

**REMOÇÃO DE FLUORETO DE ÁGUA POR ELETRODIÁLISE**

Walter de Oliveira<sup>1</sup>; Lorena Zapata de Oliveira<sup>2</sup>; Carla Denize Venzke<sup>3</sup>; Alexandre Giacobbo<sup>4</sup>; Luciana Ely Bacher<sup>5</sup>; e Marco Antônio Siqueira Rodrigues<sup>6</sup>

---

<sup>1</sup> Hidrodex | Engenharia e Perfuração de Poços Artesianos, Garça, 0800 77 22 927 walter@hidrodex.com.br

<sup>2</sup> Hidrodex | Engenharia e Perfuração de Poços Artesianos, Garça, 0800 77 22 927 lorena@hidrodex.com.br

<sup>3</sup> Universidade Feevale, Vila Nova, Novo Hamburgo, 515868800, carladenize@gmail.com

<sup>4</sup> Universidade Feevale, Vila Nova, Novo Hamburgo, 515868800, alexandre\_giacobbo@yahoo.com.br

<sup>5</sup> Universidade Feevale, Vila Nova, Novo Hamburgo, 515868800, luciana\_bacher@yahoo.com.br

<sup>6</sup> Universidade Feevale, Vila Nova, Novo Hamburgo, 515868800, marcoantonio.marco@gmail.com

**Resumo –**

No Brasil, em algumas regiões, a concentração de flúor nas águas subterrâneas está acima do limite estabelecido pela legislação tornando-as impróprias para o consumo humano. Desta forma, a Eletrodiálise reversa surge como técnica promissora para remover este contaminante e produzir uma água com boa qualidade. Assim, o objetivo do presente estudo foi avaliar a aplicação da tecnologia de EDR na remoção de íons fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, sódio e cálcio, a partir de uma solução. Os ensaios foram realizados com uma solução de 50 mg.L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio e 8 mg L<sup>-1</sup> de fluoreto de sódio, em equipamentos piloto de eletrodiálise reversa. O teor de fluoreto restante na água tratada pelo sistema de EDR foi de 1,21 mg.L<sup>-1</sup>. Estes resultados enfatizam que a eletrodiálise reversa aparece como tecnologia capaz de remover íons fluoreto de águas contaminadas.

**Palavras-Chave** – eletrodiálise reversa, Fluoreto, água potável.

**Abstract**

In Brazil, the fluoride concentration in water is the upper standard regulations, making them unfit for human consumption. In this way, the Reverse Electrodialysis (EDR) appears as a promising technique to remove these contaminants and produce a good quality water. Thus, the aim of the present study was to evaluate the application of EDR technology in removing fluoride, chloride, nitrate, sulfate, sodium, and calcium from a solution. Assays were performed with a solution of the 8 mgL<sup>-1</sup> of sodium fluoride, in EDR equipment. The remaining fluoride content in the water treated by EDR was 1.21 mgL<sup>-1</sup>. These results emphasize that reverse electrodialysis appear as technology capable of removing fluoride ions from contaminated water.

Keywords: Reverse Electrodialysis, Fluoride Removal, Potable water.

## 1- Introdução

O Brasil tem uma posição mundial privilegiada em relação à disponibilidade de água. A vazão média anual dos rios brasileiros é de 180.000 m<sup>3</sup>/s. Isso corresponde a 12% da disponibilidade mundial. Em termos de vazão per capita, 33.000 m<sup>3</sup>/hab/ano estão disponíveis. Entretanto existe uma grande variação em função de diferentes regiões brasileiras e de períodos de maior ou menor vazão nos rios. Existem grandes contrastes entre as regiões em termos de área, demografia, balanços hídricos, usos de água em quantidade e tipo e poluição hídrica.

