MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR)

PROCESSO HÍBRIDO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE FLUORETO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Caio Cezar Neves Kunrath
Mestre em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais

Porto Alegre
2026
Caio Cezar Neves Kunrath

PROCESSO HÍBRIDO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE FLUORETO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de Concentração: Ciência e Tecnologias dos Materiais

Orientadora: Prof. Dra. Andrea Moura Bernardes

Coorientadora: Prof. Dra. Tatiane Benvenuti

Porto Alegre

2026

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitora: Marcia Barbosa

Vice-Reitor: Pedro Costa

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Afonso Reguly

Vice-Diretor: Ricardo Augusto Cassel

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Coordenador: Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Vice Coordenadora: Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Kunrath, Caio Cezar Neves,
PROCESSO HÍBRIDO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA RECUPERAÇÃO DE FLUORETO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS/Caio Cezar Neves Kunrath. _ 2026. f. : il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação, Porto Alegre, BR-RS, 2026.

Orientadora: Profª. .Drª. Andréa Moura Bernardes; Coorientador: Dra. Tatiane Benvenuti.

1. Eletrodiálise. 2. Desfluoretação. I. Destilação por membrana. II. Título. CDU XXX.XX

Sumário

1.INTRODUÇÃO.....15

2.OBJETIVO.....18

2.1. Objetivo geral 18

2.2. Objetivos específicos 18

3.REVISÃO DE LITERATURA 19

3.1. O flúor, demanda e aplicações 19

3.2. A problemática do flúor..... 20

3.3. Efeitos do consumo de águas subterrâneas contaminadas com flúor na saúde ... 23

3.4. Técnicas convencionais de remoção de flúor e processos de separação por membranas 25

3.5. Eletrodiálise (ED) 30

3.5.1. Determinação da densidade de corrente limite 32

3.5.2. Parâmetros Operacionais da Eletrodiálise: Eficiência do Processo, Consumo Energético e Mecanismos de Incrustação..... 34

3.5.3 Eletrodiálise reversa..... 39

3.6. Cronopotenciométria..... 41

3.7. Destilação por membrana 47

3.7.1 Características e vantagens da destilação por membranas..... 48

3.7.2 Configurações da DM 49

3.7.3 Módulo de Destilação por Membranas 53

3.7.4 Membranas para o Processo de DM..... 53

3.7.5 Transferência de Calor e Massa 55

3.7.6 Destilação por membranas para remoção de flúor 57

3.8 Processos Híbridos para Purificação de Soluções: Eletrodiálise e Destilação por Membranas..... 61

4.MATERIAIS E MÉTODOS.....62

4.1 Reagentes e soluções de trabalho..... 63

4.2. Membranas íon-seletivas 65

4.3. Diagramas de especiação química HydraMedusa® 66

4.4. Célula eletroquímica e soluções utilizadas no estudo cronopotenciométrico..... 67
4.5. Sistema de eletrodiálise de bancada..... 68
4.6 Eletrodiálise Reversa (EDR)..... 72
4.7 Processo de Destilação por Membranas por Contato Direto 73
4.8 Técnicas analíticas e de caracterização..... 75
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO 76
5.1. Características da água de poço e preparo das soluções de trabalho (SSR) 76
5.2. Diagramas de HydraMedusa..... 78
5.3 Cronopotenciometria 82
5.4. Curva de polarização da membrana construída em ensaios em bancada. 89
5.5. Ensaio de eletrodiálise em bancada 92
5.6. Ensaios de concentração 103
5.7 Ensaios em Planta Piloto de EDR..... 115
5.8 Ensaios de Destilação por Membranas de Contato Direto 121
5.9 Recuperação Global de Água no Sistema Integrado EDR-DCMD 124
6. CONCLUSÕES.....127
7.SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS.....130
8.REFERÊNCIAS 131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Probabilidade prevista de concentração de flúor nas águas subterrâneas, excedendo a diretriz da OMS para água potável de 1,5 mg.L^{-1}. 21
Figura 2- Análise de tendências de pesquisa mostrando interesse crescente na aplicação de tecnologia de membrana para desfluoretação. 29
Figura 3- Curva corrente-potencial típica obtida para uma membrana de troca iônica mostrando a região ôhmica, a região do platô e a região de corrente superior a limite. 34
Figura 4- Diagrama experimental usada para realizar ensaios de cronopotenciometria. (1) eletrodos de grafite; (2) capilares de Luggin de vidro; (3) eletrodos de referência de (Ag/AgCl); MC e MA - membranas catiônicas e aniônicas; e um multivoltímetro em mV. 42
Figura 5- Relação entre o sinal de entrada da corrente aplicada (a), os perfis de concentração de contra-íons próximos à superfície da membrana (b) e a resposta em Um da membrana em função do tempo (c). 44
Figura 6- Representação esquemática das diferentes regiões que aparecem nas curvas cronopotenciométricas registradas nas correntes superiores à limite. 45
Figura 7- Esquema do funcionamento da destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD). 51
Figura 8- Módulo de membrana de folha plana, membranas e espaçadores são empilhados entre duas placas nas extremidades. 53
Figura 9-Transferência de massa e calor através da membrana, Tsa=temperatura da solução de alimentação; Tma=temperatura na superfície da membrana de alimentação; Tmp=temperatura na superfície do permeado da membrana; Csa = concentração da solução de alimentação;..... 56
Figura 10- Etapas para o desenvolvimento do projeto. 63
Figura 11- Localização do município de Santana (Ba), região de estudo. 64
Figura 12- Membranas íon-seletivas catiônica HDX100 e aniônica HDX200. 65
Figura 13- Montagem experimental utilizada para os ensaios cronopotenciométricos.. 68
Figura 14- Representação esquemática da célula de eletrodiálise. ① fios de platina. ② eletrodos de (Ti/Ti0,7Ru0,3O2) ③ membrana catiônica (HDX100). ④ membrana aniônica (HDX200) (a). Sistema experimental de eletrodiálise. (b) Desenho técnico da célula de acrílico. 70

Figura 15- Planta piloto de EDR (Hydrodex®) com 150 pares de membranas íon-seletivas. 73
Figura 16- Componentes do sistema experimental: (a) painel de controle para monitoramento de temperatura, vazão e pressão; (b) reservatórios de alimentação (60 °C) e água fria de condensação (20 °C); (c) módulo de membrana durante operação; (d) módulo aberto com a membrana M4 de polietileno (PE)..... 74
Figura 17- Diagrama de especiação química para as soluções de 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto. 79
Figura 18- Diagrama de especiação química para as soluções de 15 mg.L^{-1} de fluoreto. 79
Figura 19- Diagrama de especiação química para a solução sintética real. 80
Figura 20- Representação esquemática dos mecanismos de incrustação em membranas de eletrodiálise e dos efeitos da operação em regime de sobrecorrente (I > Ilim): polarização de concentração e dissociação da água. 81
Figura 21- Cronopotenciograma obtida para solução de fluoreto 7,5 mg.L^{-1}. 83
Figura 22- Cálculo do tempo de transição do cronopotenciograma por meio do cálculo da derivada de Um com o tempo para o cronopotenciograma de 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto... 83
Figura 23– Cronopotenciograma obtida para solução de fluoreto 15 mg.L^{-1}. 84
Figura 24- Cálculo do tempo de transição do cronopotenciograma por meio do cálculo da derivada de Um com o tempo para o cronopotenciograma de 15 mg.L^{-1} de fluoreto.... 84
Figura 25- Cronopotenciograma obtida para solução sintética real. 85
Figura 26- Cálculo do tempo de transição do cronopotenciograma por meio do cálculo da derivada de Um com o tempo para o cronopotenciograma para solução sintética real.. 85
Figura 27- Curva de polarização para uma solução de 15 mg.L^{-1} de fluoreto em bancada. 90
Figura 28- Curva de polarização para uma solução de 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto em bancada. 90
Figura 29- Curva de polarização para solução sintética real em bancada. 91
Figura 30- Evolução da condutividade durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 15 mg.L^{-1} de fluoreto. 93
Figura 31- Evolução da condutividade durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto.94
Figura 32-Evolução da condutividade durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na Solução sintética Real..... 94

Figura 33- Evolução da concentração de fluoreto durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 15 mg.L^{-1} de fluoreto. 95
Figura 34- Evolução da concentração de fluoreto durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto. 95
Figura 35- Evolução da concentração de fluoreto durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na solução sintética real. 96
Figura 36- Evolução do pH dos reservatórios diluído e concentrado das soluções estudadas de 15 mg.L^{-1}, 7,5 mg.L^{-1} e SSR (A, B e C respectivamente) durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) em todas as soluções de trabalho. 97
Figura 37- Consumo energético durante o tratamento com 80% da corrente limite (A1) e acima da corrente limite (A2) na concentração 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto. 100
Figura 38- Consumo energético durante o tratamento com 80% da corrente limite (B1) e acima da corrente limite (B2) na concentração 15 mg.L^{-1} de fluoreto. 100
Figura 39-Consumo energético durante o tratamento com 80% da corrente limite (C1) e acima da corrente limite (C2) da solução real. 102
Figura 40-Comportamento da condutividade elétrica (a), concentração de fluoreto (b) e pH (c) das soluções diluídas e concentradas durante o ensaio de concentração da solução de 15 mg.L^{-1} de fluoreto. 104
Figura 41- Comportamento da condutividade elétrica (a), concentração de fluoreto (b) e pH (c) das soluções diluídas e concentradas durante o ensaio de concentração da solução de 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto. 105
Figura 42- Comportamento da condutividade elétrica (a), concentração de fluoreto (b), desmineralização (c) e pH das soluções diluídas e concentradas (d) e durante o ensaio de concentração da solução sintética real. 107
Figura 43- Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana HDX200 inicial 1000x. 111
Figura 44- Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana HDX200 final 1000x. 111
Figura 45-Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS) membrana virgem. 112

Figura 46- Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS) membrana aniônica pós ensaio. 112
Figura 47— (a) Depósito sólido esbranquiçado (scaling) sobre a face do concentrado da membrana aniônica ao final do ensaio com solução SSR, sendo removido mecanicamente com espátula; (b) Amostra do depósito sólido preparada em porta-amostras para análise por DRX. 114
Figura 48— Difratograma de Raios X (DRX) do material cristalino coletado da superfície da membrana aniônica após ensaio com solução SSR. Refinamento de Rietveld identificou Fluorita (CaF_2) com 57,6% e Calcita ($CaCO_3$) com 42,4%. Radiação Cu Kα. 115
Figura 49- Concentração de fluoreto no compartimento diluído versus corrente elétrica aplicada na EDR. 118
Figura 50- Monitoramento da condutividade durante 170 horas de operação da DCMD. 122
Figura 51- Fluxo de permeado na DCMD: média de 21,75 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ com declínio após 106 horas. 124
Figura 52- Fluxograma geral do sistema integrado EDR-DCMD com os volumes de saída em cada etapa e a indicação de possibilidades futuras de recuperação e valorização do fluoreto a partir do concentrado final. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Síntese de estudos sobre a rejeição de flúor por processos de destilação por membrana. 59
Tabela 2- Soluções de flúor que foram utilizadas. 64
Tabela 3- Características das membranas HDX100 e HDX200 utilizadas. 66
Tabela 4- Caracterização da água de área rural do município de Santana. 77
Tabela 5-Concentração dos íons da Solução Sintética Real (SSR). 78
Tabela 6- Valores de corrente e densidade de corrente para membranas aniônicas em bancada. 92
Tabela 7- Eficiência de remoção de fluoreto em diferentes correntes elétricas aplicadas na EDR. 118
Tabela 8- Composição iônica do concentrado final (47 L) proveniente da DCMD..... 126

RESUMO

A crescente escassez de recursos hídricos, intensificada pelas mudanças climáticas e pelo aumento da demanda, impõe a necessidade de explorar fontes de água não convencionais, como as águas subterrâneas. No entanto, essas fontes frequentemente apresentam contaminação natural, destacando-se a presença de fluoreto em concentrações superiores aos limites recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS), situação observada em importantes reservas nacionais, como o aquífero Bambuí, no município de Santana, estado da Bahia. O consumo prolongado de água com excesso de fluoreto pode acarretar sérios problemas de saúde pública, notadamente fluorose dentária e esquelética. Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e validar um sistema integrado e sustentável para o tratamento de águas contaminadas com fluoreto, visando à produção de água adequada ao consumo, à minimização da geração de rejeitos e à maximização da recuperação hídrica. Para alcançar esse objetivo, foi proposta uma abordagem híbrida baseada na combinação sequencial da Eletrodiálise Reversa (EDR) e da Destilação por Membranas com Contato Direto (DCMD). A EDR foi selecionada como tecnologia primária de desmineralização devido à sua seletividade e eficiência energética no tratamento de águas salobras. A DCMD foi empregada para o tratamento do concentrado gerado pela EDR, uma solução de elevada salinidade que representa um desafio para tecnologias convencionais, como a osmose reversa, possibilitando a recuperação adicional de água com elevada qualidade. A metodologia foi dividida em duas etapas principais. Primeiramente, em escala de bancada, foram realizados ensaios de eletrodiálise convencional para investigar os fenômenos de transporte iônico e o impacto de diferentes regimes de corrente — sublimitante e sobrelimitante — sobre o consumo energético e a eficiência de remoção, utilizando soluções sintéticas de fluoreto de sódio e uma solução multicomponente preparada para mimetizar a água do aquífero Bambuí. Essa etapa foi fundamental para a otimização dos parâmetros operacionais e para a compreensão dos mecanismos de incrustação (scaling). Na segunda etapa, em escala piloto, foi avaliado o desempenho do sistema integrado EDR-DCMD, operando em modo semicontínuo e utilizando um volume de 1.000 L de água sintética representativa do aquífero Bambuí, com o propósito de analisar a robustez e a eficiência do processo em condições próximas à aplicação real. Os resultados demonstraram a eficácia da

abordagem proposta. Na escala piloto, a EDR, operando na densidade de corrente ótima de 3,85 $mA.cm^{-2}$, alcançou uma taxa de remoção de fluoreto de 80,9%, reduzindo a concentração inicial de aproximadamente 7,5 $mg.L^{-1}$ para 1,43 $mg.L^{-1}$, valor inferior ao limite de 1,5 $mg.L^{-1}$ recomendado pela OMS, além de proporcionar uma recuperação de água de 90%. O concentrado gerado pela EDR foi posteriormente tratado pela DCMD, que operou de forma estável durante 106 horas e possibilitou a recuperação adicional de 53 L de água, com rejeição iônica superior a 99,6%, até o início do fenômeno de molhagem (wetting) da membrana. O balanço de massa global do sistema integrado EDR-DCMD revelou uma recuperação total de água de 95,3%, reduzindo o volume de rejeito final para apenas 4,7% do volume inicial. Esses resultados evidenciam o potencial da integração entre EDR e DCMD para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com fluoreto, com elevada recuperação hídrica, redução da geração de rejeitos e desempenho compatível com os princípios de sustentabilidade e de uso racional dos recursos hídricos.

ABSTRACT

The growing scarcity of water resources, intensified by climate change and increasing demand, makes it necessary to explore non-conventional water sources, such as groundwater. However, these sources often present natural contamination, particularly fluoride concentrations above the limits recommended by the World Health Organization (WHO), as observed in important national reserves such as the Bambuí Aquifer, located in the municipality of Santana, Bahia State, Brazil. Prolonged consumption of water with excessive fluoride concentrations can lead to serious public health problems, notably dental and skeletal fluorosis. In this context, the aim of this study was to develop and validate an integrated and sustainable system for treating fluoride-contaminated water, with the purpose of producing water suitable for human consumption, minimizing waste generation, and maximizing water recovery. To achieve this objective, a hybrid approach based on the sequential combination of Electrodialysis Reversal (EDR) and Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) was proposed. EDR was selected as the primary desalination technology because of its selectivity and energy efficiency in the treatment of brackish water. DCMD was employed to treat the concentrate generated by EDR, a high-salinity solution that poses a challenge to conventional technologies such as reverse osmosis, thereby enabling the additional recovery of high-quality water. The methodology was divided into two main stages. First, bench-scale conventional electrodialysis experiments were conducted to investigate ion transport phenomena and the effects of different current regimes—underlimiting and overlimiting—on energy consumption and removal efficiency, using synthetic sodium fluoride solutions and a multicomponent solution prepared to simulate water from the Bambuí Aquifer. This stage was essential for optimizing the operating parameters and understanding scaling mechanisms. In the second stage, the performance of the integrated EDR-DCMD system was evaluated at pilot scale. The system was operated in semi-continuous mode using 1,000 L of synthetic water representative of the Bambuí Aquifer to assess process robustness and efficiency under conditions close to practical application. The results demonstrated the effectiveness of the proposed approach. At pilot scale, EDR, operating at the optimum current density of 3.85 $mA.cm^{-2}$, achieved a fluoride removal rate of 80.9%, reducing the initial concentration from approximately 7.5 $mg.L^{-1}$ to 1.43 $mg.L^{-1}$,

below the WHO-recommended limit of 1.5 $mg.L^{-1}$, while also providing 90% water recovery. The concentrate generated by EDR was subsequently treated by DCMD, which operated stably for 106 hours and enabled the additional recovery of 53 L of water, with ionic rejection exceeding 99.6%, until the onset of membrane wetting. The overall mass balance of the integrated EDR-DCMD system indicated a total water recovery of 96.5%, reducing the final reject volume to only 3.5% of the initial volume. These results demonstrate the potential of integrating EDR and DCMD for the treatment of fluoride-contaminated groundwater, providing high water recovery, reducing waste generation, and achieving performance consistent with the principles of sustainability and the rational use of water resources.

1.INTRODUÇÃO

O Brasil possui 8% das reservas mundiais de água doce, a maioria desse recurso é de difícil acesso, como os aquíferos subterrâneos, que totalizam 111 trilhões e 661 milhões de metros cúbicos, que abastecem 39% dos municípios brasileiros. Existem vários materiais orgânicos e inorgânicos que precisam ser removidos para atender aos padrões de consumo de água e de descarte de efluentes (Bao et al., 2019a). O flúor é uma substância inorgânica que pode contaminar fontes de água e, quando consumida pelos seres humanos, pode provocar problemas de saúde. Por isso, a Organização Mundial da Saúde (OMS), assim como Ministério da Saúde do Brasil, através da portaria 888/21, estabelecem o nível máximo de flúor na água potável de 1,5 $mg.L^{-1}$ (WHO, 2022).

As contaminações de aquíferos que apresentam concentrações elevadas de íons indesejáveis como o flúor estão presentes em todas as regiões do Brasil, e em outros países como Turquia, Marrocos, EUA, Índia, Austrália, China, além de outros na América do Sul (Shaji et al. (2023), Ali, S. (2023)). Assim, a utilização de aquíferos para abastecimento de água pode expor a população ao risco de ingestão excessiva de flúor. Segundo a Organização Mundial da Saúde (WHO, 2022), o consumo desse íon acima do limite de tolerância está relacionado a diversas doenças e problemas como fluorose dentária, fluorose óssea, deficiência intelectual, deficiência renal, alterações de DNA, etc. No Brasil, conforme o Programa Brasileiro de Saúde Bucal - SBB, a fluorose dentária apresentou tendência de crescimento em todas as regiões no período de 2003 a 2010 (Li, 2009; Passos, 2011). O município de Santana, localizado na região Oeste da Bahia, é um retrato dessa situação, pois o consumo frequente de água subterrânea do aquífero Bambuí, localizado no subsolo da cidade, resultou na prevalência de fluorose dentária em 53% das crianças até 12 anos (Gonçalves, 2018), caracterizando um sério problema de saúde.

Diante do cenário de contaminação por flúor, torna-se imperativa a busca por tecnologias eficazes para sua remoção e eventual recuperação. Técnicas convencionais, como precipitação e coagulação, mostram-se inadequadas por não removerem eficientemente o flúor e por gerarem um alto volume de lodo. Em contrapartida,

tecnologias baseadas em membranas, como a eletrodiálise reversa e a destilação por membranas (DM), têm ganhado notoriedade, especialmente quando aplicadas de forma integrada.

No processo de Eletrodiálise Reversa, o transporte iônico é induzido por um campo elétrico aplicado entre dois eletrodos. Essa força motriz direciona os ânions através das membranas de troca aniônica em direção ao ânodo, enquanto os cátions permeiam as membranas de troca catiônica e migram para o cátodo. A tecnologia se destaca pelo potencial de seletividade iônica, simplicidade operacional e altas taxas de recuperação de água, frequentemente superiores a 90%, tudo isso sem a necessidade de adição de produtos químicos para a separação (Gül et al., 2024; Benvenuti, 2017). A Destilação por Membranas (DM) se destaca como uma tecnologia com vantagens significativas sobre os processos térmicos convencionais. Primeiramente, ela opera em temperaturas mais baixas, o que reduz o consumo energético e permite o aproveitamento de calor residual. Além disso, sua menor susceptibilidade à incrustação e a necessidade mínima de pré-tratamento simplificam a operação. A capacidade de alcançar uma rejeição praticamente completa de solutos não voláteis, utilizando membranas de custo relativamente baixo, reforça ainda mais sua atratividade. Em virtude dessas características, a integração da DM com a Eletrodiálise (ED) em sistemas híbridos emerge como uma estratégia de grande potencial para a remoção, concentração e recuperação de flúor em águas contaminadas (Zhang & Xian, 2024).

A eficiência da EDR depende de muitos fatores associados à configuração operacional, características da água de alimentação e propriedades da membrana. O estudo desses fatores ajudará a entender o processo e aumentar sua eficiência, facilitando a otimização de parâmetros. A configuração de Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD) destaca-se pela sua simplicidade e viabilidade econômica, sendo uma tecnologia promissora para o tratamento de águas subterrâneas (Elboughdiri et al., 2024). O princípio de funcionamento baseia-se no contato direto de uma membrana hidrofóbica porosa com a solução de alimentação quente de um lado e com a solução de permeado fria do outro. A circulação tangencial de ambas as correntes estabelece um gradiente de temperatura através da membrana, o que gera um diferencial de pressão de vapor. Esta diferença de pressão atua como a força motriz seletiva, permitindo que apenas o vapor de água se difunda através dos poros. O controle rigoroso de parâmetros operacionais, notadamente as temperaturas e as vazões das soluções, é fundamental para a eficiência do

processo, sendo que a otimização desses fatores depende diretamente dos resultados desejados (Chong et al., 2022). Visto isso, a presente tese tem como objetivo central a otimização desses fatores para maximizar tanto a pureza da água tratada quanto a concentração de flúor na solução de rejeito.

2.OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

Desenvolver e avaliar um processo integrado, baseado na combinação sequencial de Eletrodiálise Reversa (EDR) e Destilação por Membranas com Contato Direto (DCMD), para o tratamento de águas subterrâneas com elevadas concentrações de fluoreto, visando maximizar a recuperação de água adequada ao consumo humano, minimizar a geração de rejeitos e estabelecer uma rota tecnológica mais sustentável para a remoção de fluoreto, em consonância com os princípios da economia circular.

2.2. Objetivos específicos

- Otimizar os parâmetros operacionais (corrente e concentração) e o consumo energético da desfluoretação por ED em escala de bancada.

- Validar o desempenho do processo em um sistema de Eletrodiálise Reversa (EDR) em escala piloto, visando uma recuperação de água de 90%.

- Concentrar o rejeito da EDR com Destilação por Membranas (DM) para maximizar a recuperação de água e gerar uma solução superconcentrada.
- Analisar a viabilidade do processo integrado sob a ótica da economia circular, quantificando a recuperação total de água.

3.REVISÃO DE LITERATURA

3.1. O flúor, demanda e aplicações

O flúor (F), um halogênio posicionado no topo do grupo 17 da tabela periódica, detém o título de elemento mais eletronegativo e reativo conhecido. Suas propriedades físicas incluem uma coloração amarelo-esverdeada pálida e um estado gasoso sob condições padrão, enquanto suas propriedades químicas são dominadas por um potencial oxidativo extremo e alta corrosividade. Essa reatividade permite que forme compostos com quase todos os outros elementos. No entanto, para fins de química ambiental e de saúde pública, a espécie de maior interesse é o íon fluoreto (F^-). Esta é a forma iônica estável em que o flúor se apresenta em soluções aquosas, sendo, portanto, a espécie alvo em processos de tratamento e remediação de águas contaminadas (Sinha., 2023).

A fluorita é o mineral utilizado como fonte de flúor e seus compostos. A produção mundial de fluorita pode variar de ano para ano, mas de acordo com dados do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), em 2020 a produção global de fluorita foi de cerca de 5,6 milhões de toneladas métricas. Os principais países produtores de fluorita são China, México, Mongólia, África do Sul e Vietnã. No Brasil, a fluorita é produzida principalmente no estado de Minas Gerais, sendo o maior produtor nacional (Ministério de Minas e Energia, 2020). A maioria da fluorita brasileira é exportada, principalmente para a China.

