranas para os graus de concentração utilizados. Para trabalhos futuros, sugere-se que seja estudado o processo de eletrodiálise reversa, onde as incrustações são minimizadas pela reversão de polaridade.

Na análise de custo foram avaliados os processos que se mostraram mais eficientes, no caso, a coagulação com sulfato de alumínio e a eletrodiálise. O custo do processo de eletrodiálise para tratar os 43 m³ de efluente é 2,5 vezes maior do que o custo estimado para a remoção com o sal de alumínio. Entretanto, o processo de eletrodiálise continua sendo o mais indicado para o tratamento do efluente devido ao fato da possibilidade de dissociação do complexo de fluoreto.

### 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, M. B. S.; HAMROUNI, B.; DHAHBI, M. Electrodialytic Defluoridation of Brackish Water: Effect of Process Parameters and Water Characteristics. **Clean Soil, Air, Water**, v. 28 (7), p. 623-629, 2010.
- ALLISON, R. P. Electrodialysis treatment of surface and waste waters. **GE Water & Process Technologies**, 2005. Disponível em: <a href="https://www.gewater.com/kcpguest/salesedge/documents/Technical%20Papers\_Cust/Americas/English/TP1032EN.pdf">https://www.gewater.com/kcpguest/salesedge/documents/Technical%20Papers\_Cust/Americas/English/TP1032EN.pdf</a>>. Acesso em: 30 ago. 2016.
- ALY, S. E.; DARWISH, M.; FATHALAH, K. Potential drop and ionic flux in desalting electrodialysis units. **Engineering Science**, v. 1, p. 31-48, 1989.
- AMOR, Z. et al. Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis. **Desalination**, v. 120, p. 263-271, 1998.
- AMOR, Z. et al. Fluoride removal from brackish water by electrodialysis. **Desalination**, v. 133, p. 215-223, 2001.
- AOUDJ, S. et al. Coagulation as a post-treatment method for the defluoridation of photovoltaic cell manufacturing wastewater. **Procedia Engineering**, v. 33, p. 111-120, 2012.
- ARDA, M. et al. Removal of fluoride from geothermal water. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 841–853, 2009.
- BAKER, R. W. Ion Exchange Membrane Processes Electrodialysis. In: \_\_\_\_\_ Membrane Technology and Applications. 2. ed. California: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Cap. 10, p. 393-423.
- BANASIAK, L. J.; KRUTTSCHNITT, T. W.; SCHÄFER, A. I. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration. **Desalination**, v. 205, p. 38-46, 2007.
- BANASIAK, L. J.; SCHÄFER, A. I. Removal of boron, fluoride and nitrate by electrodialysis in the presence of organic matter. **Journal of Membrane Science**, v. 334, p. 101-109, 2009.
- BENEFIELD, L. D.; JUDKINS JR, J. F.; WEAND, B. L. Process Chemistry for water and wastewater treatment. [S.l.]: Prentice-Hall, 1982.
- BORGES, F. J. Integração dos processos de eletrodiálise e de degradação fotoquímica para o tratamento de efluentes salinos contendo fenol. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 139. 2009.
- BUZZI, D. C. Aplicação da eletrodiálise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico. Tese (Doutorado em Engenharia) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, p. 137. 2012.

CHANG, M. F.; LIU, J. C. Precipitation removal of fluoride from semiconductor wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 133, p. 419-425, 2007.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. **Introduction to Environmental Engineering**. 3. ed. [S.l.]: WCB McGraw-Hill, v. 1, 1998.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

DEMIRCIOğLU, M.; KABAY, N. Cost comparison and efficiency modeling in the electrodialysis of brine. **Desalination**, v. 136, p. 317-323, 2001.

DROUICHE, N. et al. Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride — sludge characteristics — operating cost. **Desalination**, v. 223, p. 134-142, 2008.

ERGUN, E. et al. Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters. **Separation and Purification Technology**, v. 64, p. 147-153, 2008.