As águas subterrâneas de alguns Estados das Regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul apresentam concentrações de flúor acima do estabelecido pela legislação (1,5 mg.L<sup>-1</sup>). Na Região Sul do país as concentrações de fluoreto atingem 3,1 mg.L<sup>-1</sup>, tornando-as impróprias para o consumo humano (Amini et al., 2008). A ingestão de flúor em doses elevadas, ou seja, em mais de 1,5 mg.L<sup>-1</sup>, pode causar efeitos nocivos ao organismo, tais como a fluorose dentária, que se manifesta por dentes manchados, e a fluorose esquelética, que em casos mais brandos pode causar o enfraquecimento da estrutura óssea, e, em situações mais graves, desencadear complicações neurológicas (Edmunds, 2005; Fawell, 2006). Diante do exposto, o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover altas concentrações de flúor de águas subterrâneas é de suma importância, dentre elas, destacam-se os processos de separação por membranas (Bhatnagar, 2011). Os processos de separação com membranas aplicados ao tratamento de água proporcionam uma água tratada com alta qualidade. Estes processos, no entanto, apresentam propriedades e aplicabilidade bem diferentes e específicas. A tabela 1 apresenta algumas características destes processos.

Tabela 1: Características dos Processos de Separação com Membranas (Streit, K.F. et al. (2009))

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	RETIDO	PERMEADO
Microfiltração	$\Delta P$ (0,5 a 2 bar)	Material em Suspensão, bactérias ( $M > 500000$ , $0,01\mu m$ )	Água e Sólidos Dissolvidos
Ultrafiltração	$\Delta P$ (1 a 7 bar)	Colóides, macromoléculas ( $M > 2000$ )	Água, sais e compostos de baixa massa molar
Nanofiltração	$\Delta P$ (5 a 25 bar)	Moléculas ( $300 < M < 2000$ )	Água, sais e compostos de baixa massa molar
Osmose reversa	$\Delta P$ (15 a 80 bar)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água, solvente

Diálise	$\Delta C$	Substâncias com $M > 5000$	Íons e orgânicos de baixa massa molar
Eletrodiálise	$\Delta E$	Água e compostos não iônicos	Íons

Observa-se na tabela 1 as diferentes formas de força motriz utilizada para cada processo, o que é usado muitas vezes para caracterizar o processo. Os processos cuja força motriz de separação é a pressão incluem microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Estes processos se caracterizam pela dimensão do tamanho de poro da membrana e apresentam como diferença básica a pressão empregada.

A Eletrodiálise é um processo de separação por membranas no qual íons são transportados através de membranas íon seletivas de uma solução para outra por influência de um campo elétrico. Este transporte faz com que duas novas soluções se formem: uma mais diluída e outra mais concentrada que a original (Trindade, 2015). O primeiro uso da eletrodiálise foi para produção de água potável a partir de água do mar. Com o desenvolvimento das membranas íon seletivas surgiram novas aplicações em várias áreas tais como: indústrias farmacêuticas e bioquímicas para separações de proteínas, aminoácidos, dissociação de álcoois; recuperação de sais, ácidos e bases; indústrias de alimentos para desmineralizar ou desacidificar sucos de frutas, vinhos, leite e soro de queijos. Mais recentemente vem se aplicando a eletrodiálise no tratamento de efluentes que contém vários metais (Trindade, 2015).

Na eletrodiálise as membranas íon-seletivas são dispostas alternadamente em uma montagem tipo filtro-prensa, de maneira a formar canais entre as membranas por onde circula a solução a ser tratada (Trindade, 2015). No interior destes canais são colocados espaçadores, os quais têm a função de provocar um fluxo turbulento. Os eletrodos são posicionados nas extremidades da célula e estão em contato com uma solução de enxágüe. A esta montagem denomina-se *stack*. Quando um campo elétrico é aplicado nos eletrodos, o ânodo fica com carga positiva e o cátodo fica com carga negativa. O campo elétrico aplicado origina a migração dos íons positivos (cátions) para o cátodo e dos íons negativos (ânions) para o ânodo. Durante o processo de migração os ânions passam pela membrana aniônica, mas são barrados pela membrana catiônica, comportamento semelhante acontece com os cátions. Este fenômeno origina a formação de um compartimento mais concentrado e outro mais diluído. A figura 1 apresenta um esquema de uma célula de eletrodiálise e a figura 2 apresenta um esquema do princípio de dessalinização por eletrodiálise.