As aplicações do flúor e de seus derivados são diversas e impactam múltiplos setores econômicos. A principal via de utilização industrial parte da fluorita (CaF_2), mineral essencial para a síntese do ácido fluorídrico (HF), que serve como base para a indústria química, metalúrgica (ex: produção de alumínio), de cimento e de vidro. Em aplicações tecnológicas avançadas, o flúor é empregado na fabricação de semicondutores e na produção de fluoropolímeros de alto desempenho, como o Teflon (U.S. Geological Survey, 2024). Adicionalmente, os íons fluoreto são amplamente reconhecidos por seu papel na profilaxia da cárie dentária, sendo um componente ativo em dentifrícios e

soluções para bochecho, além de serem utilizados no tratamento da água potável em diversas localidades como medida de saúde pública (Mankar et al., 2024). Como pode ser visto, o flúor está presente no nosso dia a dia, bem mais próximo do que podemos imaginar e proporcionando uma gama de benefícios. Entretanto, o flúor também pode trazer prejuízos ao ser humano, principalmente à saúde. Isso vai depender da intensidade da exposição a que a pessoa será submetida.

3.2. A problemática do flúor

Como foi mencionado no tópico anterior, o flúor pode ser prejudicial à saúde humana quando consumido acima dos níveis considerados seguros. Os humanos podem ingerir flúor por meio de alimentos, água, ar, medicamentos e cosméticos (Mankar et al., 2024). O padrão da OMS para o nível máximo de contaminante (*maximun contaminant level* - MCL) de flúor na água potável é <1,5 $mg.L^{-1}$ (WHO, 2022). O fluoreto ocorre naturalmente em águas subterrâneas devido à dissolução de minerais contendo flúor, como a fluorita (CaF_2), criolita (Na_3AlF_6), fluorapatita [$Ca_5(PO_4)_3F$] e villiaumita (NaF), presentes em formações rochosas (Adimalla & Tiwari, 2022). Além disso, atividades antropogênicas, incluindo processos industriais como a fabricação de alumínio, vidro, cerâmica, fertilizantes e semicondutores, contribuem significativamente para o aumento das concentrações de fluoreto em águas superficiais e subterrâneas (Rathi et al., 2024). Em efluentes industriais, as concentrações de fluoreto podem variar de 250 $mg.L^{-1}$ a 1500 $mg.L^{-1}$, podendo atingir até 10.000 $mg.L^{-1}$ em casos extremos (Packiyam et al., 2024).

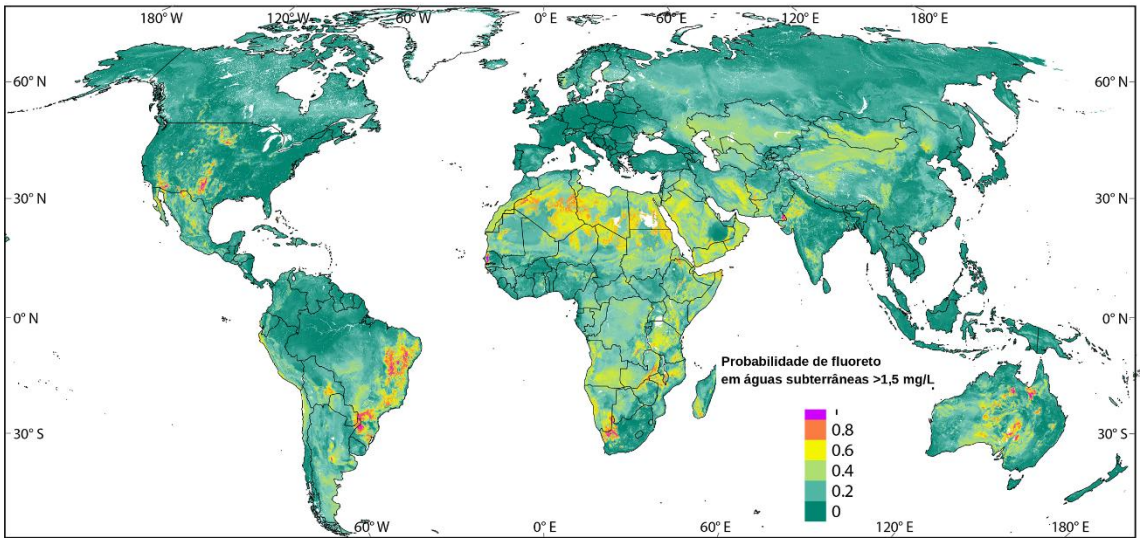
A Organização Mundial da Saúde identificou ocorrências anômalas de fluoretos em diversas localidades (OMS, 2022). As maiores e mais conhecidas estão na África, estendendo-se da África Oriental ao Malawi, essas regiões são conhecidas por terem falhas tectônicas, estando as mais conhecidas no Vale do Rift (Shinji, 2023). Os autores citam outro cinturão na Ásia que se estende da Turquia ao Iraque, Irã, Afeganistão, Índia, norte da Tailândia e China (Shinji, 2023).

A contaminação de águas subterrâneas por flúor representa um significativo desafio de saúde pública em diversas regiões do Brasil. Em uma revisão abrangente, Silvério Da Silva et al. (2014) mapearam a ocorrência de concentrações anômalas de flúor,

demonstrando que o problema não se restringe a uma única região, mas afeta áreas do semiárido nordestino, do Escudo Cristalino e até mesmo porções do Aquífero Guarani. O estudo correlaciona a origem geogênica do flúor com os riscos de fluorose dentária e esquelética para as populações que dependem dessas fontes de água, sublinhando a urgência do monitoramento e da implementação de tecnologias de tratamento. Nesse contexto, a Eletrodiálise Reversa (EDR) surge como uma alternativa promissora. Em um trabalho focado na otimização desta tecnologia, Patrocinio et al. (2019) avaliaram a influência de parâmetros operacionais chave, alcançando uma eficiência de remoção consistentemente acima de 90% e confirmando o baixo requisito energético do processo (0,18-0,29 $kWh.m^{-3}$), o que reforça seu potencial como solução viável para a desfluoretação.

A dimensão global deste problema foi modelada estatisticamente por Amini (2008), que construiu um mapa preditivo da probabilidade de contaminação por flúor em águas subterrâneas em todo o mundo, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1-Probabilidade prevista de concentração de flúor nas águas subterrâneas, excedendo a diretriz da OMS para água potável de 1,5 $mg.L^{-1}$.



Fonte: Podgorski (2022).

Considerando o mapa, são corroborados os estudos dos autores anteriormente mencionados, que apontam os índices elevados de flúor além do recomendado, principalmente no norte do continente africano, no continente asiático, em especial na

Índia. Nas Américas, a Argentina, Africa,Estados Unidos e México são os que apresentam maior recorrência deste problema. Ao observarmos o Brasil, vê-se que os principais focos de ocorrência do flúor estão na região nordeste e sul do país.

A contaminação de águas subterrâneas por fluoreto é um problema de saúde pública bem documentado no Brasil, especialmente em regiões onde a população depende diretamente desta fonte para abastecimento. Um estudo recente no semiárido da Paraíba, por exemplo, mapeou a distribuição de flúor e encontrou concentrações que atingem até 6,56 $mg.L^{-1}$, valor mais de quatro vezes superior ao limite máximo recomendado pela OMS (Oliveira et al., 2025).

Essa realidade se agrava em outras localidades com geologia favorável à liberação de flúor. Em Minas Gerais, investigações em uma área de fluorose endêmica revelaram níveis de contaminação ainda mais críticos, com valores de até 9,33 $mg.L^{-1}$. Nesse estudo, os autores conseguiram associar diretamente a presença do contaminante à dissolução de minerais primários, como a fluorita, consolidando a origem geogênica como a principal causa do problema na região (Souza et al., 2023). O município de Santana, localizado na região Oeste da Bahia, é outro retrato dessa situação, pois o consumo frequente de água subterrânea do aquífero Bambuí, localizado no subsolo da cidade, resultou na prevalência de fluorose dentária em 53% das crianças até 12 anos (Gonçalves, 2018). O município de Santana, na Bahia, apresentou concentração de flúor 7,49 $mg.L^{-1}$, o que é cerca de cinco vezes superior ao limite de tolerância ao consumo (1,5 $mg.L^{-1}$) (Gonçalves, 2018).

Demonstrando a abrangência nacional do problema para além de zonas rurais ou semiáridas, anomalias de flúor também foram identificadas em grandes centros urbanos. Uma pesquisa na região metropolitana de São Paulo, por exemplo, registrou concentrações de até 10 $mg.L^{-1}$ em aquíferos locais. Através de análises isotópicas, o estudo confirmou a origem natural do flúor, provando que mesmo áreas densamente urbanizadas e industrializadas estão sujeitas à contaminação geogênica, o que reforça a necessidade de monitoramento e tratamento em todo o território nacional (Martins et al., 2018).

Fica evidente que o Brasil, um país conhecido por sua riqueza natural, tem abundância de águas subterrâneas em muitas regiões. Infelizmente, muitas dessas fontes

de água podem estar contaminadas com flúor, um mineral presente naturalmente em solos e rochas. A ingestão excessiva de flúor, seja através da água ou outros meios, pode levar à fluorose dentária, um problema que afeta a saúde de muitas pessoas no país.

3.3. Efeitos do consumo de águas subterrâneas contaminadas com flúor na saúde

O consumo de F^- acima do nível permitido causa vários problemas de saúde em bebês, crianças, homens e mulheres adultos, como: fluorose dentária, osteoporose, lesão renal, deformação dos ossos, inativação dos órgãos reprodutivos, degeneração de nervos e músculos, fluorose esquelética entre outras (Yadav et al., 2019). A fluorose dentária e a fluorose esquelética são descritas em detalhes por serem as principais doenças ocorridas devido ao consumo de águas subterrâneas contaminadas.

A fluorose dentária em humanos ocorre devido à ingestão de níveis excessivos de fluoreto em água durante o estágio de desenvolvimento dos dentes, geralmente do nascimento aos 6 a 8 anos. A fluorose dentária, também denominada hipoplasia ou hipomineralização do esmalte dentário, está relacionada à inclusão de F^- nessas estruturas (Khan, 2016). Durante a formação do dente ou estágio de calcificação, os dentes são mais sensíveis à fluorose, especialmente nos primeiros sete anos de vida. O esmalte dentário é composto por quase 87% de fosfato de cálcio cristalino (hidroxiapatita) (Arlappa et al., 2013). Segundo publicação do Instituto Nacional de Pesquisa Dentária e Craniofacial (2018), o excesso da ingestão de F^- com a água potável desloca os íons hidróxila (OH^-) da oxidação da hidroxiapatita e forma a fluoroapatita, este é o início da fluorose dentária. Assim como a ingestão prolongada de água contaminada com F^- leva a dentes duros e quebradiços, ocorrem também manchas, descoloração e formação de caroços no esmalte. A descoloração pode ser na forma de manchas ou aparecer como listras horizontais. Geralmente, a descoloração dos dentes está associada a alterações na matriz do esmalte, resultando na perda de brilho e no surgimento de opacidade (Mankar et al., 2023).

Contudo, os danos causados pela exposição prolongada a altas concentrações de fluoreto não se limitam aos dentes. Com o tempo, o excesso de flúor acumula-se nos ossos, levando a uma condição debilitante e progressiva conhecida como fluorose esquelética. Em seus estágios iniciais, a doença pode ser assintomática, mas avança para

dores articulares, rigidez e, em casos graves, calcificação de ligamentos, deformidades ósseas e incapacidade neurológica devido à compressão da medula espinhal (Solanki et al., 2022). Durante a primeira e a segunda fases clínicas da fluorose esquelética, rigidez das articulações, dor esporádica, dor articular intensa, osteosclerose e calcificação dos ligamentos são problemas significativos. Em casos graves de fluorose esquelética, a rigidez dos ossos aumenta continuamente até que toda a coluna vertebral se torne uma coluna fixa de osso, uma situação conhecida como *poker back* (Wang, 2024).

Além dos conhecidos impactos nos tecidos dentário e ósseo, existe uma gama ainda mais ampla de efeitos sistêmicos não esqueléticos. Estudos indicam que a toxicidade crônica do fluoreto pode afetar adversamente múltiplos órgãos e sistemas, incluindo o sistema nervoso central (causando neurotoxicidade e potenciais déficits cognitivos), a glândula tireoide (interferindo na produção de hormônios), os rins e o sistema reprodutivo, destacando o fluoreto como um contaminante de preocupação global com implicações para a saúde humana que vão muito além da fluorose (Sinha et al., 2023).

Fica evidente que o excesso de flúor em água doce é um problema global, relevante em quase todos os continentes, e que demanda atenção em pesquisas a fim de buscar as melhores alternativas para a sua remoção da água e potencial recuperação. Com esse esforço é possível encontrar técnicas eficientes para mitigar os danos causados pelo flúor à saúde dos seres humanos.

Diante da severidade e da abrangência desses impactos, a busca por tecnologias eficazes para a remoção do excesso de fluoreto em águas de abastecimento torna-se uma prioridade para a saúde pública. Nesse contexto, pesquisas que avaliam métodos de tratamento são fundamentais. Um exemplo relevante é o estudo focado na Eletrodiálise Reversa (EDR), que demonstrou como a eficiência da remoção de fluoreto é diretamente influenciada por parâmetros operacionais e pela concentração inicial do contaminante, fornecendo dados essenciais para a otimização e aplicação de tecnologias de tratamento em cenários reais (Patrocínio et al., 2019).

3.4. Técnicas convencionais de remoção de flúor e processos de separação por membranas .

À medida que os problemas de saúde causados pelo excesso de flúor ganham maior relevância, intensifica-se a busca por soluções de tratamento eficazes. Embora diversas tecnologias tenham sido desenvolvidas, incluindo precipitação química, adsorção e troca iônica (Habuda-Stanić et al., 2017), muitas dessas abordagens convencionais enfrentam limitações significativas. Frequentemente, elas apresentam baixa seletividade, altos custos operacionais, sensibilidade ao pH da água e a geração de grandes volumes de lodo contaminado, o que cria um problema ambiental secundário e limita sua sustentabilidade (Akinlabi et al., 2024).

Nesse contexto, os processos de separação por membranas (PSM) surgem como uma alternativa superior, oferecendo vantagens como alta seletividade na remoção de íons, qualidade constante da água tratada e eficácia em uma ampla faixa de pH, muitas vezes com pouca ou nenhuma adição de produtos químicos. Tecnologias como a Eletrodiálise (ED), que utiliza um campo elétrico para a remoção iônica seletiva, e a Destilação por Membranas (DM), que trata efluentes de alta salinidade usando um gradiente térmico, vêm ganhando destaque (Sun et al., 2023; Yan et al., 2021). Além disso, a combinação de duas ou mais dessas técnicas de membrana tem se tornado uma área de pesquisa cada vez mais promissora para otimizar a eficiência e a viabilidade dos sistemas de tratamento (Widiastuti, 2021).

Os processos de membrana acionados por pressão, como a Osmose Reversa (OR) e a Nanofiltração (NF), são reconhecidos por sua alta eficácia na remoção de íons dissolvidos, incluindo o fluoreto. O princípio de funcionamento envolve a aplicação de uma pressão hidráulica que supera a pressão osmótica da solução, forçando a passagem de água por uma membrana semipermeável enquanto retém os solutos. Com essa abordagem, é possível atingir taxas de remoção de flúor na faixa de 85-95% (Kumar & Yadav, 2021).

A aplicação destes processos de membrana pressurizados, como a Nanofiltração (NF) e a Osmose Reversa (OR), para a remoção de fluoreto tem sido extensamente estudada na literatura. Arab et al. (2024) destacam que a filtração por membrana é o

método mais comum para remover íons fluoreto de águas subterrâneas e superficiais. A principal vantagem de ambas as tecnologias é a alta taxa de rejeição de uma vasta gama de contaminantes, incluindo o fluoreto, resultando em uma água de altíssima qualidade. As membranas de osmose reversa, com poros de aproximadamente 0,1 nm, podem remover até 99% dos íons fluoreto da água, enquanto a nanofiltração, utilizando membranas com poros maiores, pode remover até 80% dos íons fluoreto (Arab et al., 2024).

No entanto, a implementação dessas tecnologias, especialmente da Osmose Reversa, apresenta desafios operacionais e econômicos significativos. A OR pode exigir altas pressões de operação, dependendo da água, o que acarreta um elevado consumo de energia e a perda de um volume considerável de água na solução de rejeito (20-40% da água de alimentação). Adicionalmente, a sensibilidade das membranas exige um pré-tratamento rigoroso da água, incluindo pré-filtração e ajuste de pH, além de requerer instalações para manuseio de produtos químicos para limpeza e a supervisão de operadores qualificados (Kumar & Yadav, 2021). Ousman et al. (2023) corroboram essa limitação, destacando que, embora a osmose reversa seja uma tecnologia promissora para remoção de fluoreto, com taxas de rejeição entre 92,5% e 98,6%, o retentato altamente concentrado em fluoreto permanece como uma preocupação significativa, exigindo tratamento adicional antes do descarte.

As condições operacionais destes sistemas estão entre os parâmetros mais importantes que afetam a seletividade do flúor. Fatores como pH da água de alimentação, pressão, temperatura, concentração inicial de fluoreto (CIF) e tempo de operação devem ser cuidadosamente considerados durante o projeto e a operação de plantas OR/NF para otimizar o desempenho (Kumar & Yadav, 2021).

Assim, no contexto da desfluoretação, a escolha entre estas tecnologias envolve um balanço complexo entre eficiência, custos e condições operacionais. A Nanofiltração, por exemplo, opera a pressões mais baixas, tornando-se, em geral, mais energética e economicamente viável. Contudo, sua capacidade de remoção de íons monovalentes como o fluoreto pode ser variável e menos completa que a da Osmose Reversa. Um estudo realizado em uma planta de NF de grande escala no Senegal confirmou que a tecnologia oferece vantagens em comparação com a OR, mesmo as de baixa pressão (Pontie et al.,

2013), mas não há um consenso sobre qual técnica é universalmente superior, dependendo a escolha de um compromisso entre a qualidade da água desejada, os custos operacionais e a eficiência hídrica (Kumar & Yadav, 2021).

Nesse cenário, a Eletrodiálise (ED) surge como outra tecnologia de destaque. Um estudo comparativo prático conduzido por Tantak et al. (2019) avaliou a eficiência de OR, NF e ED para tratar águas subterrâneas de uma área endêmica de fluorose na Tailândia. Os resultados demonstraram alta performance para as tecnologias de interesse, com a Nanofiltração (membrana de poliamida NF270, 5 bar) alcançando uma rejeição de flúor de 94,3%, enquanto a Eletrodiálise (membranas Neosepta CMX/AMX, 5 $mA.cm^{-2}$) obteve uma remoção de 92,5%. Ambos os processos se mostraram altamente eficazes, conseguindo reduzir a concentração de flúor de 3,8 $mg.L^{-1}$ para valores abaixo do limite de 1,5 $mg.L^{-1}$ recomendado pela OMS, validando-os como soluções para o tratamento de águas contaminadas.

Apesar de seu desempenho, a eficácia da Nanofiltração pode ser limitada em cenários com altas concentrações de fluoreto. Um estudo comparativo revelou que, para uma concentração inicial de 200 $mg.L^{-1}$, uma membrana de NF (poliéster) atingiu apenas 55% de rejeição de fluoreto. Em contraste, a Destilação por Membranas (DM), utilizando um módulo de fibra oca de polipropileno, alcançou mais de 99,5% de rejeição sob as mesmas condições, indicando sua superioridade para o tratamento de efluentes mais concentrados (Moran Ayala et al., 2018). Para superar as limitações de processos individuais e otimizar a remoção de flúor, abordagens que combinam diferentes tecnologias são frequentemente exploradas. A combinação de múltiplos mecanismos de separação aumenta a probabilidade de rejeitar diversos solutos com características químicas distintas, tornando os sistemas híbridos uma solução promissora. Um exemplo é o desenvolvimento de um sistema integrado de precipitação, cristalização, ultrafiltração (UF) e osmose reversa (RO), que tratou com sucesso águas com alta concentração de fluoreto, reduzindo-as para níveis de até 0,25 $mg.L^{-1}$ (Qiu et al., 2022).

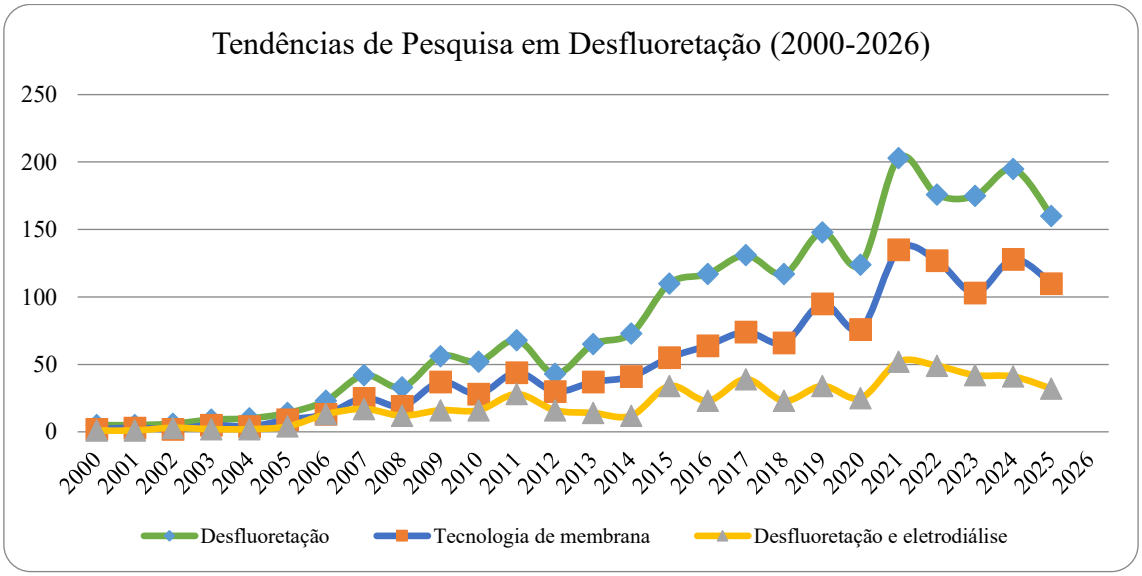
A combinação de tecnologias de membrana tem se mostrado uma estratégia eficaz para a desfluoretação e valorização de efluentes. Em sistemas híbridos, a Eletrodiálise (ED) é frequentemente utilizada para a separação inicial dos íons, operando com potenciais elétricos que podem chegar a 12 V por par de células para otimizar a remoção

de fluoreto com baixo consumo energético, na ordem de 4.6 $kWh.kg^{-1}$. O concentrado gerado pela ED, rico em fluoreto, pode então ser tratado por Destilação por Membranas (DM). Estudos com sistemas de DM, utilizando membranas hidrofóbicas de PTFE ou PVDF, demonstram a capacidade de atingir fluxos de até 39,3 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ a 60 °C, alcançando uma rejeição de fluoreto superior a 99% e permitindo um alto fator de recuperação de água, que pode chegar a 80% (Rathi et al., 2024).

A integração dessas tecnologias vai além da simples remoção de contaminantes, abrindo portas para a recuperação de recursos e energia. Em um sistema híbrido de ED e Destilação por Membranas a Vácuo (VMD), por exemplo, foi possível não apenas concentrar íons metálicos com uma rejeição superior a 99,9%, mas também recuperar o ácido residual do efluente, demonstrando o potencial para o fechamento de ciclos em processos industriais (Ren et al., 2018).

A relevância do tema é corroborada pelo crescente volume de pesquisas focadas na desfluoretação por meio de tecnologias de membrana. Uma análise bibliométrica das tendências na literatura científica, realizada na base de dados Scopus para o período de 2000 a 2025, indica um aumento significativo nas publicações que utilizam as palavras-chave *"Defluoridation", "Membrane defluoridation" e "Defluoridation with electrodialysis"* (Figura 2). Observa-se que, após um pico em 2021 com 203 artigos, o número de publicações sobre "Desfluoretação" manteve-se elevado, com 195 artigos em 2024 e 160 em 2025. O crescimento exponencial, especialmente na última década, evidencia a urgência e o interesse da comunidade científica em desenvolver soluções eficazes para este problema global.

Figura 2- Análise de tendências de pesquisa mostrando interesse crescente na aplicação de tecnologia de membrana para desfluoretação.



Uma análise mais aprofundada dos dados revela que, do total de 2.480 publicações sobre desfluoretação no período, 1.481 (aproximadamente 60%) estão relacionadas a tecnologias de membrana, destacando a proeminência desta abordagem em relação a outras técnicas, como adsorção e precipitação. Dentre os estudos que empregam membranas, há uma concentração de trabalhos que exploram tecnologias de última geração, como a Eletrodiálise (ED), a Destilação por Membranas (DM) e a Osmose Reversa (OR). A eletrodiálise é a técnica abordada em 580 dessas publicações (aproximadamente 39%), o que a posiciona como uma das soluções de maior interesse para a comunidade científica, justificando a sua escolha como tecnologia central neste trabalho.