FARRELL, S.; HESKETH, R. P.; SLATER, C. S. Exploring the potential of electrodialysis. **Membranes in ChE Education**, 2003. Disponível em: <a href="https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjG4PGQt7XPAhWGQ5AKHQ-">https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwjG4PGQt7XPAhWGQ5AKHQ-</a>

vCUcQFggjMAA&url=http%3A%2F%2Fufdcimages.uflib.ufl.edu%2FAA%2F00%2F00%2F03%2F83%2F00001%2FPages52-

59v37n1.pdf&usg=AFQjCNGzIvbxNQNOtSTcros2uPX>. Acesso em: 23 set. 2016.

FIRJAN. Publicações Sistema FIRJAN - Pesquisas e estudos socioeconômicos - Quanto custa a energia elétrica para a pequena e média indústria no Brasil? **Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro**, 2016. Disponível em: <a href="http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8A559C8BA001563303D3744A1B&inline=1">http://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileJdownload.jsp?fileJdownload.jsp?fileJdownload.jsp?fileJdownload.jsp?fileJdownload.jsp?fileJdown

FRANSON, M. A. H. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 18. ed. [S.l.]: American Public Health Association, 1992.

GALUCHI, T. P. D. Montagem e caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 67. 2010.

GMAR, S. et al. Desalination and Defluoridation of Tap Water by Electrodialysis. **Environ. Process.**, v. 2, p. S209–S222, 2015.

GONG, W.-X. et al. Effect of aluminum fluoride complexation on fluoride removal by coagulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 395, p. 88-9, 2012.

GOUIDER, M.; FEKI, M.; SAYADI, S. Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H3PO4, HF and/or H2SiF6. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 962-968, 2009.

GOUIDER, M.; FEKI, M.; SAYADI, S. Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H3PO4, HF and/or H2SiF6. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 962-968, 2009.

GURTUBAY, L. et al. Viability study on two treatments for an industrial effluent containing sulphide and fluoride. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 91-96, 2010.

HENDRICKS, D. **Fundamentals of waster treatment unit processes:** physical, chemical, and biological. [S.l.]: CRC Press, 2011.

HICHOUR, M. et al. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. **Separation and Purification Technology**, v. 18, p. 1-11, 2000.

HU, C. Y.; LO, S. L.; KUAN, W. H. Effects of the molar ratio of hydroxide and fluoride to Al(III) on fluoride removal by coagulation and electrocoagulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 472-476, 2005.

HUANG, C. J.; LIU, J. C. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. **Wat. Res.**, v. 33, n° 16, p. 3403-3412, 1999.

JADHAV, S. V. et al. Treatment of fluoride concentrates from membrane unit using salt solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 31-36, 2014.

KABAY, N. et al. Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: effect of process parameters and other ionic species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 107–113, 2008.

KORNGOLD, E. et al. Fouling of anionselective membranes in electrodialysis. **Desalination**, v. 8, p. 195-220, 1970.

KURITA. Kurita Handbook of Water Treatment. 2. ed. [S.l.]: Kurita, 1999.

LAHNID, S. et al. Economic evaluation of fluoride removal by electrodialysis. **Desalination**, v. 230, p. 213-219, 2008.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 2. ed. Campinas: Editora Átomo, 2008.

LIDE, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton: CRC Press, 2005.

LINDSTRAND, V.; SUNDSTRÖM, G.; JÖNSSON, A.-S. Fouling of electrodialysis membranes by organic substances. **Desalination**, v. 128, p. 91-102, 2000.

LIU, C.-C.; LIU, J. C. Coupled precipitation-ultrafiltration for treatment of high fluoride-content wastewater. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 259-263, 2016.

LOGANATHAN, P. et al. Defluoridation of drinking water using adsorption processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248-249, p. 1-19, 2013.

LU, N. C.; LIU, J. C. Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation–microfiltration process. **Separation and Purification Technology**, v. 74, p. 329-335, 2010.