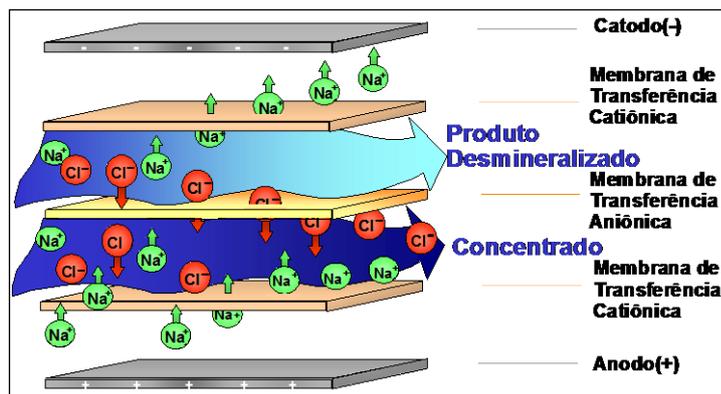


Figura 1: Célula de eletrodialise (GE, 2010)

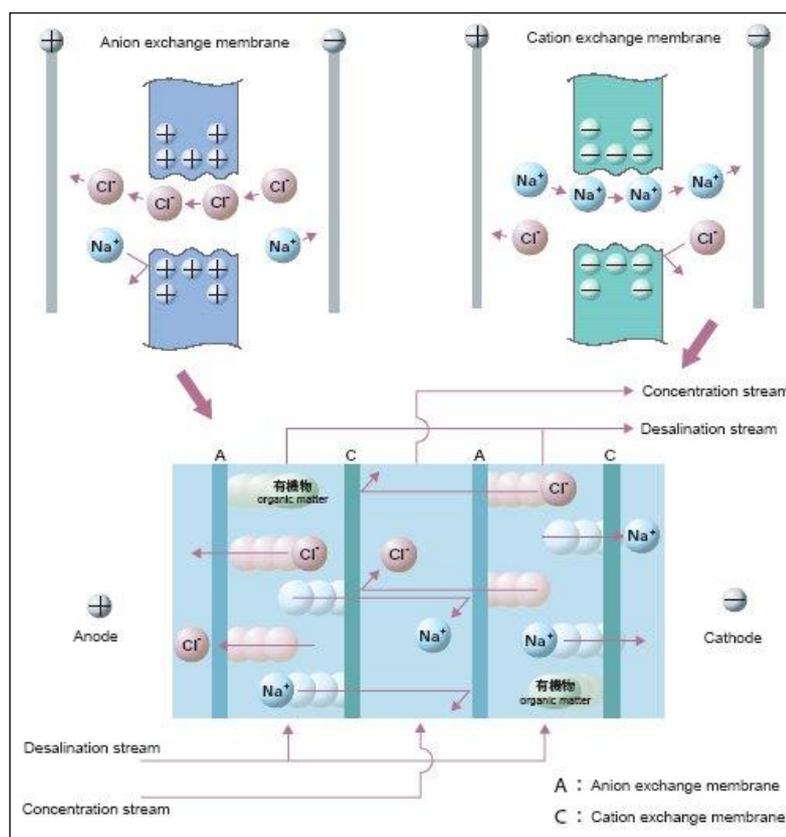


Figura 2: Princípio do Processo de Dessalinização por Eletrodialise (ASTOM, 2010)

Na teoria, um Faraday passando através de um par de membranas é capaz de transportar um equivalente grama de eletrólito de um compartimento diluído para um concentrado. Assim sendo, a inserção de  $n$  pares de membranas irá aumentar o rendimento do processo  $n$  vezes. Do ponto de vista elétrico, tal sistema assemelha-se a um conjunto de resistores em série. A resistência elétrica total resultante compreende as contribuições dos eletrodos, das membranas e das soluções que fluem entre elas. A limitação quanto ao número máximo de pares de membranas possíveis de serem

montados em um *stack* está relacionada com o aumento da resistência elétrica total entre os dois eletrodos. Um importante progresso no controle da impregnação das membranas foi conseguido com a mudança no modo de operação chamado como eletrodialise reversa. A EDR possui o mesmo princípio de ED, apenas a polaridade dos eletrodos é invertida com o objetivo de limpar as membranas, como apresentado na figura 3 (ASTOM, 2010).