A Figura 2 permite observar não apenas o crescimento geral das pesquisas em desfluoretação, mas também a ascensão das tecnologias de membrana como a principal vertente de investigação. A curva ascendente e acentuada para "Tecnologia de desfluoretação por membrana" a partir de 2017, e o crescimento constante de "Desfluoretação e eletrodiálise", reforçam a pertinência e a atualidade desta tese. Dada essa tendência, a técnica de Eletrodiálise Reversa (EDR), uma variante da ED, é destacada neste estudo, com uma análise aprofundada do seu mecanismo de funcionamento, dos resultados de pesquisas anteriores com fluoreto e dos parâmetros de controle, a fim de

compreender e otimizar as especificidades da técnica para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas.

3.5. Eletrodiálise (ED)

A Eletrodiálise (ED) é um processo de separação eletroquímica que utiliza um campo elétrico como força motriz para transportar íons através de membranas de troca iônica. Diferentemente de processos baseados em pressão, como a osmose reversa, a ED não força a passagem da água através das membranas. Em vez disso, o sistema é composto por uma série de membranas de troca catiônica (CEMs) e aniônica (AEMs) dispostas alternadamente entre dois eletrodos. Sob a influência do campo elétrico, os cátions migram em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo, passando seletivamente pelas membranas correspondentes e formando compartimentos alternados de solução diluída (água purificada) e concentrada (rejeito iônico) (Petsev & Nikonenko, 2017).

A Eletrodiálise se destaca com vantagens significativas sobre as tecnologias convencionais. Conceitualmente, sua alta eficiência, que pode superar 90% na remoção de íons como o fluoreto, deriva de seu mecanismo de transporte iônico movido por um campo elétrico, em vez de pressão hidráulica (Grzegorzek & Majewska-Nowak, 2021). Isso resulta em maiores taxas de recuperação de água e menor volume de rejeito concentrado, um benefício para a sustentabilidade hídrica (Guerra et al., 2024). Além disso, a ED é considerada uma tecnologia mais competitiva economicamente em cenários específicos e oferece a possibilidade de otimização da seletividade iônica, especialmente entre íons como cloreto e fluoreto, através do uso de membranas com cadeias laterais hidrofóbicas (Gao et al., 2024).

As vantagens da Eletrodiálise (ED) são demonstradas em estudos recentes que quantificam seu desempenho em cenários práticos. A viabilidade econômica da ED, por exemplo, foi detalhada em uma análise comparativa que a posiciona como mais vantajosa que a Osmose Reversa (OR) para o tratamento de águas de baixa salinidade. O estudo concluiu que, para concentrações salinas de até 3 $g.L^{-1}$, o consumo energético da ED é menor, pois ele é diretamente proporcional à quantidade de íons removidos, enquanto o da OR permanece alto devido à necessidade de superar a pressão osmótica (Patel et al., 2021).

A otimização da seletividade iônica, por sua vez, foi comprovada em experimentos de desfluoretação de águas multicomponentes. Em um estudo, foi avaliada a influência do nitrato na separação de flúor por eletrodiálise com membranas de troca iônica seletiva monovalente (PC-MVA e PC-MVK). Os testes foram conduzidos em densidade de corrente constante (0,78, 1,72 e 2,34 $mA.cm^{-2}$) e utilizando soluções modelo contendo flúor (5, 10, 15 mg F^-/L) e nitrato (15, 30, 45 mg NO_3^-/L). Os resultados mostraram que o processo ED com estas membranas permitiu uma redução de até 90% no teor de fluoreto, mesmo na presença de íons como o nitrato. Essa seletividade não apenas melhora a pureza do diluído, mas também previne a incrustação por sais de baixa solubilidade no compartimento de concentrado, garantindo uma operação mais estável e eficiente (Grzegorzek & Majewska-Nowak, 2020).

Um estudo mais recente investigou a aplicação de um sistema de ED em batelada para a descontaminação de águas subterrâneas salobras sintéticas, testando uma ampla faixa de parâmetros operacionais, incluindo concentrações de fluoreto de 10 a 250 $mg.L^{-1}$. Os resultados demonstraram a eficiência do processo, confirmando a viabilidade da ED como uma tecnologia de alta eficiência tanto na remoção do contaminante quanto no aproveitamento hídrico, mesmo em cenários complexos com múltiplos íons competidores (Aliaskari & Schäfer, 2021).

Além de suas aplicações tradicionais, a Eletrodiálise (ED) tem ganhado destaque no tratamento avançado de águas para a remoção de contaminantes específicos e de difícil tratamento. Estudos recentes demonstram sua versatilidade e crescente sofisticação. Por exemplo, a tecnologia tem sido otimizada para a remoção de boro, um contaminante complexo, com pesquisas focadas em avaliar o impacto de parâmetros como pH e densidade de corrente para maximizar a eficiência do processo (Guesmi et al., 2020; Hung et al., 2022). No campo da desfluoretação, a ED também se mostra uma solução eficiente, com trabalhos que exploram desde a otimização de parâmetros para tratar águas residuais industriais (Mehran et al., 2020) até o desenvolvimento de sistemas híbridos que integram a ED com outras tecnologias para potencializar a remoção e a recuperação de recursos (Zimmermann et al., 2023). Essa tendência de aplicar a ED para alvos específicos e em sistemas integrados evidencia a importância de se aprofundar no entendimento dos parâmetros que controlam o processo.

3.5.1. Determinação da densidade de corrente limite

Durante o processo de tratamento por Eletrodiálise (ED), o transporte de íons é impulsionado por um campo elétrico aplicado entre dois eletrodos. Sob a influência deste campo, os ânions atravessam as membranas de troca aniônica (AEMs) e migram em direção ao ânodo, enquanto os cátions atravessam as membranas de troca catiônica (CEMs) e migram em direção ao cátodo (Strnad & Slouka, 2024). Este mecanismo de transporte seletivo é fundamental para a separação iônica, mas sua eficiência depende diretamente da densidade de corrente aplicada. O conceito de densidade de corrente limite (i_{lim}) é fundamental para a compreensão dos fenômenos de transporte em sistemas de eletrodiálise. Este termo designa a densidade de corrente na qual a concentração de contra-íons na interface da camada de difusão, adjacente à superfície da membrana, se aproxima de zero (Nikonenko, 2017).

A determinação da densidade de corrente limite (i_{lim}) é, portanto, um passo importante no projeto e na operação de um sistema de ED. As curvas corrente-tensão (CVC) são a principal ferramenta para caracterizar o comportamento eletroquímico do sistema e identificar a i_{lim}. Essas curvas, que relacionam a corrente elétrica aplicada com a diferença de potencial resultante, apresentam três regimes distintos: um regime ôhmico (ou de sub-limite), um platô de corrente limite e um regime de sobre-limite (Zimmermann et al., 2023). A i_{lim} corresponde ao ponto em que a concentração de íons na interface da membrana se aproxima de zero, e qualquer aumento adicional na corrente pode levar a fenômenos indesejados, como a dissociação da água e alterações de pH, que afetam a eficiência do processo e podem causar incrustações nas membranas (Haider, 2021).

A análise das CVCs permite, assim, determinar a faixa de operação adequada para a corrente elétrica, garantindo uma separação iônica eficiente sem comprometer a integridade do sistema. Além disso, as CVCs são uma ferramenta de diagnóstico valiosa, capaz de identificar problemas operacionais como a polarização dos eletrodos, a formação de biofilmes na superfície das membranas ou a presença de impurezas nas soluções, que se manifestam como desvios no perfil da curva (Benvenuti, 2017).

As CVCs dos sistemas de membrana de troca iônica são uma ferramenta necessária para caracterizar o comportamento da membrana em diferentes faixas de corrente e indicam a relação existente entre a densidade de corrente e a queda de potencial constante do sistema de membrana em diferentes faixas de corrente. Os três tipos característicos de comportamento da membrana podem ser observados em uma CVC típica, como a apresentada na Figura3. As diferentes regiões de comportamento eletroquímico de uma membrana de troca iônica são explicadas abaixo:

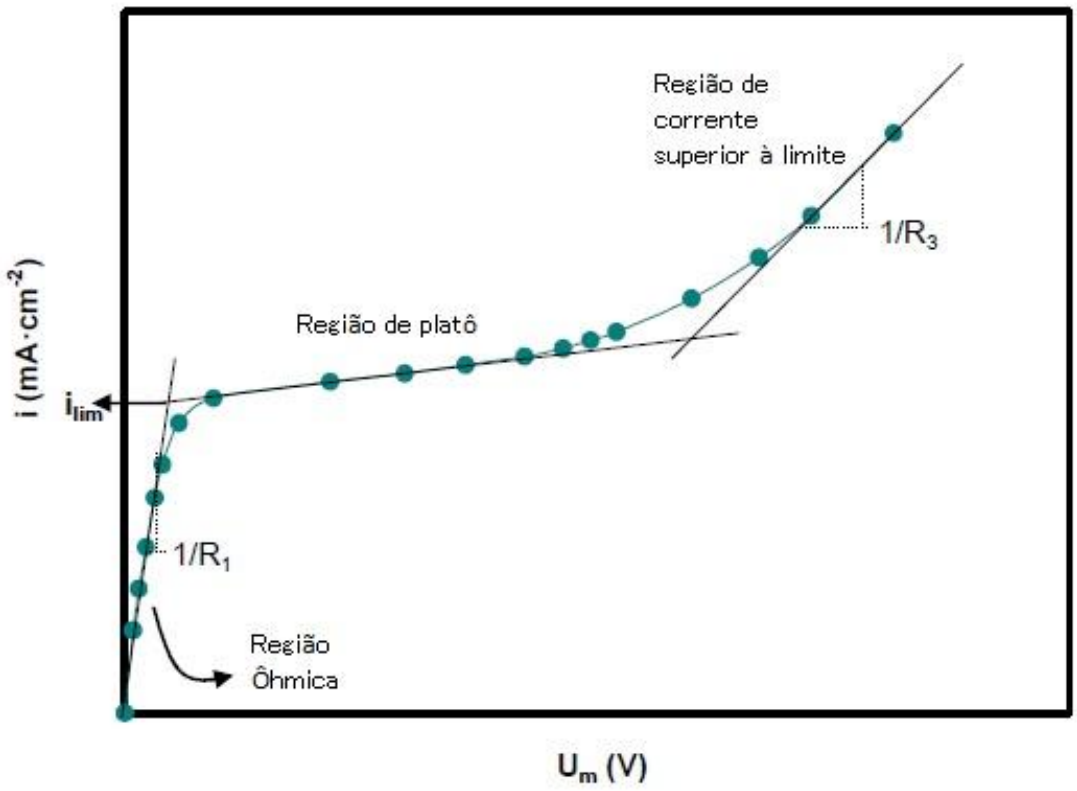
- Região Ôhmica (Sub-limite): Em baixas densidades de corrente, a relação entre a densidade de corrente aplicada (i) e a queda de potencial no sistema de membrana (Um) é quase linear. Nesta fase, a resistência elétrica do sistema é praticamente constante e pode ser calculada pelo inverso da inclinação da curva. Os gradientes de concentração gerados na interface membrana-solução ainda não são significativos o suficiente para limitar o transporte iônico (Benvenuti, 2017; Strnad & Slouka, 2024).

- Região de Corrente Limite (Platô): À medida que a densidade de corrente aumenta, os gradientes de concentração na camada de difusão tornam-se mais acentuados, um fenômeno conhecido como polarização por concentração. Quando a densidade de corrente atinge seu valor limite (i_{lim}), a concentração de íons na interface da membrana tende a zero, e a curva CVC exibe uma curvatura acentuada, formando um platô característico. Neste ponto, pequenos aumentos na densidade de corrente resultam em aumentos significativos na queda de potencial (Um), indicando uma alta resistência ao transporte de massa. O valor de i_{lim} pode ser determinado graficamente pela interseção das tangentes traçadas para a região ôhmica e a região do platô (Scarazzato, 2015; Strnad & Slouka, 2024).

- Região de Corrente Acima da Limite (Sobre-limite): Em um estágio avançado de polarização, quando a queda de potencial (Um) próximo à membrana atinge um certo limiar, o sistema torna-se instável devido ao forte campo elétrico e à baixa concentração iônica na interface. Nessas circunstâncias, a transferência iônica através da membrana é novamente intensificada pelo surgimento de novos mecanismos de transporte, como a dissociação da água (gerando H^+ e OH^-), o efeito de exaltação da corrente e a eletroconvecção (Barros, 2021). Esses

fenômenos fornecem um suprimento adicional de contra-íons na superfície da membrana, fazendo com que a corrente volte a aumentar com o aumento de Um. A resistência nesta região, conhecida como resistência da terceira região (R3), pode ser aproximada pelo inverso da inclinação da curva nesta fase (Benvenuti, 2017; Strnad & Slouka, 2024).

Figura 3- Curva corrente-potencial típica obtida para uma membrana de troca iônica mostrando a região ôhmica, a região do platô e a região de corrente superior a limite.



Fonte: Adaptado Martí-Calatayud , (2014)

3.5.2. Parâmetros Operacionais da Eletrodiálise: Eficiência do Processo, Consumo Energético e Mecanismos de Incrustação

Para garantir a operação eficiente e estável da eletrodiálise (ED), é fundamental o monitoramento contínuo de parâmetros operacionais chave. Além da densidade de corrente, fatores como o potencial elétrico da célula, a condutividade, a concentração e o pH das soluções de alimentação e concentrado devem ser rigorosamente controlados. A

gestão inadequada desses parâmetros pode levar a uma série de fenômenos indesejados que comprometem o desempenho do sistema, resultando na deterioração das membranas, declínio no fluxo de transporte iônico e aumento do consumo de energia devido à elevação da resistência elétrica (Akter & Park, 2023).

Os principais desafios operacionais em sistemas de ED são a polarização por concentração e o "*fouling*" e “scaling” (incrustação orgânicas ou inorgânicas) das membranas. A polarização por concentração, como detalhado anteriormente, ocorre em altas densidades de corrente e pode levar à dissociação da água e a alterações de pH na interface da membrana, o que, por sua vez, intensifica outros problemas. Os diferentes tipos de incrustação que obstruem a superfície ou os poros das membranas:

•*Fouling* : Comum no tratamento de soluções com alta carga orgânica, como efluentes industriais, ocorre pela adsorção ou deposição de macromoléculas orgânicas na superfície da membrana (Akter & Park, 2023).

•*Poisoning* (Envenenamento): Refere-se à forte fixação de íons multivalentes ou de grande raio iônico aos grupos funcionais da membrana, bloqueando os sítios de troca iônica e reduzindo a permeabilidade seletiva (Akter & Park, 2023).

•*Scaling* (Incrustação Inorgânica): É a precipitação de sais inorgânicos de baixa solubilidade, como o sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), na superfície da membrana, principalmente no compartimento de concentrado. Este fenômeno é frequentemente exacerbado pela polarização por concentração, que eleva o pH local e favorece a precipitação (Liu & She, 2024).

A eficiência global da ED, portanto, não depende apenas da corrente aplicada, mas de uma complexa interação entre as características da água de alimentação, as propriedades da membrana e a configuração operacional. O processo de desmineralização segue a lei de Faraday, onde a quantidade de íons transportados é diretamente proporcional à carga elétrica total que atravessa o sistema. A otimização desses fatores é importante para maximizar a eficiência de remoção, minimizar o consumo energético e garantir a longevidade das membranas (Malalagama et al., 2025).

A operação de sistemas de ED pode ser conduzida em modo de potencial constante ou de corrente constante, e o impacto desses parâmetros na eficiência do processo tem sido investigado. A otimização de fatores como densidade de corrente, potencial elétrico, pH e a composição iônica da água de alimentação é determinante para maximizar a taxa de remoção do fluoreto e a eficiência energética do sistema.

O efeito da densidade de corrente, por exemplo, foi detalhadamente avaliado por Grzegorzek & Majewska-Nowak (2021) em um sistema de ED em batelada utilizando membranas de troca aniônica monovalentes seletivas. Em seu estudo com soluções modelo contendo de 5 a 200 $mg.L^{-1}$ de fluoreto, os autores aplicaram densidades de corrente de 0,78, 1,72 e 2,34 $mA.cm^{-2}$. Notavelmente, observou-se que um aumento na densidade de corrente resultou em uma diminuição na eficiência de remoção de fluoreto. Apesar disso, o processo demonstrou alta eficácia, alcançando taxas de remoção de aproximadamente 90% para as concentrações iniciais mais elevadas (100 e 200 $mg.L^{-1}$) e conseguindo reduzir a concentração de fluoreto para abaixo de 1,5 $mg.L^{-1}$ em soluções com baixo teor inicial (5 e 10 $mg.L^{-1}$), tudo isso com um consumo energético específico entre 0,14 e 0,42 $kWh.m^{-3}$.

De forma mais abrangente, Aliaskari & Schäfer (2021) investigaram a remoção simultânea de nitrato, arsênio e fluoreto de águas subterrâneas salobras sintéticas, testando uma vasta gama de condições operacionais. Operando com potenciais elétricos de 5 a 25 V, o estudo revelou que potenciais mais baixos (5 V) favorecem a seletividade para íons monovalentes, enquanto potenciais mais altos (>15 V) aumentam a remoção de todos os íons, diminuindo a seletividade. Um dos achados mais significativos foi o impacto da salinidade: um aumento de 0 para 10 $g.L^{-1}$ de NaCl na água de alimentação reduziu a taxa de remoção de fluoreto de 94% para 72%, evidenciando a forte competição iônica com outros ânions de maior mobilidade. Curiosamente, a remoção de fluoreto mostrou-se independente das variações de pH (na faixa de 2 a 12) e da concentração inicial do contaminante (na faixa de 10 a 250 $mg.L^{-1}$).

A questão da competição iônica e da seletividade das membranas é, de fato, um ponto central na desfluoretação por ED. Em um estudo comparativo, Lahnid et al. (2024) avaliaram a performance de três diferentes membranas de troca aniônica (ACS, AFN e AXE) operando com uma corrente imposta de 0,12 A, o que corresponde a uma densidade

de corrente de aproximadamente 3,33 $mA.cm^{-2}$ em sua célula de laboratório. Eles constataram que nenhuma das membranas era preferencialmente seletiva ao fluoreto. A ordem de seletividade dos ânions foi determinada como $Cl^- > NO_3^- > F^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$, o que explica por que a presença de cloretos e nitratos, comuns em águas naturais, pode comprometer a eficiência da remoção de fluoreto. Mesmo com a melhor combinação de membranas (ACS/CMX), a taxa de remoção de fluoreto alcançada foi de 63%, reforçando que a composição da matriz aquosa é um fator preponderante no desempenho do processo.

A eficiência do processo pode ser caracterizada por três parâmetros principais: extração percentual, eficiência da corrente e consumo energético. A extração percentual – Ep (%) - determina a quantidade de massa ou a concentração de íons transferidos do compartimento do efluente para o concentrado, em uma eletrodiálise. Este parâmetro pode ser calculado pela (Equação 1 (Müller,2013).

$$E_p\ (\%) = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100 \text{ (Equação } \mathbf{1)}$$

onde:

E_p (%) = Extração percentual (%).
C_i = Concentração inicial de íons no compartimento do efluente ($g \cdot L^{-1}$).
C_f = Concentração final de íons no compartimento do efluente ($g \cdot L^{-1}$).

A quantidade de corrente que é efetivamente aplicada para a extração de íons de uma solução pode ser calculada através da eficiência da corrente, expressa pela Equação 2 (Yan, 2015).

$$Ec\ (\%) = [(zj \times F \times V \times \Delta C / I \times \Delta t)] \times 100 / nm] \text{ (Equação 2)}$$

onde:

Ec (%) = Eficiência da corrente (%).
zj = Número de Valência.
F = Constante de Faraday (A.s/mol).
V = Volume (L).
ΔC = Concentração molar transferida durante o tempo de ensaio ($mol.L^{-1}$).

I = Corrente (A).

Δt = Tempo (s).

nm = Número de pares de membranas.

O consumo energético específico (Ce) do tratamento é calculado conforme a Equação 3 (Martí-Calatayud, 2021):

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

Onde:

• Ce = Consumo energético específico ($kWh.kg^{-1}$)

• U = Potencial elétrico (V)

• I = Corrente elétrica (A)

• t = Tempo de operação (h)

• V = Volume da solução (L)

• Ci = Concentração inicial de íons fluoreto no compartimento de diluído ($g \cdot L^{-1}$)

• Cf = Concentração final de íons fluoreto no compartimento de diluído ($g \cdot L^{-1}$)

Para determinar o consumo energético total, a curva de potência (P = U × I) em função do tempo pode ser integrada numericamente. Este procedimento é realizado utilizando a regra do trapézio, um método amplamente aplicado na literatura no cálculo da área sob a curva (Zmirli, (2023); Martí-Calatayud (2021)). A área resultante representa a energia total consumida ao longo de todo o processo. O cálculo é realizado utilizando a forma de somatório da regra do trapézio, conforme demonstrado na Equação 4:

$$\text{Área} \approx (\Delta t / 2) \times [P(t_0) + 2 \times \Sigma P(t_i) + P(t_n)] \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde:

• Δt = Intervalo de tempo entre as medições consecutivas

• $P(t_0)$ = Valor da potência no ponto inicial

• $P(t_i)$ = Valores de potência nos pontos intermediários

• $P(t_n)$ = Valor da potência no ponto final

A Equação 4 calcula a energia total consumida (em kWh). Este valor é então dividido pela massa total de fluoreto removida para se obter o consumo energético específico final (em $kWh.kg^{-1}$), que representa a eficiência energética global do ensaio.

Outro parâmetro utilizado na avaliação do desempenho da ED é a taxa de desmineralização - Td (%). Esta taxa expressa a quantidade total de íons removidos da solução, em um sistema de eletrodiálise. Este parâmetro pode ser calculado a partir da medida da condutividade (λ) por meio da equação 5 (Benvenuti,2017).

$$Td\ (\%) = [(\lambda_i - \lambda_t) / \lambda_i] \times 100 \quad \text{(Equação 5)}$$

onde:

Td (%) = Taxa de desmineralização (%).

λi = Condutividade inicial da solução no compartimento do efluente ($mS.cm^{-1}$).

λt = Condutividade da solução em função do tempo de ensaio no compartimento do efluente ($mS.cm^{-1}$).

Deve ser considerado que a redução da concentração de íons no compartimento diluído ocasiona o decréscimo da eficiência da corrente e o aumento do consumo energético no sistema . Quando ocorre a escassez de íons neste compartimento, acontece a queda brusca na eficiência da corrente e o aumento no consumo de energia.

3.5.3 Eletrodiálise reversa

A Eletrodiálise Reversa (EDR) é uma evolução do processo de eletrodiálise convencional, projetada para superar uma de suas principais limitações operacionais: a incrustação (fouling) das membranas de troca iônica. A tecnologia tem se mostrado robusta e eficiente para a dessalinização de águas salobras e o tratamento de efluentes, garantindo uma operação mais estável e com menor necessidade de manutenção química (Bazinet & Geoffroy, 2020; Al-Amshawee et al., 2020).

No processo de eletrodiálise convencional, a migração de íons através das membranas pode levar à formação de depósitos insolúveis em suas superfícies, um

fenômeno conhecido como incrustação ou *fouling*. Este problema é particularmente acentuado pela polarização por concentração, que ocorre quando o gradiente de concentração de íons na interface membrana-solução se torna muito elevado. A polarização excessiva pode causar a dissociação da água, alterando o pH local e promovendo a precipitação de sais de baixa solubilidade, como carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), além de matéria orgânica e coloides (Bazinet & Geoffroy, 2020; Hansima et al., 2021). A incrustação reduz a eficiência do processo, aumenta o consumo de energia e pode danificar permanentemente as membranas, exigindo paradas para limpeza química (Gurreri et al., 2020).

A inovação central da EDR é a inversão periódica da polaridade dos eletrodos a cada 15 a 60 minutos em geral. Ao inverter o campo elétrico, o fluxo de íons também é invertido. Consequentemente, os cátions que se moviam em direção ao cátodo passam a se mover na direção oposta, e o mesmo ocorre com os ânions. Para que o processo de dessalinização continue, as válvulas hidráulicas também são comutadas simultaneamente, de modo que o compartimento que antes era de diluído se torna de concentrado, e vice-versa (Al-Amshawee et al., 2020).

Este mecanismo de reversão promove a autolimpeza das membranas. Os depósitos de incrustação que começaram a se formar na superfície da membrana no ciclo anterior são forçados a se desprender e são arrastados pelo fluxo da solução que agora passa pelo compartimento. Como descrevem Gurreri et al. (2020), esta inversão de polaridade quebra a camada de polarização e remove as incrustações, restaurando a performance da membrana e permitindo uma operação contínua e mais eficiente.

As principais vantagens da EDR sobre a ED convencional é sua capacidade de controlar a incrustação, o que resulta em:

• Redução da necessidade de limpeza química: A autolimpeza contínua minimiza a necessidade de dosagem de produtos químicos anti-incrustantes e de paradas para limpeza (Hansima et al., 2021).

• Maior vida útil das membranas: Ao prevenir a formação de depósitos duros e a degradação química, a EDR prolonga a durabilidade das membranas (Al-Amshawee et al., 2020).

• Operação mais estável: O processo mantém uma eficiência de remoção de sais mais constante ao longo do tempo (Gurreri et al., 2020).

• Altas taxas de recuperação de água: A EDR pode operar com altas taxas de recuperação (tipicamente > 90%) com menor risco de incrustação (Al-Amshawee et al., 2020).