MAJEWSKA-NOWAK, K.; GRZEGORZEK, M.; ABSCH-KORBUTOWICZ, M. Removal of fluoride ions by batch electrodialysis. **Environment Protection Engineering**, v. 41, p. 67-81, 2015.

MCDONOUGH, J. L.; O'SHAUGHNESSY, J. C. An investigation of fluoride removal from semiconductor wastewater using water softening sludge. **Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference**, p. 843-851, 1984.

MEENAKSHI; MAHESHWARI, R. C. Fluoride in drinking water and its removal. **Journal of Hazardous Materials B137**, p. 456-463, 2006.

MELNIKOV, S. et al. Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 179-191, 2016.

METCALF & EDDY, I. et al. **Wastewater Engineering:** Treatment and Reuse. 4. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2003.

MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171, p. 85-93, 2004.

MORSE, G. K. et al. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. **The Science of the Total Environment**, v. 212, p. 69-81, 1998.

NěMEčEK, M. et al. **Electrodialysis**. Disponível em: <a href="https://vscht.cz/kat/download/laboratory\_em\_8\_electrodialysis.pdf">https://vscht.cz/kat/download/laboratory\_em\_8\_electrodialysis.pdf</a>>. Acesso em: 22 abr. 2016.

NOBLE, R. D.; TERRY, P. A. **Principles of Chemical Separations with Environmental Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

NT-202.R-10 - CRITÉRIOS E PADRÕES PARA LANÇAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS. **Instituto Estadual do Ambiente - INEA**. Disponível em: <a href="http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/documents/document/zwew/mde0/~edisp/inea00">http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/docum

- PARK, J.-S. et al. Fouling mitigation of anion exchange membrane by zeta potential control. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, p. 293-300, 2003.
- PARTHASARATHY, N.; BUFFLE, J.; HAERDI, W. Combined use of calcium salts and polymeric aluminium hydroxide for defluoridation of waste waters. **Wat. Res.**, v. 20, n° 4, p. 443-448, 1986.
- PAVANELLI, G. Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. Dissertação (Mestrado em Hidraúlica e Saneamento) Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 216. 2001.
- PIERONI, M. F. Avaliação da viabilidade de implantação de unidades de reúso em estações de tratamento de esgoto: Estudo de caso para a zona oeste do Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) -Escola Politécnica & Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2016.
- RABOSKY, J. G.; MILLER, J. P. Fluoride removal by lime precipitation and alum and polyelectrolyte coagulation. **Purdue University Libraries:** e-Archive, 1974. Disponível em: <a href="http://earchives.lib.purdue.edu/cdm/ref/collection/engext/id/25272">http://earchives.lib.purdue.edu/cdm/ref/collection/engext/id/25272</a>. Acesso em: 21 set. 2016.
- RESOLUÇÕES do CONAMA: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Brasília: Ministério do Meio Ambiente MMA, 2012.
- SAHLI, M. A. M. et al. Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis. **Desalination**, v. 212, p. 37-45, 2007.
- SAKHARE, N. et al. Defluoridation of water using calcium aluminate material. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 406-414, 2012.
- SCHREIER, J. et al. Tratamento físico-químico de águas residuárias provenientes da foscação de vidro, visando o reuso. **21**° **Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, João Pessoa/PB, 2001.
- SHAFFER, L. H.; MINTZ, M.. S. Electrodialysis. In: SPIEGLER, K. S. **Principles of desalination**. BERKELEY: Academic Press, 1966. Cap. 6, p. 199-289.
- SHEN, J.; SCHÄFER, A. Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: a review. **Chemosphere**, v. 117, p. 679-691, 2014.
- SKM. Treatment of aqueous effluents for fluoride removal. **TETRA Chemicals**, 2001. Disponível em: <a href="http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp?File\_Content\_ID=1028>">http://www.tetrachemicalseurope.com/getFile.asp.</a>
- SOLANGI, I. B.; MEMON, S.; BHANGER, M. I. Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 815-819, 2009.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related processes. In: DRIOLI, E.; HABERT, C. **Proceedings of the CEE - Brazil, Workshop on membrane separation processes**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1992. p. 334-437.