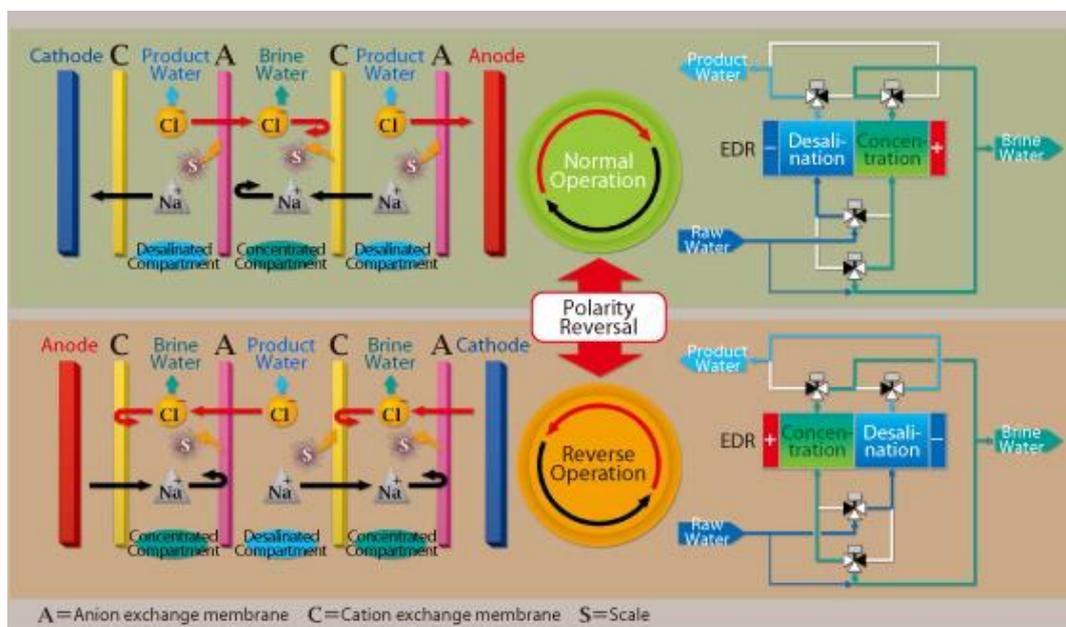


Figura 3: Princípio da Eletrodialise Reversa (ASTOM, 2010)

O sistema de eletrodialise reversa objetiva a produção contínua de água desmineralizada sem a adição constante de produtos químicos durante a operação normal, utilizando polaridade elétrica reversa para controlar continuamente deposições e incrustações. Nesses sistemas a polaridade dos eletrodos é invertida de 3 a 4 vezes a cada hora, mudando o sentido do movimento dos íons dentro do módulo de membranas, e assim controlando a formação de filmes e incrustações. Em um sistema típico a reversibilidade ocorre a cada tempo determinado e é feita automaticamente. Por causa da reversibilidade, nenhum fluxo de compartimento no módulo é exposto a soluções de alta concentração por um período maior que 20 a 30 minutos. Qualquer precipitação inicial de sal é rapidamente dissolvida e carregada quando o ciclo é invertido. Com a reversão a solução que ocupava o compartimento concentrado se tornará a solução diluída. Válvulas automáticas revertem os fluxos de entrada e saída. A alimentação começa a passar pelo novo compartimento diluído e o concentrado remanescente no stack deve ser dessalinizado. Isso gera um curto período de tempo em que a salinidade da solução diluída (produto) é maior do que o nível especificado, sendo está descartada durante 1 a 2 minutos (tempo necessário ao enquadramento da qualidade da água). O

reciclo de parte do concentrado para a alimentação permite o aumento da recuperação e esta fração é limitada pela solubilidade dos sais.