Devido a essas vantagens, a EDR é amplamente utilizada no tratamento de águas salobras para produção de água potável e em aplicações industriais. Estudos demonstram sua eficácia na remoção de íons específicos, como o fluoreto, de águas subterrâneas. Patrocínio et al. (2019) investigaram a aplicação da EDR para a remoção de fluoreto, destacando a influência de parâmetros operacionais na eficiência do processo. Mais recentemente, Xu et al. (2021) demonstraram em um estudo piloto a viabilidade da EDR para recuperar águas residuais municipais, avaliando o efeito dos parâmetros operacionais na qualidade da água e no consumo de energia.

Em resumo, a Eletrodiálise Reversa representa um avanço tecnológico significativo que viabiliza o tratamento de águas mais complexas e com maior potencial de incrustação, tornando o processo de dessalinização por membranas mais robusto, sustentável e economicamente viável para uma gama mais ampla de aplicações.

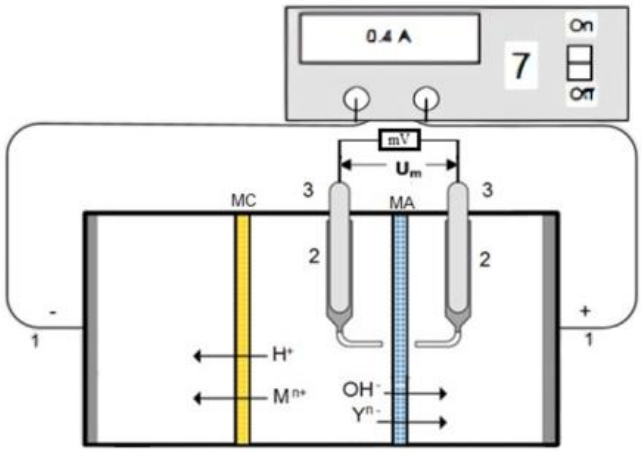
3.6. Cronopotenciométria

A cronopotenciometria é um método eletroquímico amplamente utilizado para investigar a transferência de massa e as reações que ocorrem em soluções eletrolíticas próximas a eletrodos e membranas de troca iônica (Barros et al., 2021). Esta técnica pode ajudar a prever e evitar problemas indesejáveis na operação de um sistema de eletrodiálise (ED), como a formação de camadas de incrustações ou a obstrução dos canais de fluxo iônico, que podem afetar a eficiência e a durabilidade do processo.

Devido à seletividade das membranas de troca iônica para contra-íons, o transporte de contra-íons ocorre mais rápido através da fase da membrana do que no eletrólito, onde tanto contra-íons quanto co-íons carregam a corrente. Consequentemente, quando uma força motriz (um gradiente de potencial elétrico - U) é aplicada entre os dois lados de uma membrana, gradientes de concentração se desenvolvem perto da interface

membrana/eletrólito (Nikonenko, 2010). Especificamente, a concentração de contra-íons diminui perto da superfície da membrana no compartimento diluído (o compartimento central, no caso da membrana de troca catiônica mostrada na 4), enquanto aumenta no compartimento de concentração (compartimento catódico no caso da membrana de troca catiônica mostrada na Figura 4). De uma maneira mais simples, as duas camadas de limite de difusão são desenvolvidas nas proximidades da membrana. A redução da concentração de espécies iônicas na camada limite de difusão próxima à superfície do eletrodo pode levar a uma queda de potencial. Essa redução ocorre devido à diminuição da taxa de transferência de massa dos íons para a superfície da membrana, resultando em uma diminuição da corrente elétrica que passa pelo sistema, registrada nos cronopotenciogramas (Barros, 2021; Martí-Calatayud, 2014).

Figura 4- Diagrama experimental usada para realizar ensaios de cronopotenciometria. (1) eletrodos de grafite; (2) capilares de Luggin de vidro; (3) eletrodos de referência de (Ag/AgCl); MC e MA - membranas catiônicas e aniônicas; e um multivoltímetro em mV.



Fonte: Adaptado Benvenuti,2017

Dependendo da magnitude da corrente aplicada, o desenvolvimento das camadas limite de difusão é mais ou menos severo e U_m evolui de forma diferente durante a aplicação dos pulsos de corrente. A Figura 5 mostra uma representação esquemática da relação entre os sinais aplicados na forma de corrente contínua, os efeitos de polarização da concentração originados próximo à interface membrana/solução e a resposta resultante observada nos cronopotenciogramas. A resposta em U_m é muito rápida e praticamente

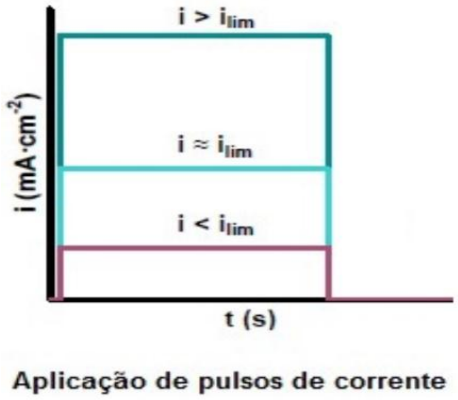
semelhante a um pulso de corrente em baixas densidades de corrente aplicadas. O cronopotenciograma mostra um aumento imediato de U_m no início do pulso de corrente. Isso está relacionado à resistência ôhmica do sistema de membrana. Portanto, o aumento de U_m com o tempo é muito pequeno e U_m permanece quase constante até que a corrente cesse (Benvenuti,2017; Cheng, 2017).

Mas a concentração de contra-íons na superfície da membrana diminui com o aumento da densidade da corrente. Quando a concentração de contra-íons perto da superfície da membrana se aproxima de zero, o aumento da corrente pode atingir uma condição limite. Nesse caso, há um aumento na resistência elétrica do sistema de membrana devido à escassez de íons perto da superfície da membrana, e há um aumento acentuado em U_m.

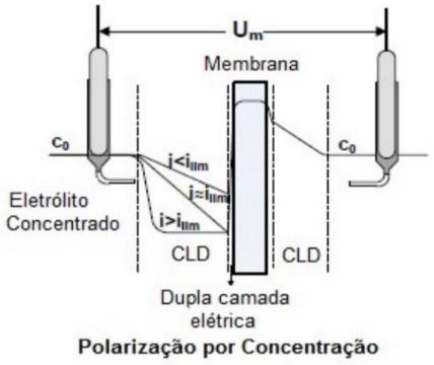
Esse esgotamento iônico marca a transição para um regime de transporte limitado pela difusão, onde a resistência do sistema aumenta drasticamente (Nikonenko, 2017). Quando a densidade de corrente aplicada ultrapassa o valor de i_{lim}, o sistema entra no regime sobre-limite. Nesse estágio, o aumento da queda de potencial (Um) torna-se mais acentuado e ocorre em tempos de transição mais curtos. Esse fenômeno está associado a um aumento tanto no valor final de Um quanto na espessura da camada limite de difusão (CLD), indicando uma intensificação da polarização por concentração (Benvenuti, 2017).

Figura 5- Relação entre o sinal de entrada da corrente aplicada (a), os perfis de concentração de contra-íons próximos à superfície da membrana (b) e a resposta em Um da membrana em função do tempo (c).

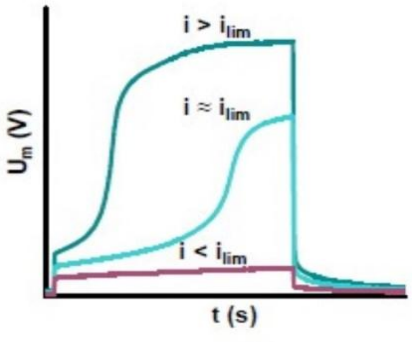
a)



b)



c)

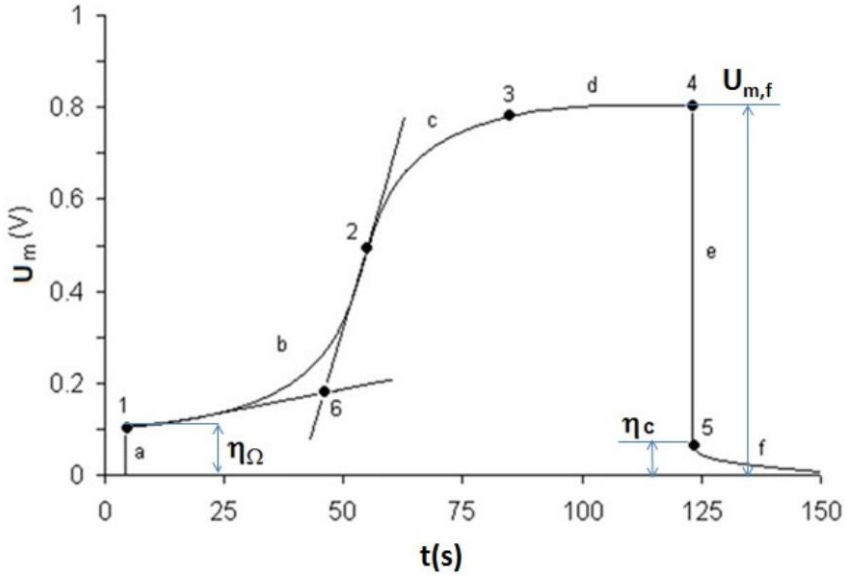


Fonte: Benvenuti, 2017

Conforme as diferentes respostas cronopotenciométricas que são possíveis de obter em função da corrente aplicada, o comportamento das membranas pode ser dividido em

três diferentes regimes de corrente: o regime de sub-limite das densidades de corrente, também conhecido como região ôhmica, o comportamento correspondente a densidades de corrente próximas do i_{lim} e o regime de corrente superior a limite das densidades de corrente (Barros, 2021; Martí, 2014). Além da determinação do valor i_{lim} e do estado estacionário do sistema em diferentes densidades de corrente, a cronopotenciometria também fornece a dinâmica pela qual o equilíbrio é alcançado (Barros, 2021; Martí-Calatayud, 2014). Isso nos permite separar o potencial total do sistema de membrana, U, em diferentes contribuições. A decomposição da resposta cronopotenciométrica correspondente a uma membrana de troca iônica sob a aplicação de uma corrente superior a limite é esquematicamente representada na Figura 6.

Figura 6- Representação esquemática das diferentes regiões que aparecem nas curvas cronopotenciométricas registradas nas correntes superiores à limite.



Fonte: Adaptado de Marder,2013

As curvas cronopotenciométricas podem ser divididas nas seguintes regiões, conforme indicado a seguir:

A parte inicial desta curva cronopotenciométrica é caracterizada por três regiões distintas: a primeira (a), limitada pelo ponto 1, é praticamente vertical, sua altura é igual à queda ôhmica do sistema, incluindo a membrana e a solução (Benvenuti, 2017; Marder, 2013). A segunda região (b) corresponde a um pequeno aumento do potencial até o ponto

de inflexão 2. Isto é devido ao decréscimo da concentração da solução próximo à superfície da membrana, guiado principalmente por processos de eletro-difusão. Depois de passar o ponto de inflexão (região c), outros mecanismos de transferência de massa até a superfície da membrana, principalmente convecção, tornam-se importantes (Marder,2014; Martí-Calatayud, 2014). Finalmente, o sistema atinge um estado de equilíbrio (ponto 3) onde o potencial não varia mais com o tempo (região d) (Buzzi, 2013).

Às vezes, a parte destas curvas cronopotenciométricas, que corresponde aos processos que ocorrem após a interrupção da corrente, também é estudada (Martí-Calatayud, 2014; Pismenskaya, 2004). A diferença de potencial entre os pontos 4 e 5 (secção e) é igual a queda de potencial sobre o sistema de membrana polarizado no momento em que a corrente é interrompida (Marder, 2006; Pismenskaya, 2004). A última secção (f) descreve a relaxação de difusão do sistema (Benvenuti,2017; Pismenskaya, 2004).

Alguns autores (Barros, 2021; Benvenuti, 2017; Marder,2007; Pismenskaya, 2004) interpretam o tempo do ponto de inflexão (ponto 2, Figura 6) como o tempo de transição. Isso se deve ao fato de que este ponto divide a curva em seções onde ocorrem dois processos distintos. Após este ponto, a convecção desempenha um papel significativo no transporte dos íons para a superfície da membrana; no entanto, antes deste ponto, sua contribuição é quase nula. Os valores de tempo de transição são determinados pelo cálculo da tangente das curvas entre as regiões de lento e rápido aumento de potencial, que correspondem à transição do transporte governado pelo mecanismo de difusão para o de convecção. Vale ressaltar que esses valores obtidos pelas tangentes divergem do tempo de transição determinado pelo ponto de inflexão. Embora não haja uma resposta definitiva sobre qual método é o mais correto para determinar o tempo de transição, nesta pesquisa optou-se por considerar os valores obtidos pelas tangentes, o tempo de transição, τ, pode ser calculado a partir da equação de Sand (Barros, 2021):

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{\boldsymbol{\pi}\, \boldsymbol{D}}{\boldsymbol{4}} \left(\frac{\boldsymbol{C_0}\, \boldsymbol{Z_j F}}{\boldsymbol{t_j^m - t_j^s}} \right) \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{i^2}} \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que D é o coeficiente de difusão do sal em solução ($m^2.s^{-1}$), C_0 é a concentração do sal em solução ($mol.L^{-1}$), z_j é a carga do contra-íon, F é a constante de Faraday ($A.s.mol^{-1}$), i é a densidade da corrente ($A.m^{-2}$) e t_j^m é o número de transporte do contra-íon na membrana e na solução, respectivamente. O número de íons que se movem pela membrana pode ser calculado usando uma fórmula que pode ser encontrada a partir da curva cronopotenciométrica criada para cada corrente aplicada (Nebavskaya, 2016; Marder, 2013). A corrente consumida por um íon específico em relação à corrente total é chamada de número de transporte de um íon. No caso de uma membrana 100% permesseletiva, os contra-íons usam toda a corrente aplicada à membrana, com um número de transporte igual a 1. Como resultado, o número de transporte dos co-íons na membrana é zero (Nebavskaya,2016; Marder, 2013.)

3.7. Destilação por membrana

A Destilação por Membrana (DM) é um processo de separação termicamente acionado que utiliza uma membrana microporosa e hidrofóbica para separar componentes de uma mistura líquida. O processo foi inicialmente patenteado por Bodell em 1963 e aprimorado por Findley em 1967, mas só ganhou atenção nas últimas duas décadas com o avanço de membranas poliméricas de alto fluxo e seletividade (Boubakri et al., 2024). Atualmente, a DM é considerada uma alternativa promissora aos processos convencionais de dessalinização, como a osmose reversa, especialmente para o tratamento de águas de alta salinidade, e tem sido amplamente estudada para o tratamento de águas residuais e produção de água potável (Patel et al., 2025).

O princípio fundamental da DM baseia-se na criação de uma diferença de pressão de vapor através da membrana, induzida por um gradiente de temperatura. A solução de alimentação aquecida é mantida em contato com uma das interfaces da membrana, enquanto a interface oposta é mantida a uma temperatura inferior. Devido à natureza hidrofóbica da membrana, apenas o vapor de água pode atravessar os poros, enquanto a solução líquida e os solutos não voláteis são retidos (Boubakri et al., 2024; Gontarek-Castro & Castro-Muñoz, 2024). Esse processo ocorre a pressões próximas da atmosférica e a temperaturas geralmente abaixo de 100 °C, combinando os princípios da destilação térmica com a tecnologia de membranas (Boubakri et al., 2024).

Apesar de suas vantagens, a DM enfrenta desafios operacionais significativos, sendo o *fouling* (incrustação) e o *wetting* (molhagem) os mais críticos. O *fouling* ocorre quando partículas, matéria orgânica ou sais inorgânicos se depositam na superfície da membrana ou obstruem seus poros, resultando em um declínio do fluxo de permeado e na redução da eficiência de separação. O *wetting*, por sua vez, é um fenômeno ainda mais severo, no qual a solução de alimentação líquida penetra e preenche os poros da membrana, eliminando a interface líquido-vapor e permitindo a passagem de contaminantes para o permeado. Isso leva a uma redução da hidrofobicidade da membrana e à contaminação do permeado, comprometendo a qualidade da água produzida e, em casos extremos, levando à falha completa do processo (Meng et al., 2024).

3.7.1 Características e vantagens da destilação por membranas

As vantagens da DM em relação a processos como a osmose inversa e a destilação convencional são notáveis, destacando-se a alta eficiência e seletividade na separação de componentes (Alessandro et al., 2025).

Uma das principais características da DM é sua capacidade de operar em temperaturas moderadas (30-80 °C) e pressão ambiente, o que a torna compatível com fontes de calor de baixo grau ou calor residual, resultando em um menor consumo energético em comparação com outras técnicas de separação (Alessandro et al., 2025; Patel et al., 2025). Além disso, a DM é menos sensível a *fouling* e polarização por concentração, e pode teoricamente atingir rejeição completa de solutos não-voláteis, o que a torna ideal para o tratamento de águas altamente salinas e oleosas (Alessandro et al., 2025).

A técnica também é vantajosa por seus menores requisitos mecânicos e pelo uso de membranas quimicamente resistentes, o que contribui para uma alta recuperação de água e um risco reduzido de *fouling* (El Charif et al., 2025). Essas características fazem da DM uma tecnologia promissora para o desenvolvimento de sistemas de tratamento descentralizados e estratégias de *zero liquid discharge* (ZLD) (Alessandro et al., 2025).

No entanto, a DM não está isenta de desafios. A formação de incrustações (*scaling*) nas membranas pode reduzir a eficiência do processo e aumentar os custos de

manutenção. Além disso, embora o consumo energético seja potencialmente baixo, a necessidade de aquecer a solução de alimentação e a utilização de bombas para manter o fluxo de líquido podem impactar o balanço energético global do sistema (Patel et al., 2025). Em resumo, a Destilação por Membranas é uma técnica de separação eficiente e seletiva, capaz de separar componentes de soluções líquidas com alta precisão e produzir água potável de alta qualidade. A técnica também pode ser utilizada em processos de recuperação de solventes e tratamento de águas residuais. No entanto, a formação de incrustações e o consumo de energia podem ser limitações para a aplicação da técnica em alguns processos industriais.

3.7.2 Configurações da DM

Existem quatro configurações principais para o processo de Destilação por Membrana (DM), que se diferenciam pelo método utilizado para impor a diferença de pressão de vapor através dos poros da membrana, a qual impulsiona o fluxo de permeado (Ali et al., 2024). As configurações são:

•Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD): É a configuração mais simples e estudada. Nela, uma solução aquosa fria (destilado) é mantida em contato direto com o lado oposto da membrana em relação à alimentação aquecida. A principal desvantagem é a alta perda de calor por condução através da membrana, o que reduz a eficiência térmica (Ali et al., 2024).

•Destilação por Membrana com Separação de Ar (AGMD): Um espaço de ar estagnado é interposto entre a membrana e uma superfície de condensação fria. Isso minimiza as perdas de calor por condução, mas o espaço de ar adiciona uma resistência à transferência de massa, o que pode reduzir o fluxo de permeado (Ali et al., 2024).

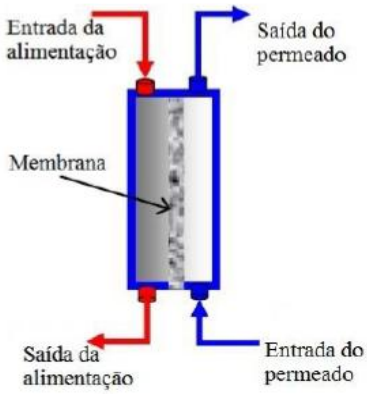
•Destilação por Membrana com Gás de Varredura (SGMD): Um gás inerte e frio varre o lado do permeado da membrana, carregando as moléculas de vapor para um condensador externo. Esta configuração é menos estudada e geralmente apresenta uma taxa de produção de permeado mais baixa, sendo mais aplicada para a remoção de compostos orgânicos voláteis (Ali et al., 2024).

•Destilação por Membrana a Vácuo (VMD): Uma pressão de vácuo é aplicada no lado do permeado, criando uma forte força motriz para o transporte de vapor, que é então condensado externamente. A VMD geralmente alcança fluxos de permeado mais altos, mas requer equipamento adicional (bomba de vácuo) e apresenta um risco maior de molhagem da membrana (*wetting*) devido às maiores pressões transmembrana (Ali et al., 2024).

A Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD), por ser a configuração mais simples, é a mais investigada para aplicações como a dessalinização de água do mar, água salobra e soluções hipersalinas (Mesquita et al., 2025). No processo, a solução de alimentação aquecida circula em contato com uma face da membrana hidrofóbica, enquanto o permeado frio circula na face oposta. A diferença de temperatura estabelece um gradiente de pressão de vapor, que é a força motriz para a transferência de massa: a água evapora na interface quente, atravessa os poros da membrana na forma de vapor e condensa na interface fria. A principal desvantagem deste método é a perda de calor por condução, que ocorre diretamente através da membrana, reduzindo o gradiente térmico e, consequentemente, a eficiência do processo (Ali et al., 2024; Mesquita et al., 2025)

No entanto, apesar de sua simplicidade, a configuração de Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD) apresenta desafios operacionais (figura 7). Um dos principais é a formação de incrustações (*scaling*) na superfície da membrana, causada pelo acúmulo e precipitação de sais, como o gesso ($CaSO_4$). Esse fenômeno não apenas obstrui os poros, reduzindo o fluxo de permeado, mas também pode levar à intrusão de cristais na matriz da membrana, comprometendo sua integridade e vida útil (Hu et al., 2024). Além disso, a estabilidade térmica das membranas poliméricas é um fator limitante. Membranas de PVDF, por exemplo, podem exibir um declínio significativo na eficiência de remoção em temperaturas elevadas, enquanto membranas de PTFE demonstram maior desempenho consistente, mesmo em temperaturas mais altas, devido à sua estabilidade química e estrutural superior (Turk et al., 2024).

Figura 7- Esquema do funcionamento da destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD).



Fonte: Venzke, 2021

Conforme anteriormente mencionado, a seleção da configuração de DM mais adequada depende da aplicação específica. Embora a presente tese se concentre na DCMD para a remoção de flúor, as outras configurações (AGMD, SGMD, VMD) possuem relevância em diferentes cenários.

Uma visão geral da tecnologia de DM revela um campo em constante inovação, com o desenvolvimento de membranas super-hidrofóbicas e de alto fluxo. O potencial da DM para competir com tecnologias estabelecidas, como a Osmose Reversa (OR), depende da sua eficiência energética. A viabilidade econômica da DM aumenta significativamente quando o processo é acoplado a fontes de energia renovável (como solar) ou ao aproveitamento de calor residual de baixo grau, o que reduz a necessidade de energia primária e posiciona a DM como uma alternativa mais sustentável em diversos contextos de tratamento de água e efluentes (Gontarek-Castro & Castro-Muñoz, 2024; Turk et al., 2024).

O gradiente térmico estabelecido entre os lados da alimentação e do permeado da membrana é a força motriz fundamental para o transporte de massa na Destilação por Membrana (DM). Um aumento na diferença de temperatura eleva a pressão de vapor de forma exponencial, o que intensifica a força motriz e, consequentemente, aumenta o fluxo de permeado (Sharma et al., 2025). Estudos recentes confirmam essa relação direta. Por exemplo, uma investigação sobre a Destilação por Membrana a Vácuo (VMD) demonstrou que elevar a temperatura da alimentação de 40 °C para 50 °C resultou em um

aumento de 22% a 52% no fluxo de massa, atribuído à maior pressão de vapor (Anqi et al., 2025).

Embora um fluxo maior possa, teoricamente, mascarar problemas de seletividade por um efeito de diluição, pesquisas indicam que a integridade da membrana e a alta rejeição de solutos são mantidas mesmo em condições de fluxo elevado. O mesmo estudo de VMD, por exemplo, registrou taxas de rejeição de sal entre 99,63% e 99,99% em todas as condições operacionais, confirmando a eficácia do processo (Anqi et al., 2025). A temperatura, no entanto, não afeta apenas a força motriz; ela também pode alterar as propriedades estruturais da membrana. Foi observado que o diâmetro dos poros de uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) pode aumentar em até 26,76% quando a temperatura sobe de 17 °C para 70 °C, um fator que influencia a permeabilidade ao vapor (Sharma et al., 2025).