STRATHMANN, H. Electrodialysis and related processes. In: NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane Separations Technology. Principles and Applications**. Enschede: Elsevier Science B.V., 1995. Cap. 6, p. 213-281.

STRATHMANN, H. **Electrodialysis**, 2000a. Disponível em: <a href="https://murdercube.com/files/Chemistry/Crystalization">https://murdercube.com/files/Chemistry/Crystalization</a>,% 20Purification,% 20Separation/Enc yclopedia% 20of% 20Separation% 20Science/Level% 20II% 20-

%20Methods%20and%20Instrumentation/MEMBRANCE%20SEPARATIONS/Electrodialys is.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2016.

STRATHMANN, H. Introduction to membrane science technology, 2000b. Disponível em: <a href="http://cribme.com/cu/data/Chemical%20Engineering/Membrane%20Science%20&%20Technology/wholedocument1.pdf">http://cribme.com/cu/data/Chemical%20Engineering/Membrane%20Science%20&%20Technology/wholedocument1.pdf</a>>. Acesso em: 04 set. 16.

STRATHMANN, H. Membrane Science and Technology Series - Ion-Exchange Membrane Separation Processes. [S.l.]: Elsevier, v. 9, 2004.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. **Desalination**, v. 264, p. 268–288, 2010.

STREIT, K. F. Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodiálise. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 182. 2011.

TAHAIKT, M. et al. Defluoridation of Moroccan groundwater by electrodialysis: continuous operation. **Desalination**, v. 189, p. 215-220, 2006.

TOKALIOGLU, S.; KARTAL, S.; SAHIN, U. Determination of fluoride in various samples and some infusions using a fluoride selective electrode. **Turk J Chem**, v. 28, p. 203-211, 2004.

TOYODA, A.; TAIRA, T. A high level treatment of fluorine wastewater to reduce sludge. **International Symposium on Semiconductor Manufacturing**, p. 201-204, 1995.

TOYODA, A.; TAIRA, T. A New Method for Treating Fluorine Wastewater to Reduce Sludge and Running Costs. **IEE Transactions On Semiconductor Manufacturing**, v. 13, n° 3, Ago. 2000.

UN, U. T.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Fluoride removal from water and wastewater with a bach cylindrical electrode using electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 110-115, 2013.

URS. Detailed report - Economic and technical assessment of desalination technologies in Australia: with particular reference to national action plan priority region. **Australian Government - Department of the Environment and Energy**, 2002. Disponível em: <a href="https://www.environment.gov.au/system/files/resources/dc0dedcc-0511-4c3d-9686-158ed1bb081c/files/desalination-full-report.pdf">https://www.environment.gov.au/system/files/resources/dc0dedcc-0511-4c3d-9686-158ed1bb081c/files/desalination-full-report.pdf</a>>. Acesso em: 03 set. 2016.

VAN DEN BROECK, K. et al. Sustainable treatment of HF wastewaters from semiconductor industry with a fluidized bed reactor. **IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING**, v. 16, n° 3, 2003.

WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. **Physicochemical Treatment Processes** (**Handbook of Environmental Engineering**). New Jersey: Humana Press, v. 3, 2005.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 4. ed. [S.l.]: World Health Organization, 2011.

YANG, M. et al. Precipitative removal of fluoride from electronics wastewater. **JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**, v. 127(10), p. 902-907, 2001.

YOUNOS, T. The Economics of Desalination. **Journal of Contemporary Water Research & Education**, n. 132, p. 39-45, 2005.

ZENI, M. et al. Study on fluoride reduction in artesian well—water from electrodialysis process. **Desalination**, v. 185, p. 241-244, 2005.