A presente pesquisa buscou avaliar a aplicação da tecnologia de eletrodialise na remoção de fluoreto de uma solução sintética que simula uma água subterrânea com elevadas concentrações desse íon.

## 2-Materiais e métodos

### Solução

Uma solução sintética contendo  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de sulfato de sódio e  $8 \text{ mg.L}^{-1}$  de fluoreto de sódio foi preparada em um reservatório de  $10 \text{ m}^3$ , com a finalidade de simular uma água subterrânea com altas concentrações de sulfato e fluoreto. Posteriormente, essa solução foi submetida ao tratamento pelo processo de eletrodialise reversa.

### Experimentos de eletrodialise

Para a realização dos experimentos foi utilizado um sistema piloto de eletrodialise reversa, modelo EDR 2,0 – 300 1E 1s 2e, *Hidrolex*. O *stack* foi composto por 75 membranas aniônicas, *MA 40 Hidrolex*, e 75 membranas catiônicas, *MC 40 Hidrolex*, além de 150 espaçadores de polipropileno e dois eletrodos de titânio/platinizado. Os ensaios foram realizados com recirculação total, aplicando uma densidade de corrente elétrica de  $0,24 \text{ mA.cm}^{-2}$ , pressão da entrada da alimentação de 2 psi, vazão de produto de  $150 \text{ L.h}^{-1}$  e vazão de rejeito de  $50 \text{ L.h}^{-1}$ . O tempo de ensaio foi de 180 minutos, tendo por meta a avaliação da eficiência do sistema para a remoção do flúor. A figura 4 apresenta o equipamento de eletrodialise empregado nos ensaios.



Figura 4: Equipamento de eletrodialise da *Hidrolex*. Laboratório Aquário- Feevale.

## Resultados

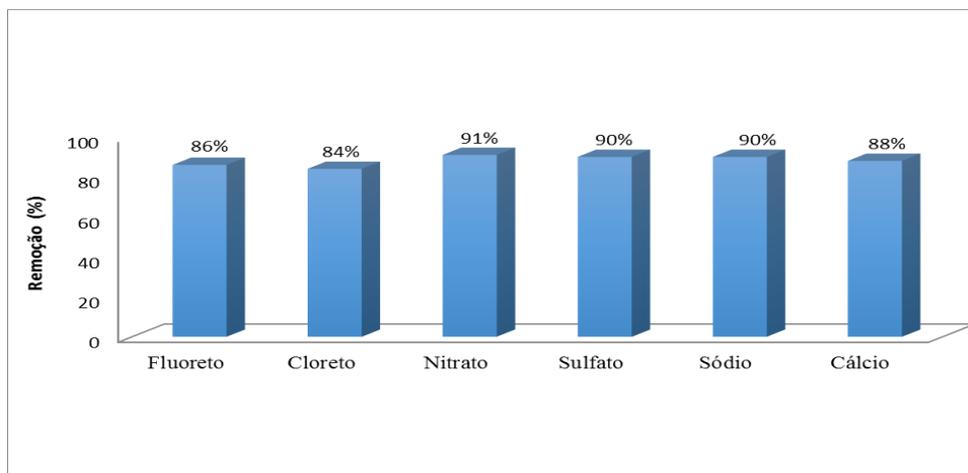
A Tabela 2 mostra a caracterização da solução utilizada e os limites estabelecidos pela Portaria n. 2914/2011 do Ministério da Saúde, que dispõe sobre a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Tabela 2: Caracterização da solução utilizada, antes e após o tratamento por EDR, e os limites estabelecidos pela legislação.