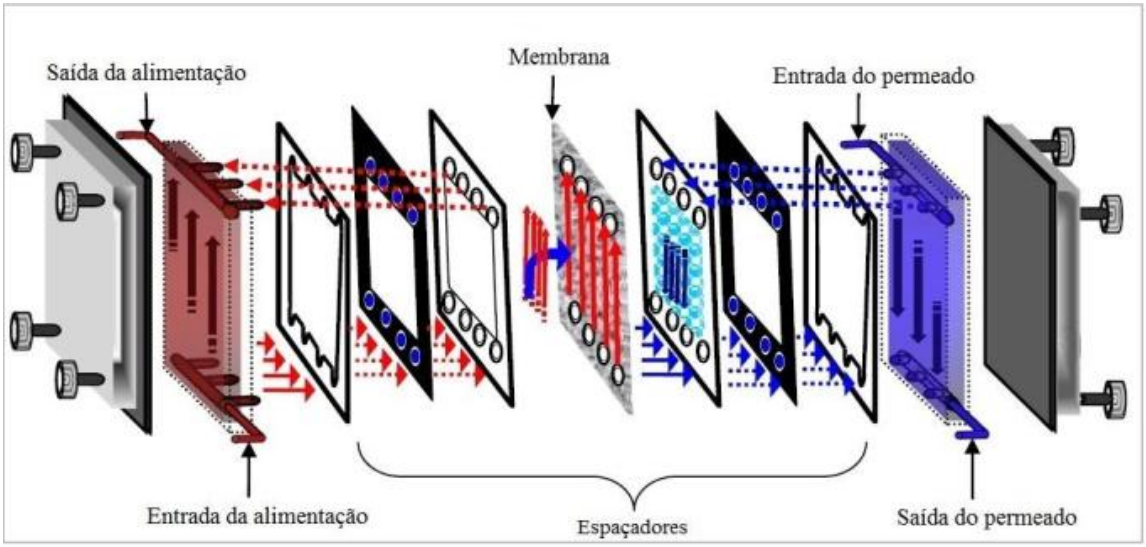
Além da temperatura, o desempenho e a seletividade do processo de DM são fortemente afetados pela qualidade da água de alimentação, especialmente pelo seu potencial de incrustação (*fouling*). A presença de matéria orgânica e coloides na alimentação pode levar à formação de uma camada de incrustação na superfície da membrana, o que restringe o desempenho do sistema (Ding et al., 2025). O *fouling* orgânico, em particular, é um desafio complexo devido aos seus efeitos sinérgicos com outros tipos de incrustação e fatores ambientais, exigindo estratégias de controle como pré-tratamento adequado e modificação da superfície da membrana para garantir uma operação estável e eficiente (Ding et al., 2025).

Jang et al. (2022) também abordam o Índice de Fouling Coloidal (IFC) em seu estudo. O IFC é determinado pela monitoração do fluxo de permeado ao longo do tempo durante os testes de filtração. O declínio no fluxo de permeado é atribuído à formação de incrustações coloidais na superfície da membrana. Dessa forma, o IFC fornece informações valiosas sobre o potencial de fouling coloidal em um sistema.

3.7.3 Módulo de Destilação por Membranas

Existem diversas opções de módulos de membrana para DM, incluindo as configurações de folha plana, espiral e tubular, que devem ser cuidadosamente selecionadas para garantir a eficiência da recuperação de calor e estabilidade térmica. Geralmente, os módulos utilizados em laboratórios são projetados para funcionar com membranas de folha plana, pois são altamente versáteis, fáceis de manusear e podem ser removidos com facilidade para limpeza, análise ou substituição (Venzke, 2021). A seleção adequada do módulo de membrana é fundamental para garantir a eficiência da destilação e o módulo de membrana de folha plana por isso foi escolhido para esse trabalho, o qual é apresentada na figura 8.

Figura 8- Módulo de membrana de folha plana, membranas e espaçadores são empilhados entre duas placas nas extremidades.



Fonte: Venzke, 2021

3.7.4 Membranas para o Processo de DM

A eficácia de qualquer processo de DM está intrinsecamente ligada às características da membrana utilizada. As membranas de DM são hidrofóbicas e microporosas, com tamanhos de poro que variam de 0,001 a 1 μm, e são comumente

fabricadas a partir de polímeros como politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) (Gontarek-Castro & Castro-Muñoz, 2024). A fabricação dessas membranas envolve diversas técnicas, como a separação de fases por indução de não-solvente (NIPS), separação de fases por indução térmica (TIPS) e eletrofiação (*electrospinning*). No entanto, a sustentabilidade desses processos é um ponto de atenção, pois frequentemente envolvem o uso de polímeros não-biodegradáveis e solventes tóxicos (Gontarek-Castro & Castro-Muñoz, 2024).

Para garantir a eficácia das membranas, é essencial que elas sejam hidrofóbicas, ou seja, que seus poros não sejam molhados pela fase líquida da solução aquosa de alimentação. Isso ocorre porque a redução da hidrofobicidade facilita a difusão da alimentação pelos poros, o que pode resultar na contaminação do permeado. Portanto, é fundamental que as membranas sejam adequadamente selecionadas e projetadas para garantir que sejam hidrofóbicas e preservem a pureza do permeado produzido. (Venzke, 2021).

Entre os materiais utilizados para a fabricação de membranas, materiais poliméricos com baixa energia superficial, como PTFE, PP, PE e PVDF, o PTFE é considerado um material ideal, pois possui a menor energia superficial e é altamente cristalino, com excelente estabilidade térmica e resistência química. Essas propriedades tornam as membranas de PTFE altamente eficazes na preservação da pureza do permeado produzido durante a destilação por membrana. (Venzke, 2021; Damtie, 2019).

O trabalho de Turk et al. (2024) concentrou-se na comparação de desempenho entre membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) e fluoreto de polivinilideno (PVDF) no tratamento de efluentes quimicamente agressivos e a altas temperaturas, provenientes de processos de oxidação anódica. Os experimentos foram conduzidos em um sistema DCMD de laboratório, com uma vazão de 4,5 L/min e temperatura do permeado mantida a 10°C. A principal conclusão foi a superioridade incontestável da membrana de PTFE. Enquanto a membrana de PVDF apresentou um declínio acentuado na eficiência de remoção à medida que a temperatura da alimentação aumentava de 50°C para 80°C, a membrana de PTFE manteve um desempenho estável e altamente eficiente, com taxas de remoção superiores a 99% para a maioria dos íons (sulfato, ferro, alumínio) e alta remoção de COD (85,7%) e TOC (86%). Os autores atribuíram essa diferença à maior

estabilidade química e térmica do PTFE, bem como às suas propriedades físicas superiores, como maior porosidade e uma superfície com características antiaderentes que previne mais eficazmente o *fouling*. O estudo demonstrou que, para aplicações industriais exigentes, a escolha do material polimérico é um fator crítico, sendo o PTFE uma opção mais confiável para garantir a longevidade e a consistência do processo de DM.

3.7.5 Transferência de Calor e Massa

Na Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD), os fenômenos de transferência de calor e massa ocorrem de forma simultânea e interdependente (Oh et al., 2022). A transferência de calor através da membrana é um processo complexo, mediado por dois mecanismos principais: o calor latente de vaporização, que corresponde à energia consumida para evaporar a água na interface da alimentação, e a condução de calor através da matriz da membrana e dos gases presentes em seus poros (Oh et al., 2022).

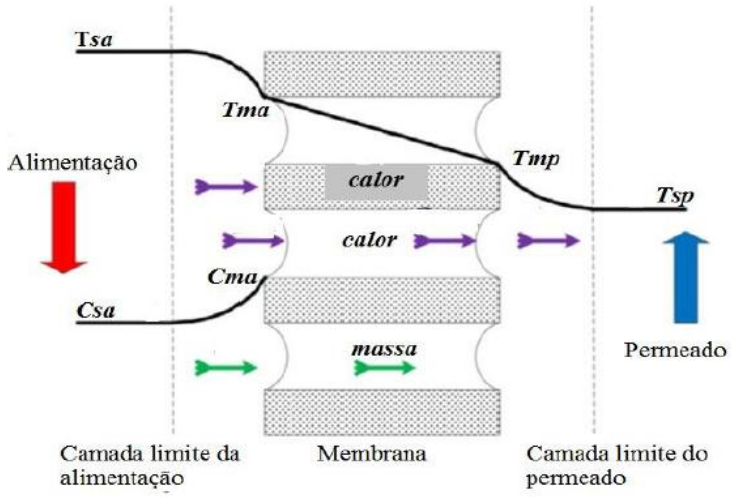
A condução térmica representa uma perda de energia inevitável, transferindo calor diretamente da alimentação quente para o permeado frio sem contribuir para o transporte de vapor (Abrofarakh et al., 2025; Oh et al., 2022). A magnitude dessa perda é influenciada pela condutividade térmica do material da membrana; por exemplo, membranas de PVDF, apesar de suas boas propriedades de hidrofobicidade e estabilidade, possuem uma condutividade térmica relativamente alta, o que pode acentuar a perda de calor por condução (Oh et al., 2022).

Paralelamente, a transferência de massa é impulsionada pela diferença de pressão de vapor entre os dois lados da membrana, um gradiente que depende exponencialmente da diferença de temperatura (Abrofarakh et al., 2025). O transporte de vapor de água através dos poros hidrofóbicos da membrana é governado por uma combinação de mecanismos de difusão, como a difusão de Knudsen e a difusão molecular (Oh et al., 2022).

A transferência de calor em sistemas de membrana depende da camada limite de fluido presente nas membranas de alimentação e permeado. Essa camada limite cria uma resistência na transferência de calor, o que acaba reduzindo a temperatura

transmembranar. Isso ocorre porque a temperatura na superfície da membrana de alimentação (Tma) é menor do que a temperatura da solução de alimentação (Tsa), como explicado por Venzke (2021) (figura 9).

Figura 9-Transferência de massa e calor através da membrana, Tsa=temperatura da solução de alimentação; Tma=temperatura na superfície da membrana de alimentação; Tmp=temperatura na superfície do permeado da membrana; Csa = concentração da solução de alimentação;



Fonte: Venzke, 2021

O lado permeado é afetado pelo fenômeno de Coeficiente de Polarização por Temperatura (CPT), pois a temperatura da solução (Tsp) é diferente da temperatura da superfície (Tmp). Esse fenômeno é determinado pela Equação 7, que calcula a resistência à transferência de calor total em relação à resistência da camada limite (Venzke, 2021). Embora o CPT normalmente seja baixo, como observado por Schofield et al. (1987), o valor pode variar entre 0,4 e 0,7 em módulos de DM adequados. Vários métodos foram usados para diminuir a influência da polarização. Um deles é o uso de espaçadores.

$$\mathbf{CPT} = \frac{\mathbf{Tma - Tmp}}{\mathbf{Tsa - Tsp}} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

CPT é o coeficiente de polarização da temperatura;

Tma, a temperatura na superfície da membrana de alimentação;

Tmp, a temperatura na superfície da membrana no permeado;

Tsa, a temperatura da solução de alimentação;

Tsp, a temperatura da solução no permeado.

De maneira similar, a diferença entre a concentração na superfície da membrana de alimentação (Cma) e a concentração da solução de alimentação (Csa) leva à ocorrência da polarização de concentração. Esse fenômeno diminui a pressão de vapor de água, portanto, resulta em um fluxo de permeado inferior. O Coeficiente de Polarização por Concentração (CPC) é utilizado para descrever esse fenômeno e é definido como a razão da concentração dos compostos retidos na interface da membrana de alimentação pela concentração na solução de alimentação, como indicado na (Equação 8 (Sanmartino et al.; 2016; Belessiotis et al., 2016).

$$\mathbf{CPC} = \frac{\mathbf{Cma}}{\mathbf{Csa}} \quad \text{(Equação 8)}$$

Onde:

Cma, a concentração na superfície da membrana da alimentação;

Csa, a concentração da solução de alimentação.

3.7.6 Destilação por membranas para remoção de flúor

A técnica de Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD) tem sido relatada como uma opção eficaz para a remoção de fluoreto de águas contaminadas (Moran Ayala et al., 2018). O desempenho do processo é fortemente influenciado pelas condições operacionais, especialmente pela temperatura da alimentação, que afeta exponencialmente a pressão de vapor e, consequentemente, o fluxo de permeado (Sharma et al., 2025; Anqi et al., 2025). Além disso, a qualidade da água de alimentação, particularmente a presença de matéria orgânica e coloides, pode impactar o desempenho do sistema devido ao potencial de *fouling* (Ding et al., 2025).

Íons de flúor, outros contaminantes iônicos e moléculas de água líquida no lado de alimentação da membrana são impedidos de penetrar nas membranas altamente hidrofóbicas e a repulsão eletrostática da superfície da membrana, de modo que apenas o vapor pode passar (González et al., 2017).

Estudo conduzido por Moran Ayala et al. (2018) avaliou o desempenho da Destilação por Membrana de Contato Direto (DCMD) em comparação com a nanofiltração (NF) para desfluoretação. Para os experimentos de DCMD, foi utilizada uma membrana de fibra oca de polipropileno (PP) e uma água de alimentação sintética

complexa, contendo 15,0 mg.L^{-1} de fluoreto, além de íons de dureza (Ca^{2+}, Mg^{2+}) e matéria orgânica (ácido húmico). O sistema operou com uma temperatura média de 58°C no lado da alimentação e 20°C no lado do permeado, estabelecendo um gradiente térmico de aproximadamente 38°C. Os resultados demonstraram a alta seletividade da DCMD: a concentração de fluoreto no permeado permaneceu consistentemente abaixo do limite de detecção (<0,2 ppm), resultando em uma taxa de rejeição superior a 99,5%, independentemente da concentração na alimentação. Além disso, o processo de DCMD mostrou maior resistência a incrustações (*scaling*) e *fouling* em comparação com a NF. Uma das descobertas mais significativas foi a recuperação de cristais de fluoreto de cálcio (CaF_2) do concentrado de DM após resfriamento, confirmada por análise de DRX. O estudo concluiu que uma combinação sinérgica, utilizando a NF para uma pré-concentração e a DCMD para o tratamento final, é uma estratégia promissora para a purificação de águas contaminadas com fluoreto, permitindo a produção de água de alta pureza e a recuperação de um subproduto valioso.

Os íons de flúor não são encontrados frequentemente isolados na água de alimentação, e a tecnologia DM é comumente usada para água poluída, água residual industrial e água salobra. A composição da alimentação e seu comportamento físico e químico são alguns dos principais fatores que afetam o fluxo e o coeficiente de rejeição de flúor da unidade DM. O ajuste dos parâmetros operacionais da DM é uma das estratégias mais eficazes para melhorar o desempenho do processo de DM para desfluoretação. Alguns dos parâmetros operacionais dominantes no sistema de DM que afetam o fluxo e/ou seletividade são a temperatura de alimentação, a concentração inicial de flúor, a alimentação e a taxa de fluxo do permeado, o pH da água de alimentação e as pausas do sistema durante a operação.

A seleção do módulo e a configuração geral do sistema de DM também afetam potencialmente o desempenho de rejeição de flúor e o rendimento de permeado. No entanto, a redução do fluxo de vapor (devido à menor eficiência térmica da polarização de temperatura) é frequentemente apontada como a maior desvantagem (Seo et al., 2017).

A Tabela 1 sintetiza estudos recentes sobre a rejeição de fluoreto por destilação por membrana, compilando dados sobre tipos de membranas, condições operacionais, escalas de operação e desempenho dos processos.

Tabela 1- Síntese de estudos sobre a rejeição de flúor por processos de destilação por membrana.

Referência	Tipo e Módulo de Membrana Hidrofóbica	Condição Operacional	Tipo de Fonte/Escala	Rejeição/Recuperação/Alimentação F^-/Fluxo
Ousman et al. (2025)	RO comercial + OMD-Cr / VM-Cr (módulo fibra oca 2,5 × 8)	Água subterrânea real (22,7 mg.L⁻¹ F^-); Permeabilidade RO: 4,52 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹	Piloto (água subterrânea, Vale do Rift, Etiópia)	Rejeição RO: >99% F^-; Remoção TDS: 89%; Conc. retentato RO: 63-70 mg.L⁻¹ F^-; Conc. retentato OMD-Cr: 374,7 mg.L⁻¹ F^-; Conc. retentato VM-Cr: 180,0 mg.L⁻¹ F^-
Li et al. (2024)	VMD - Fibra oca compósita ZIF-71/PVDF	Água subterrânea rural alta salinidade (12 regiões); Processo contínuo: 24h; Recuperação: 50-60%	Piloto (água subterrânea, Rio Amarelo, China)	Rejeição: >99% (íons salinos, TDS, sólidos suspensos); Fluxo: Estável por 24h; Recuperação fluxo pós-limpeza: >98%; Custo: US$ 0,29-0,45/m³
Rathi et al. (2024)	DM - PTFE (0,22 µm) e PVDF comerciais	T: 60°C; Membranas comerciais	Revisão de literatura	Rejeição: >99% F^-; Fluxo PTFE: até 39,3 kg.m⁻².h⁻¹; Fluxo PVDF: até 26,4 kg.m⁻².h⁻¹
Dai et al. (2025)	DCMD	Efluente dessulfurização gases (FGDW); Estratégia batelada sequencial; Incrustação secundária: Gel Si/F	Laboratório (efluente real)	Rejeição: >99,6% (sais); Fluxo: 19–25 LMH (80h estável); Condutividade permeado: <100 µS.cm⁻¹; Incrustação 1ª: Gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Incrustação 2ª: Gel Si/F
Wang et al. (2025)	DM - PTFE modificado com sílica e flúor (super-hidrofóbica)	Efluente dental salino (5-35 g.L⁻¹); Teste: 20h; Teste água com Ca^{2+}: 18h; Ângulo contato: >140°	Laboratório (efluente dental)	Rejeição: 99,98% (membrana SMf); Fluxo normalizado: 0,98 (estável após 20h); Estabilidade água com Ca^{2+}: >99,9% rejeição por 18h
Zhang et al. (2022)	DCMD - PM-PVDF (MXene-engineered)	T alim: 30-60°C; T perm: 20°C; Vazão: 100 mL/min; Solução multi-componente: 10% NaCl + $CaCO_3$ + $CaSO_4$ (saturação); Irradiação: 1 sol	Laboratório (solução sintética)	Rejeição: ≥99,9% (sais); Fluxo: 14,38 kg.m⁻².h⁻¹ (60°C, 1 sol, 120h); Estabilidade: 120h contínuas; Resistência a *wetting* e *scaling*
Moran Ayala et al. (2018)	DCMD - Fibra oca polipropileno (PP)	T alim: 58°C; T perm: 20°C; ΔT: ~38°C; Água sintética: 15,0 mg.L⁻¹ F^- + Ca^{2+}, Mg^{2+}, ácido húmico	Laboratório (água sintética)	Rejeição: >99,5% F^-; Alimentação: 15,0 mg.L⁻¹ F^-; Permeado: <0,2 ppm F^-; Recuperação: CaF_2
Damtie & Choi (2017)	DCMD - PTFE (0,22 µm) e PVDF comerciais	T alim: 60°C; Água ultrapura fluoretada; Parâmetros avaliados: T, $[F^-]_0$, vazão, propriedades membrana	Laboratório (água sintética)	Rejeição: >99% F^- (ambas); Fluxo PTFE: até 39,3 kg.m⁻².h⁻¹ (60°C); Fluxo PVDF: até 26,4 kg.m⁻².h⁻¹ (60°C); Temperatura = parâmetro mais importante
Plattner et al. (2017)	DCMD e VEDCMD (vacuum enhanced)	T alim: 55°C; Solução sintética (água subterrânea com F^-); Recuperação: 75% (DCMD), 67% (VEDCMD);	Laboratório (água sintética)	Rejeição: 96-99% (DCMD), 98-99% (todos); Fluxo inicial: 13,3 L.m⁻².h⁻¹ (75% recuperação); Declínio fluxo: 15-17%; Precipitação F^-: 51-53%; VEDCMD: +42% fluxo vs DCMD

No momento, existem várias configurações de destilação por membrana interessantes e emergentes, mas a destilação por membrana de contato direto (DCMD) e a destilação por membrana a vácuo (VMD) são as mais recorrentes configurações sob investigação para remoção de fluoreto. Conforme apresentado na Tabela 1, ambas as configurações demonstram desempenho notável: a DCMD apresenta rejeições de fluoreto superiores a 99% em múltiplos estudos (Damtie & Choi, 2017; Dai et al., 2025; Wang et al., 2025), com fluxos variando de 13,3 a 39,3 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ dependendo do tipo de membrana (PTFE apresenta fluxos superiores ao PVDF), enquanto a VMD alcança rejeições comparáveis (>99%) com recuperações de água entre 50-60% em escala piloto (Li et al., 2024; Ousman et al., 2025). Os resultados experimentais obtidos para ambas as configurações indicam que são capazes de produzir água de alta qualidade, frequentemente com concentrações de fluoreto no permeado abaixo de 0,2 ppm, atendendo aos padrões de potabilidade internacionais, com elevadas taxas de recuperação de água (50-90%).

O volume de água recuperado na etapa de Destilação por Membranas (V DCMD) pode ser determinado a partir do fluxo de permeado médio (J), da área da membrana (A) e do tempo total de operação (t), conforme a Equação 9 :

$$V_{permeado} = J \times A \times t \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde:

V permeado é o volume total de permeado recuperado (L).

J é o fluxo de permeado médio ($kg.m^{-2}.h^{-1}$).

A é a área efetiva da membrana (m^2).

t é o tempo total de operação (h).

3.8 Processos Híbridos para Purificação de Soluções: Eletrodiálise e Destilação por Membranas

A integração de processos de destilação por membranas (DM) com eletrodiálise (ED) tem sido investigada como uma alternativa para aumentar a eficiência na recuperação de água em sistemas de desmineralização. A viabilidade dessa hibridização baseia-se principalmente na capacidade da ED de produzir grandes volumes e na capacidade da DM de trabalhar com altas concentrações. Estudos recentes têm demonstrado o potencial técnico dessa integração em diferentes escalas, desde experimentos laboratoriais até aplicações piloto, evidenciando melhorias na recuperação de água e redução do descarte de salmoura (Mujahid et al., 2025; Zhang & Xian, 2024; Morgante et al., 2024).

Zegeye et al. (2025) desenvolveram uma abordagem integrada combinando destilação por membranas (DM) e eletrodiálise seletiva (S-ED) para extração eficiente de lítio e recuperação de água de salmouras geotérmicas. S-ED é um processo emergente de separação de membranas que utiliza membranas monosseletivas para separar iíons monovalentes e divalentes. Os autores utilizaram S-ED para separar íons de lítio (Li^{+}) de íons de magnésio (Mg^{+2}). No trabalho foi otimizado o desempenho em ambas as etapas (DM e S-ED) através da variação do fator de redução de volume (VRF) na DM e da voltagem na S-ED. Os autores operaram o processo de DM com água geotérmica em sua temperatura natural de 40°C, concentrando a salmoura em diferentes VRFs (15,1, 28,1 e 43,1) para produzir concentrações de alimentação de 1 M, 2 M e 3 M respectivamente para a etapa subsequente de S-ED. Os resultados demonstraram que a operação da DM em temperatura natural tornou o processo energeticamente neutro, gerando economias de energia térmica específica de até 1980,5 $kWh.m^{-3}$, enquanto na etapa de S-ED o desempenho ótimo foi observado com concentração de alimentação de 2 M (correspondente a DM-VRF de 28,1) e voltagem aplicada de 2 V, alcançando consumo energético específico de 0,04 kWh por grama de Li^{+} e eficiência de corrente de 4,1%, confirmando o forte potencial da abordagem integrada DM-S-ED para recuperação energeticamente eficiente de lítio em alinhamento com os princípios de economia azul circular e intensificação de processos verdes.

Dessa forma, uma abordagem interessante de processo híbrido é combinar EDR com DM e avaliar sua eficácia como um sistema de tratamento de água e recuperação de fluoreto.

A recuperação total de água (R_total) do sistema integrado EDR-DCMD poderá ser calculada somando-se o volume de água recuperado na etapa de EDR (V EDR) com o volume recuperado na DCMD (V DCMD), e dividindo-se pelo volume inicial de alimentação (V inicial), de acordo com a Equação 10:

$$R_total = [(V\ EDR + V\ DCMD) / V\ inicial] \times 100 \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde:

R total é a recuperação total de água do sistema (%).

V EDR é o volume de água recuperado na etapa de Eletrodiálise Reversa (L).

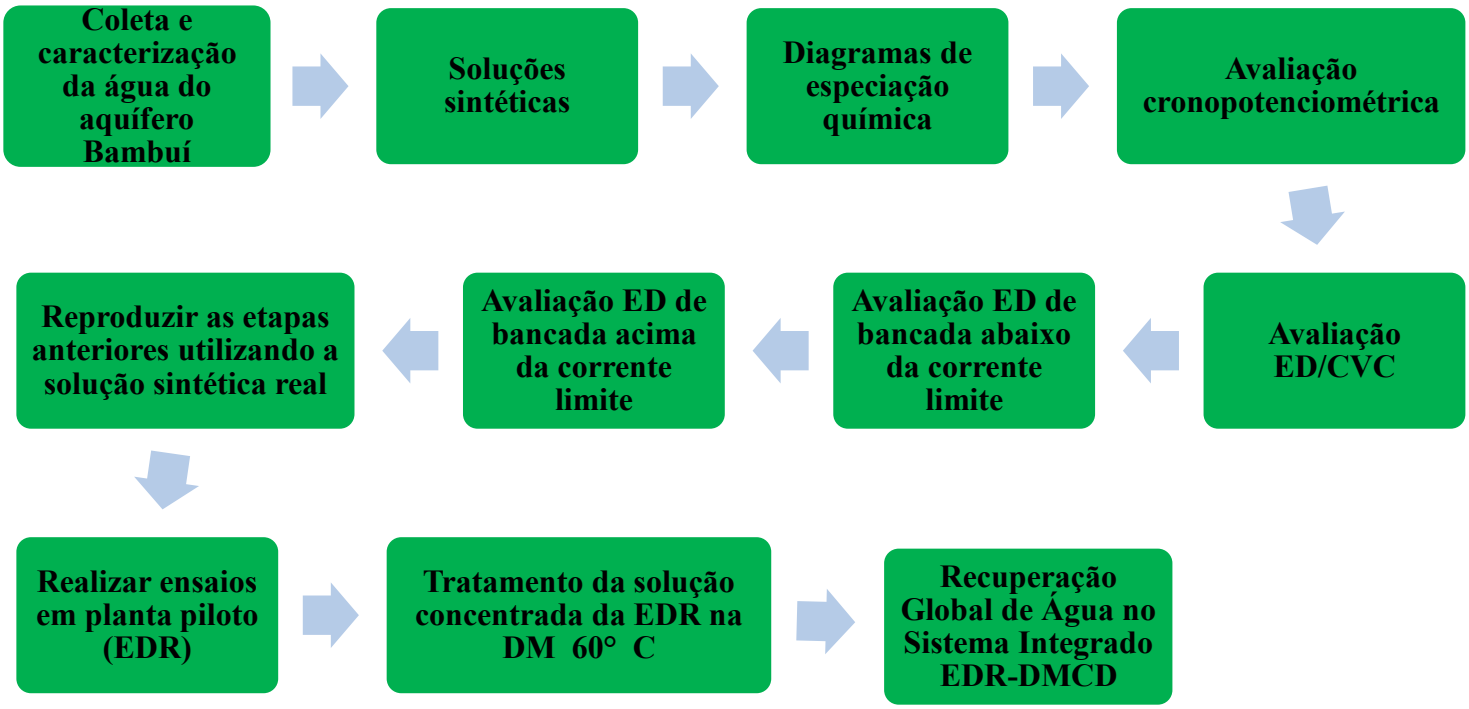
V DCMD é o volume de água recuperado na etapa de Destilação por Membranas (L).

V inicial é o volume inicial de água alimentado no sistema (L).

4.MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi dividido em três etapas principais. A primeira etapa, composta por ensaios de eletrodiálise em escala de bancada e cronopotenciometria, foi realizada na Universidade Estadual de Santa Cruz, em Ilhéus (Ba), nas dependências do Laboratório de Materiais e Meio Ambiente (LAMMA). A segunda etapa consistiu em ensaios complementares de eletrodiálise e eletrodiálise reversa piloto, realizados em duas instituições: na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nas dependências do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), e no Laboratório Aquário do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas da Universidade Feevale. E pôr fim a terceira etapa que foi a destilação por membrana em escala piloto, executada no Laboratório Aquário do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas da Universidade Feevale. Na Figura 10 estão as etapas que foram executadas no desenvolvimento da pesquisa.

Figura 10- Etapas para o desenvolvimento do projeto.



4.1 Reagentes e soluções de trabalho

Para a etapa inicial dos testes de cronopotenciometria e eletrodiálise de bancada, soluções sintéticas de flúor foram preparadas em laboratório com base na caracterização físico-química de amostras de água de poço da região de Santana (Figura 11), no oeste da Bahia (aquífero Bambuí) (Patrocínio et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Gonçalves et al., 2023). O sal de fluoreto de sódio (NaF) (PA, marca Synth, pureza de 99,0%) foi dissolvido em água destilada para atingir uma concentração de flúor de 7,5 e 15 $mg.L^{-1}$, bem como para fornecer fluoreto à solução sintética que simula a real (SSR).

Figura 11- Localização do município de Santana (Ba), região de estudo.



Fonte: Google Maps (2026)

Para o preparo da SSR, uma amostra foi primeiramente coletada na zona rural do município de Santana, na Bahia, e analisada em laboratório externo credenciado pelo Conselho Regional de Química do estado da Bahia (Bahia Analítica, na cidade de Itabuna). Com base nos resultados, foram utilizados os seguintes reagentes para preparar o SSR: fluoreto de sódio (NaF), cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e sulfato de magnésio ($MgSO_4$). A composição e a concentração das soluções produzidas foram avaliadas por meio de medições de pH, usando um medidor de pH de bancada Technopon Lab1000; de condutividade elétrica usando um medidor de condutividade portátil COND/TDS/SAL modelo 8306 da marca AZ; e concentração de fluoreto usando um medidor pH/íons modelo 450m – analisador fluorímetro com eletrodos de íons seletivos modelo 18af – analisador. As características das soluções com concentração de 7,5 e 15 $mg.L^{-1}$, bem como a SSR são apresentadas na Tabela 2- Soluções de flúor que foram utilizadas..

Tabela 2- Soluções de flúor que foram utilizadas.

	Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	Condutividade inicial ($\mu S.cm^{-1}$)	pH
SOLUÇÃO A	7,5	89	5,21
SOLUÇÃO B	15	129	5,19
SSR (C)	5,52	750	7,5

4.2. Membranas íon-seletivas

Para a montagem do sistema de eletrodiálise, foram utilizadas duas membranas íon-seletivas heterogêneas (IONSEP-HC-C e IONSEPHC-A) fabricadas pela Hangzhou Iontech Environmental Technology Co., na China. No Brasil, essas membranas são comercializadas pela empresa Hidrodex Engenharia® sob os nomes comerciais HDX 100 (catiônica) e HDX 200 (aniônica), respectivamente.

A membrana aniônica (HDX 200) é composta por uma resina de troca iônica com grupos funcionais de amina quaternária (-NR^{3+}), os quais estão fixados em uma matriz polimérica de polietileno (PE). A estrutura é reforçada por duas malhas de nylon, conferindo-lhe um caráter heterogêneo (Rotta; Martí-Calatayud, 2022, 2020). Por sua vez, a membrana catiônica (HDX 100) apresenta grupos funcionais de ácido sulfônico (-SO3-) fixados em uma matriz polimérica idêntica de polietileno (PE) e é reforçada por uma malha de nylon, o que também lhe atribui características heterogêneas. Ambas as membranas podem ser visualizadas na Figura 12.

Figura 12- Membranas íon-seletivas catiônica HDX100 e aniônica HDX200.



Fonte: Próprio autor

O reforço estrutural na forma de rede de nylon em ambos os lados das membranas aumenta a resistência mecânica. Demais características das membranas estão apresentadas na Tabela **3-** Características das membranas HDX100 e HDX200 utilizadas..

Tabela 3- Características das membranas HDX100 e HDX200 utilizadas.

Parâmetro	Membranas		Unidade
	Catiônica HDX 100	Aniônica HDX200	
Grupamento iônico ligado	$–SO_3^-$	$–NR_3^+$	--
Contenção de água	35 – 50	30 – 45	%
Capacidade de troca iônica	≥ 2,0	≥ 1,8	$mol.kg^{-1}$ (seca)
Resistência da superfície (0,1mol NaCl)	≤ 20	≤ 20	$\Omega.cm^2$
Penetração Seletiva (0,1mol KCl/0,2mol KCl)	≥ 90	≥ 89	%
Resistência de ruptura	≥ 0,6	≥ 0,6	MPa
Grau de expansão	≤ 2	≤ 2	%
Permeabilidade de água	≤ 0,1 (abaixo de 0,2 MPa)	≤ 0,2 (abaixo de 0,035 MPa)	$mL.h^{-1}.cm^2$

Fonte: Adaptado de Bittencourt (2017).

4.3. Diagramas de especiação química HydraMedusa®

Para prever o comportamento das espécies iônicas em solução e subsidiar a interpretação dos resultados experimentais, foi realizada a modelagem da especiação química utilizando o software livre Hydra-Medusa®.

O software é composto por dois módulos integrados: o Hydra, que funciona como um banco de dados de constantes de equilíbrio termodinâmico, e o Medusa, que utiliza esses dados para construir diagramas de equilíbrio, como diagramas de fração de espécies em função do pH (Tami-Pimiento et al., 2024; Puigdomenech, 2009). A escolha desta ferramenta se justifica por sua ampla validação na literatura científica para prever o comportamento de íons em sistemas aquosos complexos, permitindo a otimização de processos de separação (Badre-Eddine et al., 2025; Tami-Pimiento et al., 2024).

Para a construção dos diagramas de especiação neste trabalho, as seguintes etapas foram executadas:

1.Definição do Sistema: As espécies químicas presentes na solução de trabalho (incluindo os íons principais e contra-íons) e suas respectivas concentrações molares totais foram inseridas no software.

2.Seleção de Constantes: As constantes de equilíbrio para a formação de complexos e fases sólidas relevantes foram selecionadas a partir do banco de dados do Hydra.

3.Definição das Variáveis: O pH foi definido como a variável independente principal, em uma faixa de 2 a 10, para simular as condições experimentais.

4.Geração dos Diagramas: O Medusa foi executado para calcular a distribuição das espécies em equilíbrio em toda a faixa de pH definida, gerando os diagramas de fração de espécies.

Os diagramas resultantes foram utilizados para identificar as espécies predominantes em diferentes condições de pH, auxiliando na interpretação dos fenômenos observados durante os ensaios de cronopotenciometria e eletrodiálise.

4.4. Célula eletroquímica e soluções utilizadas no estudo cronopotenciométrico

A caracterização eletroquímica da membrana aniônica foi realizada por meio de ensaios de cronopotenciometria, uma técnica consolidada e altamente informativa para a avaliação de propriedades de transporte em sistemas de eletromembranas (Barros et al., 2021). O objetivo principal foi investigar o transporte iônico e determinar parâmetros fundamentais, como os tempos de transição e as densidades de corrente limite para o sistema membrana/solução.

Os ensaios foram conduzidos em uma célula de acrílico de três compartimentos (Figura 13), onde foram acopladas uma membrana catiônica (HDX100) e uma aniônica (HDX200), ambas com área útil de 3,14 cm^2. A aplicação dos pulsos de corrente foi realizada por um potenciostato/galvanostato (Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N), conectado a um par de eletrodos de grafite de alta pureza. Esta configuração experimental segue o modelo previamente descrito por Benvenuti (2017) e Scarazzato (2015). Foram avaliadas três soluções distintas: duas soluções sintéticas de Fluoreto de Sódio (NaF) com

concentrações de 7,5 mg.L^{-1} e 15 mg.L^{-1}, e uma solução sintética real (SSR) que simula a composição da água subterrânea do aquífero Bambuí.

Figura 13- Montagem experimental utilizada para os ensaios cronopotenciométricos.



Para garantir o equilíbrio do sistema, as membranas foram imersas na solução de trabalho por um período mínimo de 24 horas antes de cada ensaio. O procedimento cronopotenciométrico consistiu na aplicação de um ciclo sequencial: um período de repouso inicial de 5 segundos em circuito aberto, seguido pela aplicação de um pulso de corrente galvanostático constante por 300 segundos e, finalmente, um período de relaxamento de 200 segundos sem corrente. Este ciclo foi repetido com o aumento gradual da corrente aplicada, que variou de 0,02 mA a 0,45 mA para as soluções de NaF, e de 0,02 mA a 0,8 mA para a solução sintética real (SSR). A partir dos cronopotenciogramas obtidos (gráficos de potencial vs. tempo), foram construídas as curvas de voltagem-corrente (CVC), que permitiram a determinação das densidades de corrente limite e a análise detalhada do transporte iônico no sistema. Essas informações podem ajudar a prever como os ensaios de ED de bancada irão se comportar. Todos os ensaios desse trabalho foram realizados em duplicata, o que significa que cada teste foi repetido duas vezes para garantir maior confiabilidade nos resultados obtidos.

4.5. Sistema de eletrodiálise de bancada

Para os ensaios de tratamento, foi utilizada uma célula de eletrodiálise em escala de bancada, do tipo filtro prensa, confeccionada a partir de cinco peças de acrílico

transparente usinadas com precisão (Figura 14). A célula foi projetada para operar com cinco compartimentos, cada um formado por um espaçador de acrílico (1 cm de espessura) e dois espaçadores de borracha, resultando em uma área útil de membrana de 16 cm^2 por compartimento. O design incluiu portas de entrada e saída (Ø 5,7 mm) para garantir um fluxo de fluido otimizado (Bittencourt, 2017).

O sistema foi montado com quatro membranas íon-seletivas dispostas alternadamente: duas catiônicas (HDX100) e duas aniônicas (HDX200). Nas extremidades da célula, foram posicionados eletrodos comerciais de titânio revestidos com uma mistura de óxidos de titânio e rutênio ($Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$) como ânodo e cátodo. O compartimento central foi alimentado com 500 mL da solução de fluoreto a ser testada, enquanto os quatro compartimentos periféricos (dois de concentrado e dois de enxágue dos eletrodos) receberam 500 mL de uma solução de sulfato de sódio (2 $g.L^{-1}$) cada.

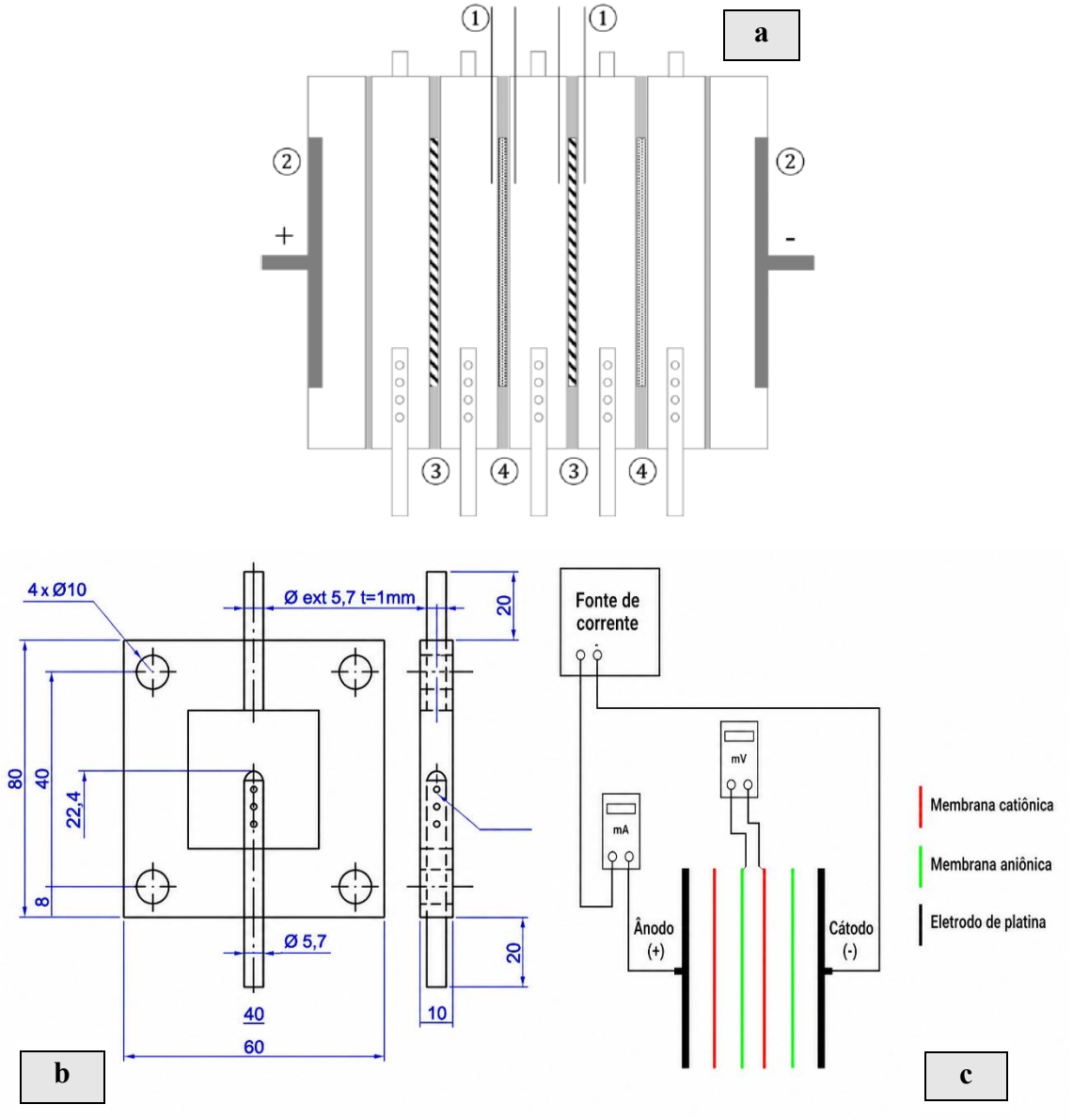
O monitoramento em tempo real foi realizado por meio de diversos instrumentos. Fios de platina, atuando como eletrodos de referência, foram posicionados nas interfaces das membranas no compartimento do diluído para medir a diferença de potencial transmembrana com um multímetro digital TRUE RMS (DM-700). Assim como um medidor de pH de bancada (Technopon Lab1000) e um medidor de condutividade portátil (AZ 8306) foram utilizados para acompanhar as propriedades das soluções.

O procedimento experimental foi dividido em duas fases principais. Primeiramente, foram construídas as curvas de voltagem-corrente (CVC) para determinar a densidade de corrente limite (i_{lim}) do sistema, com foco exclusivo na membrana de troca aniônica, dado o interesse no transporte de fluoreto e seus ânions competidores. Para isso, as membranas foram previamente equilibradas na solução de trabalho por 24 horas. Em seguida, aplicou-se um ciclo de 3 minutos de corrente elétrica, seguido por uma medição de potencial e 3 minutos de relaxamento, repetindo-se o processo com incrementos de corrente.

Na segunda fase, foram realizados os ensaios de concentração para tratar volumes maiores de solução (até 5 litros, em bateladas de 500 mL). A corrente de trabalho foi definida como 80% da corrente limite (I_{lim}) determinada na fase anterior, sendo também realizados testes em condições de sobrecorrente. O objetivo principal desta etapa foi concentrar o fluoreto no compartimento de concentrado, garantindo que a concentração

final no diluído atingisse níveis aceitáveis para consumo humano. Ao longo desses ensaios, parâmetros como a condutividade e a eficiência de extração de fluoreto foram continuamente monitorados. As amostras coletadas no decorrer do ensaio foram analisadas quanto à concentração de flúor, ânions e outros cátions (Cálcio (Ca_2^+), Magnésio (Mg_2^+), Sulfato (SO_4^-), Sulfeto de hidrogênio (S_2^-), Fluoretos (F^-), Cloretos (Cl^-) e Sódio (Na^+)) por meio de análises de cromatografia iônica em Cromatógrafo DIONEX ICS 3000.

Figura 14- Representação esquemática da célula de eletrodiálise. ① fios de platina. ② eletrodos de (Ti/Ti0,7Ru0,3O2) ③ membrana catiônica (HDX100). ④ membrana aniônica (HDX200) (a). Sistema experimental de eletrodiálise. (b) Desenho técnico da célula de acrílico.



Fonte: Adaptado de Benvenuti ,2017

Essa mesma célula de ED foi utilizada para a realização dos ensaios para determinar a corrente limite (CVC), o tratamento das diferentes soluções que são estudadas, assim como os ensaios de concentração do flúor. Em todos os ensaios mencionados utilizou-se como fonte de corrente potenciostato/galvanostato (Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N), o mesmo utilizado nos ensaios de cronopotenciometria. O equipamento proporciona um maior ajuste e estabilidade da corrente que deve ser aplicada.

O ensaio da CVC consiste em aplicar uma corrente elétrica crescente por uma pilha eletroquímica. Durante o ensaio, a corrente elétrica aplicada deve ser aumentada gradualmente, registrando-se o potencial elétrico (ou diferença de potencial) entre os dois compartimentos da membrana. A corrente limite é alcançada quando a diferença de potencial entre os compartimentos começa a aumentar de forma significativa em relação ao aumento da corrente aplicada. Esse aumento na diferença de potencial é causado pelo aumento na resistência da membrana, que ocorre devido à sobrecarga elétrica na superfície da membrana. Nesse ponto, a corrente elétrica aplicada e a tolerância de cada equipamento para evitar danos à membrana e ao equipamento; neste trabalho o próprio equipamento emite uma mensagem de sobrecarga do sistema. A corrente limite pode ser determinada por meio da análise da curva de polarização, que mostra a relação entre a corrente elétrica e a diferença de potencial medida durante o ensaio. A partir dessa curva, é possível identificar o ponto em que ocorre a mudança significativa na diferença de potencial, que corresponde à corrente limite da membrana em questão.

Nos ensaios de tratamento por ED, a corrente elétrica aplicada foi definida em 80% da corrente limite da membrana aniônica utilizada, para garantir eficiência do processo sem comprometer a integridade da membrana. Os ensaios também foram realizados na terceira região (apresentado em 3.5.1), caracterizada por queda na resistência elétrica da membrana, aumentando a eficiência do processo de separação, porém outros fenômenos indesejáveis também podem ocorrer (Welter, 2022; Rotta,2021). Diversos parâmetros foram monitorados a cada 30 minutos, incluindo condutividade, pH, concentração, potencial do sistema e corrente, para avaliar o desempenho do processo e detectar possíveis problemas ou desvios do comportamento esperado. Todas as diferentes soluções passaram por ensaios conduzidos em duplicata, sendo que E1 e E2 utilizaram 80% da corrente limite (I_{lim}), enquanto E3 e E4 utilizaram correntes acima desse limite.

O monitoramento da concentração é fundamental para avaliar a eficiência do processo de separação e determinar o momento em que a solução diluída atinge a concentração desejada de Flúor <1,5 $mg.L^{-1}$ e concluir os ensaios.

Foram também realizados ensaios de concentração em ED. Durante estes ensaios, os mesmos procedimentos do ensaio de tratamento são realizados. No entanto, ao final de cada ensaio, a solução diluída é substituída por uma nova solução, mantendo a mesma solução concentrada. Isso é feito para aumentar ainda mais a concentração de íons na solução concentrada, enquanto a solução diluída tem a mesma concentração inicial de íons toda vez que é substituída e vai reduzir no decorrer de cada ciclo. Uma vez que a concentração de flúor na solução diluída atinge um valor inferior ou igual a 1,5 $mg.L^{-1}$, a solução é substituída por uma nova solução, para continuar o processo de concentração. Esse processo foi repetido até tratarmos uma quantidade de 5 litros.

4.6 Eletrodiálise Reversa (EDR)

O tratamento primário da água foi realizado em uma planta piloto de Eletrodiálise Reversa (Hydrodex®) (Figura 15). O stack de membranas foi configurado com 150 pares de membranas íon-seletivas heterogêneas (IONSEP-HC-C e IONSEP-HC-A, fabricadas pela Hangzhou Iontech Environmental Technology Co., China), sob os nomes HDX 100 (catiônica) e HDX 200 (aniônica), respectivamente.

O sistema operava em modo de eletrodiálise reversa (EDR), no qual a polaridade dos eletrodos era invertida periodicamente. A cada 30 minutos, ocorria uma reversão de polaridade, durante a qual um período de 2 minutos era dedicado ao descarte de uma solução concentrada. Este procedimento de autolimpeza contínua permitia prevenir a formação de incrustações nas membranas, mantendo a eficiência do processo e reduzindo a necessidade de manutenção química das membranas.

Figura 15- Planta piloto de EDR (Hydrodex®) com 150 pares de membranas íon-seletivas.

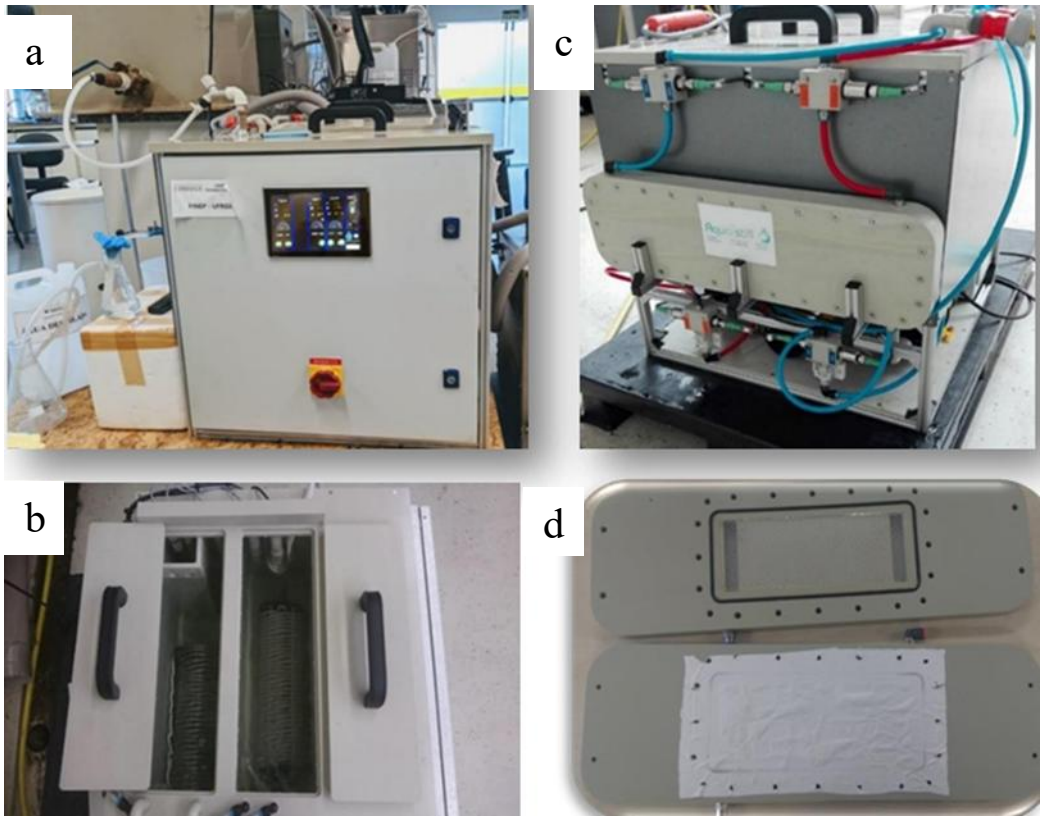


A otimização do processo foi realizada através de ensaios preliminares para determinar a corrente elétrica com melhor rendimento. Nestes testes, diferentes valores de corrente elétrica foram aplicados e correlacionados com a redução percentual da condutividade elétrica da solução diluída (Guo et al., 2015). O monitoramento contínuo da condutividade foi feito com um condutivímetro portátil (AZ, modelo 8306), enquanto a concentração final de fluoreto foi verificada por cromatografia iônica. A corrente elétrica ótima foi definida como aquela que permitiu atingir a concentração de fluoreto alvo ($\leq 1{,}5$ mg.L^{-1}) no compartimento do diluído, garantindo simultaneamente uma taxa de recuperação de água de 90%. Uma vez definida, esta corrente foi fixada para o tratamento do lote de 1000 L da Solução Sintética Real. O volume de 10% restante, correspondente ao concentrado rico em íons, foi coletado e armazenado para a etapa subsequente de Destilação por Membranas.