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Concentração Inicial</b>	<b>Concentração Após tratamento por EDR</b>	<b>Limite pela Portaria n. 2914/2011</b>
Fluoreto	mg.L <sup>-1</sup>	8,95	1,21	1,5
Cloreto	mg.L <sup>-1</sup>	4,35	0,67	250
Nitrato	mg.L <sup>-1</sup>	7,02	0,60	10
Sulfato	mg.L <sup>-1</sup>	130,08	12,16	250
Sódio	mg.L <sup>-1</sup>	81,43	7,38	200
Cálcio	mg.L <sup>-1</sup>	11,68	1,37	-

De acordo com a tabela 2, nota-se que o fluoreto está muito acima do limite estabelecido na legislação na solução inicial. Assim, fica claramente evidenciado a necessidade de tratar a água para torná-la própria para consumo. Importante salientar, que os demais íons presentes são oriundos da água subterrânea empregada no preparo da solução. Entretanto após o tratamento por eletrodialise reversa observa-se a remoção dos compostos iônicos. A concentração final de fluoreto está dentro do limite estipulado por lei. Este resultado indica que a eletrodialise é capaz de remover os íons fluoreto da água e deixar a concentração deste íons dentro dos limites estipulados por lei. A figura 5 apresenta a extração percentuais dos íons investigados. Observa-se uma alta remoção para todos os íons Investigados. Esta é uma característica da eletrodialise que remover todas as espécies iônicas da solução.

Figura 5: Remoção de fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, sódio e cálcio através do tratamento com EDR com tempo de ensaio: 180 min.



Os resultados indicaram um ótimo desempenho da ED, obtendo elevadas remoções das espécies iônicas presentes na solução, com valores superiores a 84% para todos os íons avaliados. De acordo com a proposta desta pesquisa, que foi analisar a remoção de fluoreto, fica evidenciado que EDR é indicada para remover este íon de águas com concentrações elevadas, uma vez que o índice desta substância reduziu para  $1,21 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ademais, deve-se ter em conta que tal redução é relativamente considerável, à medida que Ministério da Saúde, para o padrão de potabilidade da água), determina que o limite máximo de flúor não deve ultrapassar  $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### Considerações finais

Ressalta-se que a eletrodialise reversa figura como tecnologia capaz de remover contaminantes inorgânicos da água, uma vez que o processo foi capaz de remover satisfatoriamente os contaminantes avaliados, ou seja, a EDR conseguiu reduzir o teor de flúor para valores que atendam à legislação em vigência.

## Referências

- Amini, M.; Mueller, K.; Abbaspour, K.C., Rosenberg, T.; Afyuni Moller.; Sarr, M.; Johnson, C.A. (2008): *Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters*. Environ. Sci. Technol. v. 42, pp. 3662-3668.
- Edmunds, W.M.; Smedley, P. (2005): *Fluoride in natural waters. Essentials of medical geology: impacts of the natural environment on public health*. In: Selinus, O, Alloway, B, Centeno, J.A. (Eds.). Academic Press, US, pp. 301–329.
- Fawell, J.; Bailey, K.; Chilyon, J.; Dahi, E.; Fewtrell, L.; Magara, Y. (2006): *Fluoride in drinking water*. London World Health Organization.
- Bhatnagar, A.; Kumar, E.; Sillanpää, M. (2011): *Fluoride removal from water by adsorption - a review*. Chem. Eng. J. v. 171 pp. 811–840.
- Streit, K.F. *et al.* (2009): *Ultrafiltration/nanofiltration for the tertiary treatment of leather industry effluents*. Environmental Science & Technology, v. 43, pp. 9130-9135.
- Trindade, C. M. ; Giacobbo,A. ; Ferreira, V. ; Rodrigues, Marco Antonio Siqueira ; Bernardes, A. M.; Membrane Separation Processes applied to the treatment of effluents from Nanoceramic Coating Operations. Desalination and Water Treatment, v. 55, p. 28-38, 2015.
- ASTOM Corporation. <http://www.astom-corp.jp/en/index.html>. Acesso em 10/04/2016.
- GE Energy: GE Helps Catalonia Region Make the Most of Scarce Water Supplies, [http://www.gepower.com/about/press/en/2009\\_press/051909.htm](http://www.gepower.com/about/press/en/2009_press/051909.htm), acessado em 10/10/2010.
- STRATHMANN, H., Electrodialysis State of the Art, Membr. Proc. Indo-EC Workshop, Oxford & IBH, New Delhi, p.25-69, 1991.