4.7 Processo de Destilação por Membranas por Contato Direto

O concentrado iônico proveniente da eletrodiálise reversa foi submetido a uma segunda etapa de recuperação de água utilizando uma unidade piloto de destilação por membranas de contato direto (DCMD) da marca Aquastill (Figura 16). O sistema, com dimensões compactas de 75×65×70 cm, apresenta construção com módulos de alumínio e tanques de polipropileno, sendo equipado com tanque de alimentação de 30 L e tanque de permeado de 25,4 L para operação contínua.

Figura 16- Componentes do sistema experimental: (a) painel de controle para monitoramento de temperatura, vazão e pressão; (b) reservatórios de alimentação (60 °C) e água fria de condensação (20 °C); (c) módulo de membrana durante operação; (d) módulo aberto com a membrana M4 de polietileno (PE).



O sistema é composto por um painel de controle, onde os parâmetros operacionais de temperatura, vazão, e pressão são definidos e monitorados, Figura 16a. Na Figura 16b, encontram-se os reservatórios: o primeiro, para a solução de alimentação (concentrado da EDR), mantido a 60°C, e o segundo, para a água fria, mantido a 20°C, que atua como condensador para o vapor d'água permeado. O módulo de membrana, onde ocorre a separação, está representado na Figura 16c. E por fim na Figura 16d, é possível observar o módulo aberto, revelando a membrana M4, feita à base de polietileno (PE). Os ensaios foram realizados em triplicata utilizando a membrana comercial de folha plana M4 (Aquastill), fabricada com polietileno de ultra peso molecular (UHMWPE), um polímero intrinsecamente hidrofóbico. Durante os ensaios, foram monitorados continuamente os parâmetros de temperatura, pressão, fluxo de permeado e a condutividade elétrica das soluções para avaliar o desempenho do processo e a qualidade da água recuperada (Venzke, 2020).

4.8 Técnicas analíticas e de caracterização

As análises físico-químicas e caracterização dos materiais foram realizadas utilizando diversas técnicas analíticas, conforme descrito a seguir.

Medição de pH: O pH das soluções foi determinado utilizando um pHmetro de bancada digital (Incoterm), previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0. As medições foram realizadas à temperatura ambiente (25°C), com imersão do eletrodo de vidro na solução por aproximadamente 30 segundos até a estabilização da leitura.

Medição de Condutividade: A condutividade elétrica das soluções foi medida utilizando um condutivímetro digital (Instrutherm CD-820, faixa de 0 a 20 mS/cm) com sensor RS-232 e suporte para eletrodo. O equipamento foi calibrado com solução padrão de condutividade conhecida antes de cada série de medições, e as leituras foram realizadas à temperatura ambiente.

Eletrodo Seletivo de Íons (ISE) para Fluoreto: A determinação de fluoreto residual nas soluções foi realizada utilizando um eletrodo íon-seletivo (ISE) combinado para fluoreto, acoplado a um potenciômetro de bancada. O eletrodo foi calibrado com soluções padrão de fluoreto (tipicamente 0,1; 1,0 e 10 $mg.L^{-1}$) antes de cada série de medições. As amostras foram medidas em triplicata, e os valores foram registrados após estabilização da leitura, permitindo a quantificação precisa do fluoreto presente nas soluções.

A análise de ânions e cátions foi realizada em um cromatógrafo iônico (Dionex®, ICS-3000) equipado com colunas de troca iônica IonPac® (AS23 para ânions e CS12A para cátions). Alíquotas das soluções dos reservatórios do sistema de ED foram coletadas, diluídas com água deionizada (Millipore® Milli-Q) e analisadas. A separação de ânions utilizou solução eluente composta por 4,5 mM Na_2CO_3 e 0,8 mM de $NaHCO_3$, enquanto a separação de cátions utilizou 11 mM de H_2SO_4. O método permitiu a quantificação de íons presentes nas amostras, incluindo fluoreto, cloreto, sulfato e outros íons relevantes.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS): A análise da morfologia e relevo das membranas foi realizada

utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Phenon ProX®) operado a 10 kV. As membranas foram dispostas em um porta-amostras (*stub*) e revestidas com uma camada de ouro para melhorar a condutividade elétrica e a qualidade das imagens com ampliação de 1000x. A técnica permitiu a observação da estrutura superficial das membranas e, através da análise de EDS, a determinação da composição elementar das amostras.

Difratometria de Raios-X (DRX): A análise de difração de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro (Panalytical Aeris) operado em modo de varredura contínua. As amostras foram analisadas na faixa de 2θ de 5° a 80°, com passo de 0,02° e tempo de contagem apropriado para cada ponto. Esta técnica permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação dos resultados inicia com os resultados da caracterização da água real coletada em Santana, Bahia, e que serviram de base para a fabricação da nossa solução sintética real (SSR). Em seguida, estão apresentados os resultados dos ensaios de cronopotenciometria e eletrodiálise em bancada, que foram realizados utilizando soluções contendo 7,5 $mg.L^{-1}$ e 15 $mg.L^{-1}$ de flúor ou com a SSR. Esses resultados são importantes para avaliar o desempenho da SSR em comparação com as soluções contendo flúor e para determinar a eficácia do processo de eletrodiálise.

5.1. Características da água de poço e preparo das soluções de trabalho (SSR)

Embora o limite máximo de concentração de fluoreto em água potável seja estabelecido em 1,5 $mg.L^{-1}$ tanto pela Organização Mundial da Saúde (OMS) quanto pela legislação brasileira, diversos estudos reportam a ocorrência de águas subterrâneas com teores superiores a este valor em várias regiões do Brasil (Clímaco, 2019; Gonçalves, 2018; Campos, 1999; Costa, 1998). Diante deste cenário, o presente estudo avaliou soluções sintéticas com concentrações de 7,5 e 15 $mg.L^{-1}$ de fluoreto, representativas de águas contaminadas. Adicionalmente, foi investigada uma amostra de água subterrânea

real, coletada na zona rural do município de Santana, na Bahia. A caracterização físico-química desta amostra foi realizada por um laboratório externo certificado, seguindo os padrões da Portaria GM/MS nº 888/2021, e os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- Caracterização da água de área rural do município de Santana.

Parâmetro	**Unidade**	**Resultado**	**LQ**	**VMP**	**Metodologia Aplicada**
Coliformes totais	UFC/100 mL	Ausência	1	Ausência	SMWW 9222B/D
E. coli	UFC/100 mL	Ausência	1	Ausência	SMWW 9222B/D
pH	-	7,88	4,00 - 10,00	6,00 - 9,00	SMWW 4500-H^+ B
Alcalinidade	mg.L^{-1} $CaCO_3$	60	10	N/A	SMWW 2320B
Condutividade Elétrica	µS.cm^{-1}	1444,1	0,1	N/A	SMWW 2510B
Sólidos Dissolvidos Totais	mg.L^{-1}	1304,8	0,70	500,0	SMWW 2540C
Salinidade	Ppt	0,75	0,01	N/A	SMWW 2520B
Turbidez	NTU	<0,01	0,01	5,00	SMWW 2130B
Cor Aparente	uH (Pt-Co)	<0,1	0,1	15	SMWW 2120B
Odor	-	Inodoro	-	Perceptível	SMWW 2150B
Dureza Total	**mg.L^{-1} $CaCO_3$**	**789,1**	**10,0**	**300,0**	**SMWW 2340C**
Cálcio (Ca^{2+})	mg.L^{-1}	315,6	22,5	N/A	SMWW 3500-Ca B
Magnésio (Mg^{2+})	mg.L^{-1}	473,5	15,0	N/A	SMWW 3500-Mg B
Ferro Total (Fe^{2+} + Fe^{3+})	mg.L^{-1}	<0,25	0,25	0,30	SMWW 3500-Fe B
Manganês (Mn^{2+})	mg.L^{-1}	<0,05	0,05	0,10	SMWW 3500-Mn B
Alumínio (Al^{3+})	mg.L^{-1}	<0,10	0,10	0,2	SMWW 3500-Al B
Zinco (Zn^{2+})	mg.L^{-1}	<0,01	0,01	5,00	SMWW 3500-Zn B
Cromo Total (Cr)	mg.L^{-1}	<0,01	0,01	0,05	SMWW 3500-Cr B
Cobre (Cu^{2+})	mg.L^{-1}	<0,02	0,02	2,00	SMWW 3500-Cu B
Sulfato (SO_4^{2-})	mg.L^{-1}	6,10	5,00	250,00	SMWW 4500-SO_4^{2-} E
Sulfeto (S^{2-})	mg.L^{-1}	<0,025	0,025	0,100	SMWW 4500-S^{2-} D
Fluoreto (F^-)	**mg.L^{-1}**	**5,52**	**0,01**	**1,50**	**SMWW 4500-F^- D**
Nitrato (NO_3^-)	mg.L^{-1}	<0,10	0,10	10,0	SMWW 4500-NO_3^- D
Nitrito (NO_2^-)	mg.L^{-1}	<0,01	0,01	1,00	SMWW 4500-NO_2^- B
Amônio (NH_4^+)	mg.L^{-1}	<0,10	0,10	1,20	SMWW 4500-NH_3 F
Cloro Residual Livre	mg.L^{-1}	<0,10	0,10	0,20 - 5,00	SMWW 4500-Cl G
Cloreto (Cl^-)	mg.L^{-1}	285,5	8,0	250,0	SMWW 4500-Cl^- B
Sódio (Na^+)	mg.L^{-1}	157	10	200,0	SMWW 3500-Na B
Relação Nitrato/Nitrito	-	<0,10	-	1,00	Portaria GM/MS 888/21

Legenda: LQ - Limite de Quantificação; VMP - Valor Máximo Permitido; N/A - Não Aplicável; SMWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

Considerando os parâmetros analisados, a água não está de acordo com as preconizações de portabilidade da Portaria GM/MS 888/21, apresentando não conformidades nos níveis de cloro residual livre, sólidos totais dissolvidos, dureza total e Fluoretos (F^-). Os fluoretos, principal foco dessa pesquisa, apresentam um valor bastante elevado, aproximadamente 3 vezes mais que o permitido, o que já era esperado, baseado

na literatura e pesquisas já realizadas na região onde foi feita a coleta (Clímaco, 2019; Gonçalves, 2018).

Mediante os resultados, foi preparada a solução sintética baseada na real (SSR) utilizando os reagentes e métodos indicados no tópico 4.1 da metodologia. Foi adotado o critério de priorizar os ânions pois esses são os principais íons que irão concorrer diretamente com o flúor no transporte de carga pela membrana aniônica.

Tabela 5-Concentração dos íons da Solução Sintética Real (SSR).

	mg.L^{-1}	**mol.L^{-1}**
Fluoretos (F^-)	5,52	2,92E-04
Sódio (Na^+)	6,72	2,92E-04
Cálcio (Ca_2^+)	161,10	4,02E-03
Cloretos (Cl^-)	285	4,02E-03
Magnésio (Mg_2^+)	1,54	6,3502E-05
Sulfato (SO_4^-)	6,1	6,3502E-05

A água subterrânea de Santana-BA apresenta uma dureza total de 789,1 mg.L^{-1} $CaCO_3$, classificando-a como extremamente dura e indicando um elevado potencial de incrustação (*scaling*). Este valor, impulsionado pelas altas concentrações de cálcio e magnésio, é um desafio crítico para tecnologias de membrana, pois a precipitação de sais de baixa solubilidade, como $CaCO_3$ e $CaSO_4$, pode causar redução de fluxo, aumento dos custos operacionais e danos irreversíveis aos equipamentos (Tayeh et al., 2025). A gestão da dureza é, portanto, uma etapa de pré-tratamento indispensável para garantir a viabilidade de processos como a eletrodiálise e a destilação por membranas (Hernández-Cruz et al., 2025). Com todas as soluções já apresentadas e caracterizadas foi realizado o estudo do equilibrio quimico dessas soluções com o auxílio dos programas Hydra e Medusa.

5.2. Diagramas de HydraMedusa

A análise dos diagramas de especiação química, construídos com o software HydraMedusa®, é uma ferramenta essencial para antecipar desafios operacionais como a incrustação (*scaling*). Para as soluções monocomponentes de fluoreto (7,5 e 15 mg.L^{-1}), os diagramas (Figuras 17 e 18) indicam que, na faixa de pH estudada (3-8), o fluoreto

permanece predominantemente na forma de íons livres (F^-), sem tendência à formação de fases sólidas. Este cenário, no entanto, é uma simplificação que não reflete a complexidade de águas reais.

Figura 17- Diagrama de especiação química para as soluções de 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto.

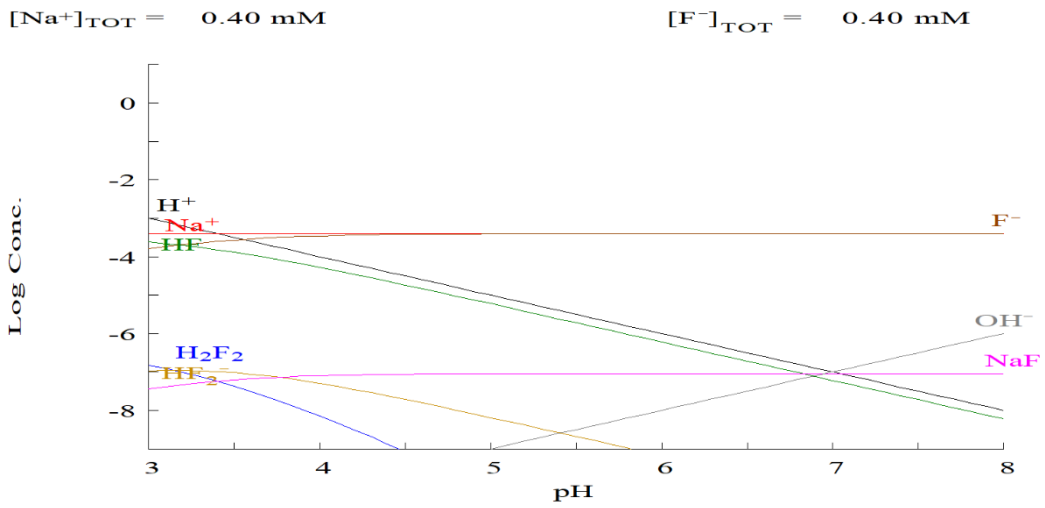
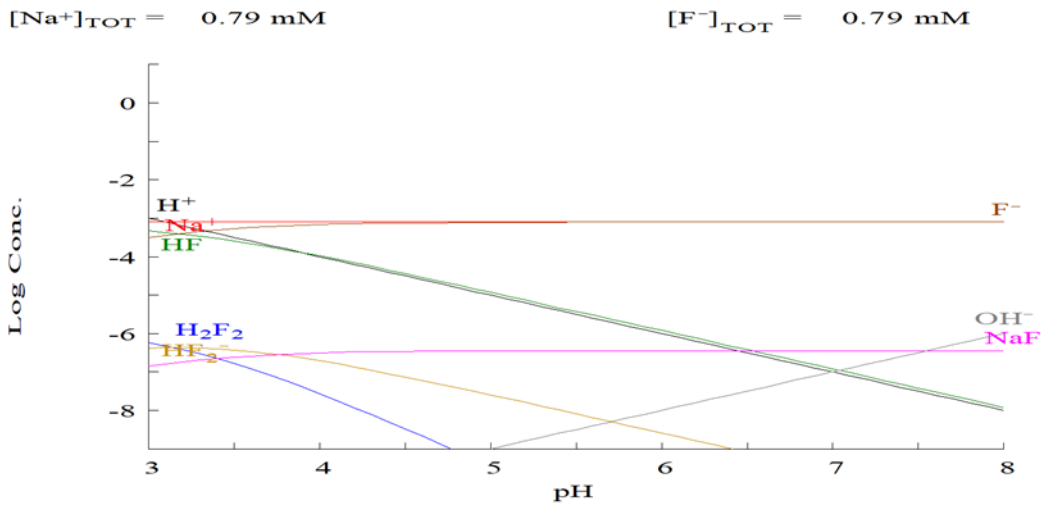


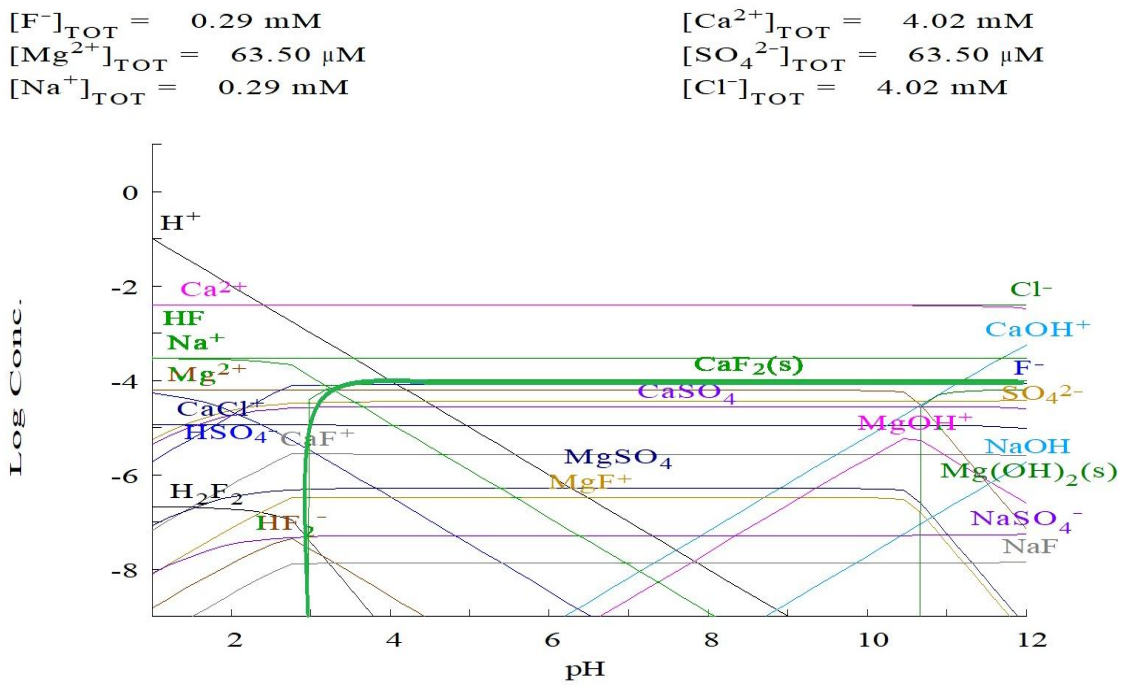
Figura 18- Diagrama de especiação química para as soluções de 15 mg.L^{-1} de fluoreto.



Em contraste, o diagrama da solução sintética real (SSR), que simula a água do aquífero Bambuí (Figura 19), revela um comportamento significativamente mais

complexo. A presença simultânea de múltiplos íons, notadamente altas concentrações de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), introduz interações competitivas e aumenta drasticamente o risco de precipitação. Especificamente, a simulação aponta para a provável formação de fluoreto de cálcio (CaF_2), um sal de baixa solubilidade (Kps ≈ 3.9 x 10^{-11}) que é um dos principais precursores de incrustação em sistemas de membranas (Rathi et al., 2024; Guerra et al., 2024). Observa-se ainda a presença do par iônico NaF em concentração praticamente constante em toda a faixa de pH analisada, reflexo da composição da solução sintética de NaF utilizada nos ensaios.

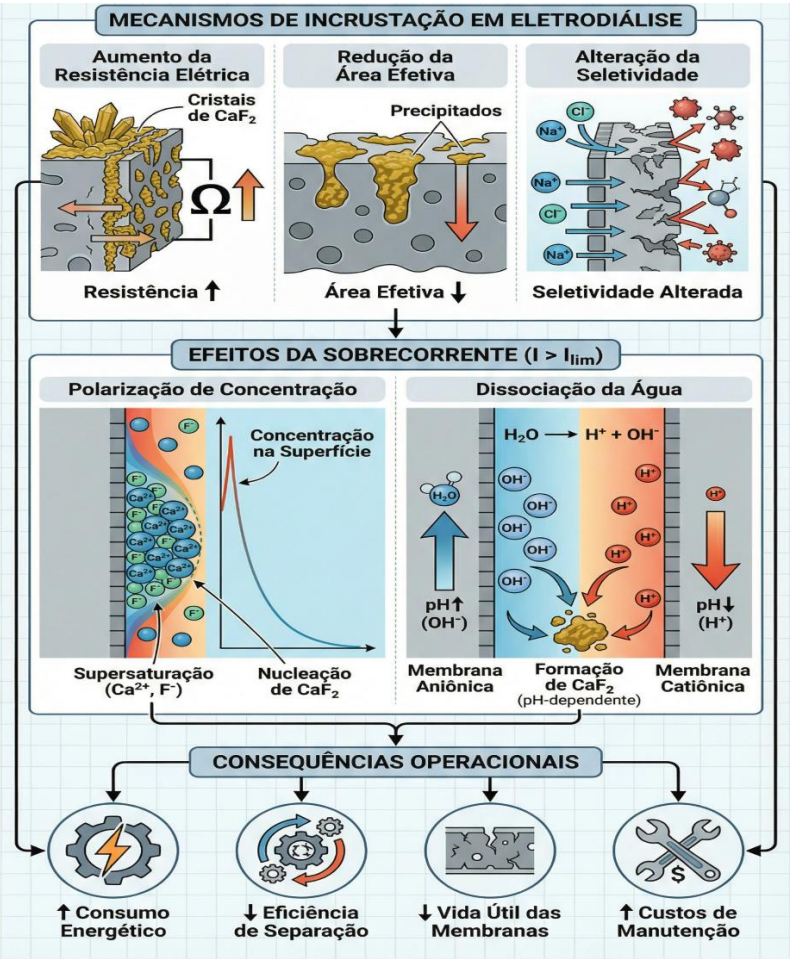
Figura 19- Diagrama de especiação química para a solução sintética real.



A formação de incrustações na superfície das membranas de troca iônica é um dos maiores entraves para a aplicação da eletrodiálise em escala industrial. O acúmulo de precipitados, como o CaF_2, resulta em um aumento da resistência elétrica, pois a camada de incrustação atua como um isolante, elevando o consumo energético para manter o mesmo fluxo iônico (Barros et al., 2021). Além disso, ocorre uma redução da área efetiva da membrana devido ao bloqueio físico dos sítios de troca iônica, o que diminui a eficiência da separação. A incrustação pode também alterar as propriedades da superfície da membrana, afetando sua seletividade para diferentes íons (Figura 20). Estudos

demonstram que a gestão inadequada da incrustação pode levar a paradas operacionais frequentes para limpeza química, reduzindo a vida útil das membranas e elevando os custos de manutenção (Grzegorzek & Majewska-Nowak, 2021; Albornoz et al., 2019).

Figura 20- Representação esquemática dos mecanismos de incrustação em membranas de eletrodiálise e dos efeitos da operação em regime de sobrecorrente (I > Ilim): polarização de concentração e dissociação da água.



Fonte: Figura criada com auxílio de IA (Manus, 2026)

A operação em regime de sobrecorrente (acima da densidade de corrente limite, i_{lim}), embora possa intensificar o transporte iônico em curtos períodos, aumenta significativamente o risco de precipitação por dois mecanismos principais. O primeiro é a polarização de concentração, onde a aplicação de altas correntes força os íons a migrarem rapidamente para a superfície da membrana. Isso cria uma camada limite onde a concentração de sais pode exceder em muito a do seio da solução, levando a uma condição de supersaturação que favorece a nucleação e o crescimento de cristais de CaF_2 (Martí-Calatayud et al., 2021). O segundo mecanismo é a dissociação da água, pois em

regime de sobrecorrente, a energia aplicada pode ser suficiente para dissociar as moléculas de água na interface da membrana ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$). Na membrana aniônica, a geração de íons OH^- eleva o pH local, diminuindo ainda mais a solubilidade de sais como o $CaCO_3$ e $Mg(OH)_2$. Na membrana catiônica, a geração de H^+ acidifica a interface. Esses gradientes de pH desestabilizam o equilíbrio químico da solução, criando condições ainda mais propícias para a precipitação (Barros et al., 2021).

5.3 Cronopotenciometria

O ensaio cronopotenciométrico da membrana foi utilizado para avaliar soluções de NaF com diferentes concentrações de flúor (7,5 $mg.L^{-1}$ e 15 $mg.L^{-1}$) e também a solução sintética real (SSR). A resposta cronopotenciométrica obtida com essas soluções através da membrana apresentou um comportamento padrão semelhante ao observado na literatura para outras membranas de troca iônica, conforme descrito por Barros (2020) e por Cardona (2010). Os cronopotenciogramas demonstraram uma relação linear entre os tempos de transição e as variações das concentrações das soluções estudadas. Os cronopotenciogramas de cada uma das soluções são apresentados a seguir. As figuras 21, 23 e 25, mostram a relação linear existente entre os tempos de transição e as variações das três soluções estudadas. Observou-se que concentrações mais baixas de flúor resultaram em tempos de transição menores, o que está em concordância com os resultados apresentados nas figuras 22, 24 e 26, nas quais os tempos de transição foram calculados a partir do ponto máximo na derivada de Um em relação ao tempo dos cronopotenciogramas. Verificou-se que os tempos de transição apontados em ambos os gráficos apresentam uma semelhança considerável.

Figura 21- Cronopotenciograma obtida para solução de fluoreto 7,5 mg.L^{-1}.

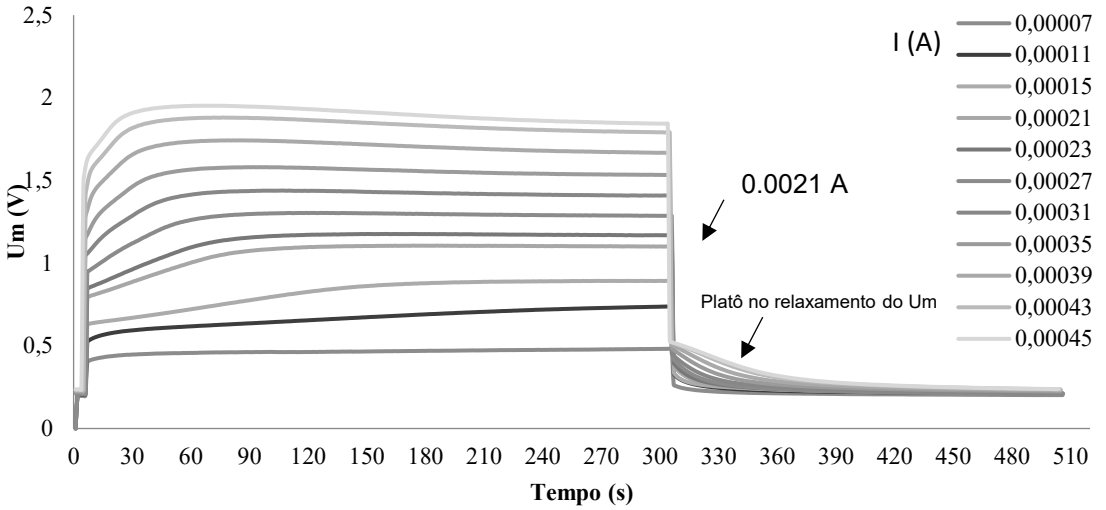


Figura 22- Cálculo do tempo de transição do cronopotenciograma por meio do cálculo da derivada de Um com o tempo para o cronopotenciograma de 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto.

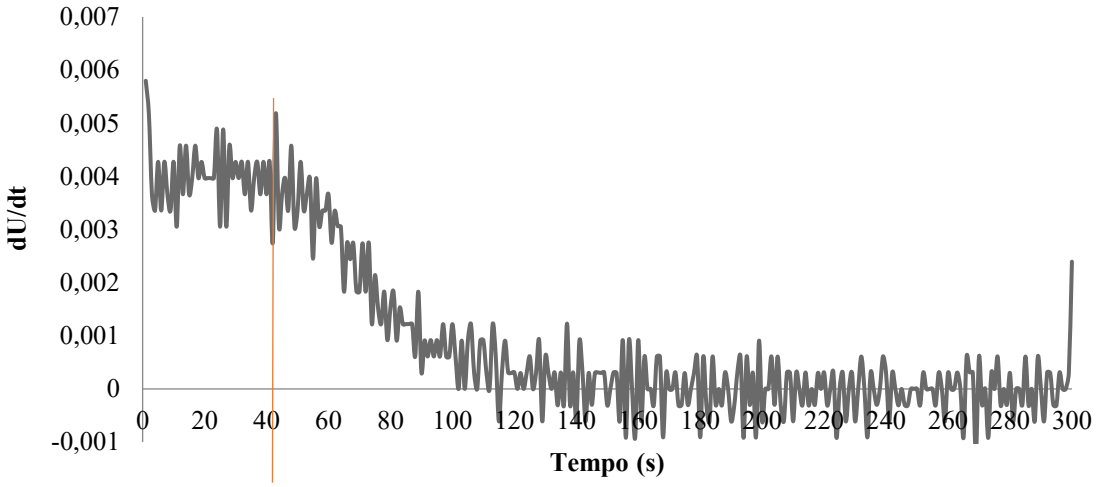


Figura 23– Cronopotenciograma obtida para solução de fluoreto 15 mg.L⁻¹.

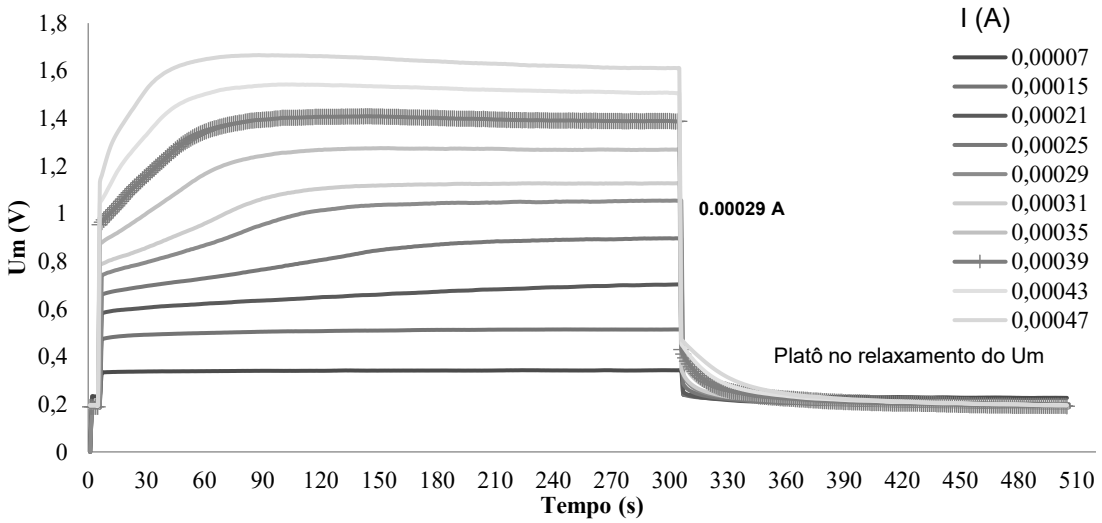


Figura 24- Cálculo do tempo de transição do cronopotenciograma por meio do cálculo da derivada de Um com o tempo para o cronopotenciograma de 15 mg.L⁻¹ de fluoreto.

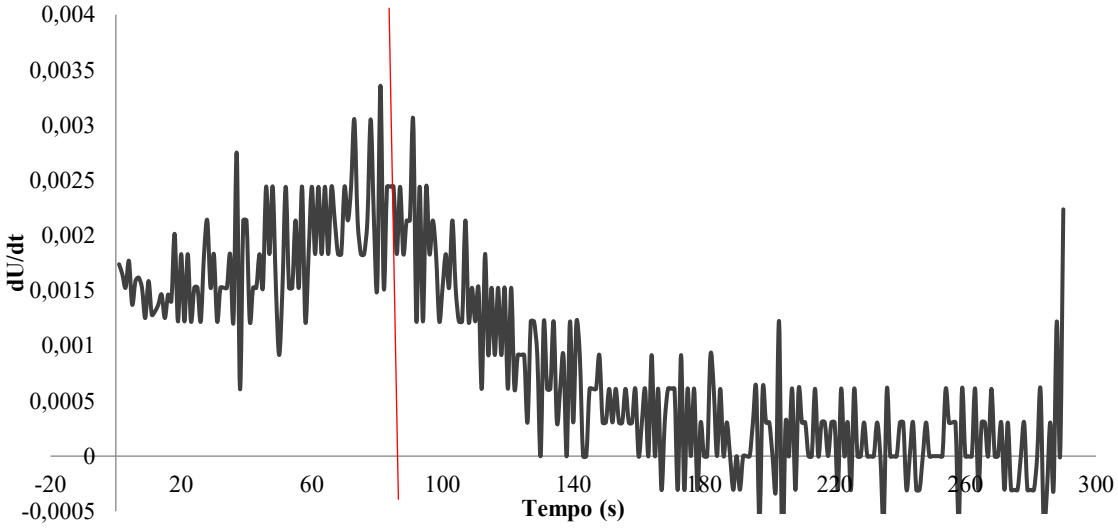


Figura 25- Cronopotenciograma obtida para solução sintética real.

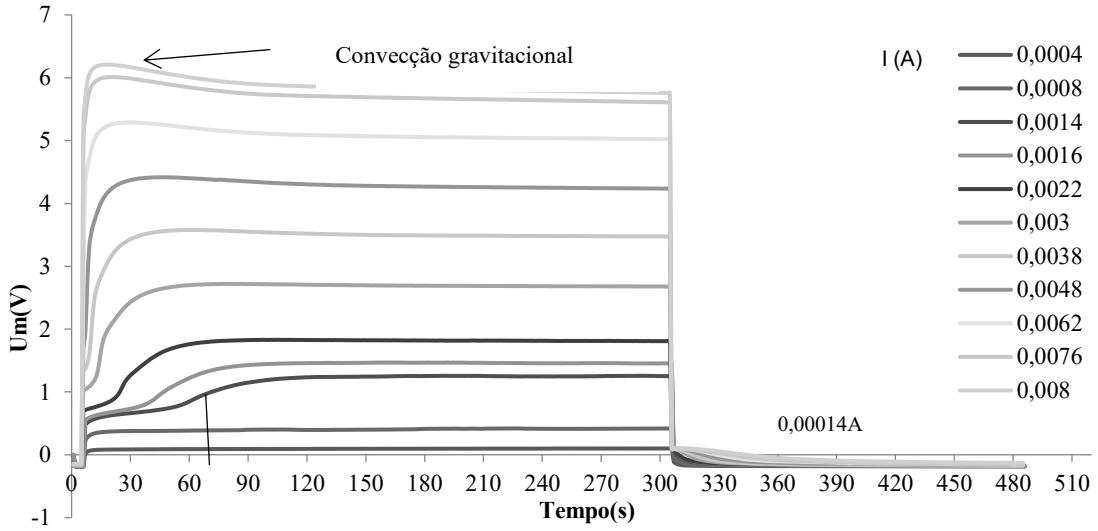
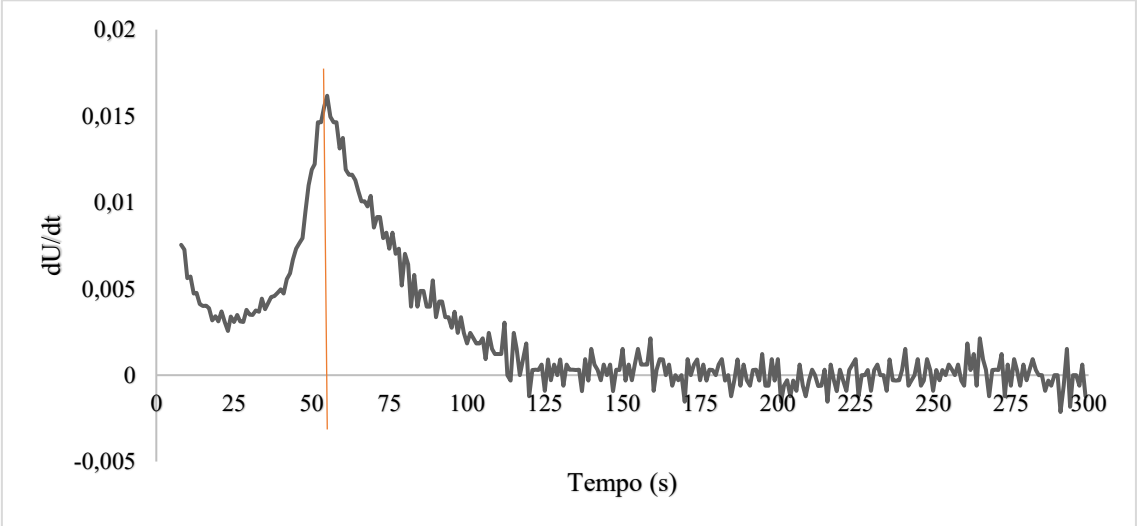


Figura 26- Cálculo do tempo de transição do cronopotenciograma por meio do cálculo da derivada de Um com o tempo para o cronopotenciograma para solução sintética real.



Em baixas correntes, todos os cronopotenciogramas apresentam uma resposta plana, incluindo a SSR. À medida que a corrente aumenta, o aumento de Um com o tempo é baixo. No entanto, quando pulsos de maior corrente são aplicados, Um aumenta de forma mais evidente. É importante observar as curvas das figuras 21, 23 e 25 para entender esse fenômeno. As cargas fixas da membrana promovem a seletividade para ânions, o que faz com que o transporte desses íons, em particular o F^-, ocorra mais rapidamente na fase da membrana do que na solução, onde tanto cátions quanto ânions transportam a corrente. Como resultado, a concentração de ânions diminui na camada de

solução próxima à superfície da membrana no compartimento central, o que aumenta a resistência elétrica do sistema de membrana. Se a corrente for aumentada ainda mais, a concentração de íons F^- e outros ânions na superfície da membrana pode se aproximar de zero, o que leva a um aumento acentuado em Um, como pode ser observado nas curvas obtidas. Portanto, para entender esse fenômeno, é necessário analisar as curvas de cronopotenciograma e observar os valores de Um em relação ao tempo e à corrente aplicada.

Os resultados obtidos nos cronopotenciogramas para as soluções de 15 $mg.L^{-1}$, 7,5 $mg.L^{-1}$ de fluoreto e para a solução sintética real (SSR) na faixa de correntes sobrelimitantes são semelhantes e estão em concordância com a literatura reportada por Martí-Calatayud et al. (2014). Quando a concentração de contra-íons começa a diminuir na superfície da membrana devido ao transporte intenso, observa-se um aumento acentuado no potencial de membrana (Um) nos cronopotenciogramas. Esse aumento abrupto é registrado em um tempo característico conhecido como tempo de transição (τ), que representa o momento em que a concentração de íons na interface da membrana se aproxima de zero (Santana-Barros et al., 2025).

O tempo de transição foi identificado nas Figuras 21 e 23 para correntes específicas: 0,0029 A para a solução de 15 $mg.L^{-1}$ de fluoreto, e 0,0021 A para a solução de 7,5 $mg.L^{-1}$. A diferença entre esses valores de corrente reflete a relação direta entre a concentração da solução e a densidade de corrente limite (i_{lim}). Soluções mais concentradas apresentam maior disponibilidade de íons para o transporte, permitindo que densidades de corrente mais elevadas sejam aplicadas antes de atingir o regime de depleção completa na interface da membrana. Assim, a solução de 15 $mg.L^{-1}$, por possuir o dobro da concentração de fluoreto em relação à solução de 7,5 $mg.L^{-1}$, suporta uma corrente aproximadamente 38% maior (0,0029 A vs. 0,0021 A) antes de atingir o tempo de transição. Este comportamento está em conformidade com a equação de Sand, que estabelece que o tempo de transição é proporcional ao quadrado da concentração e inversamente proporcional ao quadrado da densidade de corrente aplicada.

Para tempos maiores que τ, o potencial de membrana (Um) se mantém aproximadamente constante em um patamar elevado, indicando que o sistema entrou em regime de sobrecorrente, onde outros mecanismos de transporte iônico, como a

dissociação da água e a eletroconvecção, passam a contribuir para a condução de corrente (Lang et al., 2025). Este comportamento permanece até que a corrente aplicada seja interrompida, momento em que o sistema retorna gradualmente ao equilíbrio.

As características do regime de sobrecorrente também foram observadas na SSR (Figura 25), onde um aumento moderado em Um foi registrado em correntes mais baixas. No entanto, quando a densidade de corrente limite (i_{lim}) é alcançada, o ponto de inflexão associado à depleção iônica na interface da membrana é claramente registrado nos cronopotenciogramas. Para a SSR, o tempo de transição (τ) foi de 70 segundos a uma corrente de 0,00014 A. A grande diferença entre este valor de corrente e os obtidos para as soluções monocomponentes (0,0029 A e 0,0021 A) deve-se à complexidade da matriz da SSR. A presença de múltiplos íons competidores (cloretos, sulfatos, etc.) e a maior força iônica da solução aumentam a condutividade geral, mas também geram interações iônicas que afetam a mobilidade do fluoreto e a formação da dupla camada elétrica, resultando em uma densidade de corrente limite significativamente menor para o transporte específico do fluoreto. A obtenção desses parâmetros precisos para cada sistema é fundamental para o desenvolvimento de membranas e processos de eletrodiálise mais eficientes na remoção seletiva de fluoreto da água, como sugerido por Martí (2014).

Para correntes que superam significativamente o I_{lim}, alguns fenômenos podem se manifestar, fazendo com que os gráficos apresentem diferentes formas que podem ser observadas na parte final dos cronopotenciogramas. Um desses fenômenos pode ser observado nas figuras 21 e 23 quando os valores de corrente superam significativamente o valor de I_{lim}, e um segundo aumento de U_m é registrado imediatamente após o registro do primeiro ponto de inflexão. Este segundo aumento de U_m ocorre devido a uma maior intensificação dos fenômenos de polarização de concentração, o que é confirmado pelo perfil de relaxamento mais lento do potencial de membrana quando a corrente é interrompida (Barros, 2020).

O perfil de relaxamento do potencial de membrana após aplicação de corrente tem características únicas que não foram observadas para correntes sublimitantes (Barros, 2020). Nos momentos seguintes ao desligamento da corrente, o potencial de membrana diminui rapidamente e atinge um platô consideravelmente maior que zero. Este platô é mantido quase constante por alguns segundos antes que o potencial de membrana retorne

lentamente a zero. Em contraste, para corrente mais baixa, o platô no relaxamento do potencial de membrana não é observado e o potencial de membrana diminui assintoticamente para zero mais rapidamente. Outra hipótese sugere que o aumento gradual no potencial de membrana e platô observados para altas correntes superlimitantes pode ser devido à formação de precipitados. No entanto, o diagrama HydraMedusa das soluções de 7,5 e 15 $mg.L^{-1}$ de fluoreto não mostra nenhuma evidência de formação de composto sólido dentro da faixa de pH utilizada; visualmente, não foram observados precipitados.

De acordo com o resultado da cronopotenciometria da SSR, o ensaio apresentou um relaxamento lento e oscilações, que podem indicar a presença de precipitados, confirmando o diagrama de espécies químicas gerado pelo HydraMedusa, que sugere a possibilidade de formação de sólidos, como foi apresentado no item 5.2. É importante notar que essas características são distintas das observadas nos cronopotenciogramas analisados anteriormente, e podem ser causadas por diferentes fenômenos químicos ou físicos. O relaxamento lento pode ser atribuído à lenta redissolução dos precipitados formados na superfície da membrana após a interrupção da corrente, ou à lenta dissipação dos gradientes de concentração em uma camada limite modificada pela presença de sólidos. As oscilações no potencial, por sua vez, são frequentemente associadas à instabilidade hidrodinâmica causada pela eletroconvecção, que é intensificada pela presença de precipitados e pela complexidade da matriz iônica (Pismenskaya et al., 2021).

A formação e o desprendimento de vórtices eletroconvectivos na interface da membrana podem gerar flutuações no transporte iônico e, consequentemente, no potencial medido. Outro dado que se apresenta em linha com os cronopotenciogramas são os tempos de transição, que indicam o momento em que se registra o maior aumento de U_m, e que foram obtidos a partir do máximo na derivada de U_m com o tempo (dU/dt), conforme indicado nas figuras 22, 24 e 26.

A Figura 25 (SSR) apresenta um comportamento peculiar na região (III), onde se observa um valor máximo de potencial de membrana (Um) antes de atingir o estado de equilíbrio. Segundo Gally (2019), esse pico de potencial pode ser atribuído a uma combinação de fatores que ocorrem em regime de sobrecorrente, como a dissociação da água em íons H^+ e OH^- e o transporte de co-íons através da membrana. O estado de

equilíbrio ocorre porque, no instante inicial da sobrecorrente, a resistência da camada de difusão aumenta drasticamente devido à depleção iônica, mas os mecanismos de transporte adicionais (dissociação da água e eletroconvecção) ainda não estão totalmente desenvolvidos para compensar essa alta resistência. Com o tempo, esses mecanismos se estabelecem, reduzindo a resistência do sistema e fazendo com que o potencial de membrana diminua até atingir um valor de equilíbrio.

Na região (IV), onde se atinge o equilíbrio, oscilações no perfil de potencial podem ser observadas em alguns casos, indicando instabilidades hidrodinâmicas devido ao mecanismo de eletroconvecção. No entanto, nenhum dos ensaios apresentou esse comportamento, o que pode ser atribuído à alta concentração iônica da SSR e à presença de íons multivalentes, que podem suprimir ou amortecer as oscilações eletroconvectivas (Láznička et al., 2025). A ausência de oscilações sugere que, embora a eletroconvecção possa estar ocorrendo, ela não é suficientemente intensa para gerar vórtices instáveis que causem flutuações mensuráveis no potencial de membrana, ou que outros fenômenos, como a convecção gravitacional, podem estar predominando no transporte de massa.

5.4. Curva de polarização da membrana construída em ensaios em bancada.

Visando determinar a corrente limite (I_{lim}) a ser aplicada nos ensaios de eletrodiálise (ED), foram realizados ensaios em bancada utilizando uma estrutura descrita em 4.5, com 2 pares de membranas de 16 cm² cada. Os ensaios foram conduzidos com diferentes concentrações, conforme mencionado anteriormente, e as curvas de polarização resultantes das membranas aniônicas (HDX 200) são apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29 a seguir. Esses ensaios mostraram-se reprodutíveis, proporcionando informações cruciais para a determinação da corrente mais adequada para o tratamento de íons na solução.

Figura 27- Curva de polarização para uma solução de 15 mg.L⁻¹ de fluoreto em bancada.

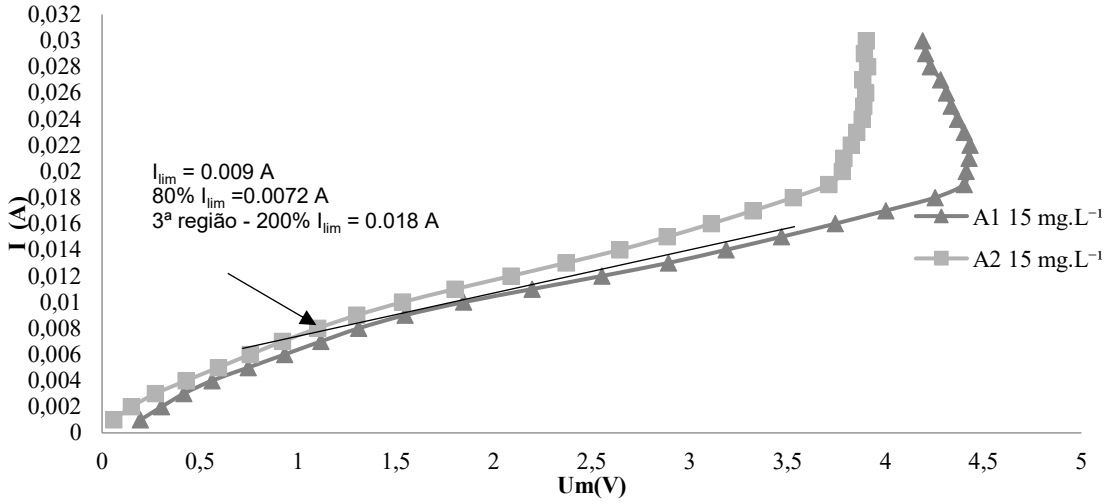


Figura 28- Curva de polarização para uma solução de 7,5 mg.L⁻¹ de fluoreto em bancada.

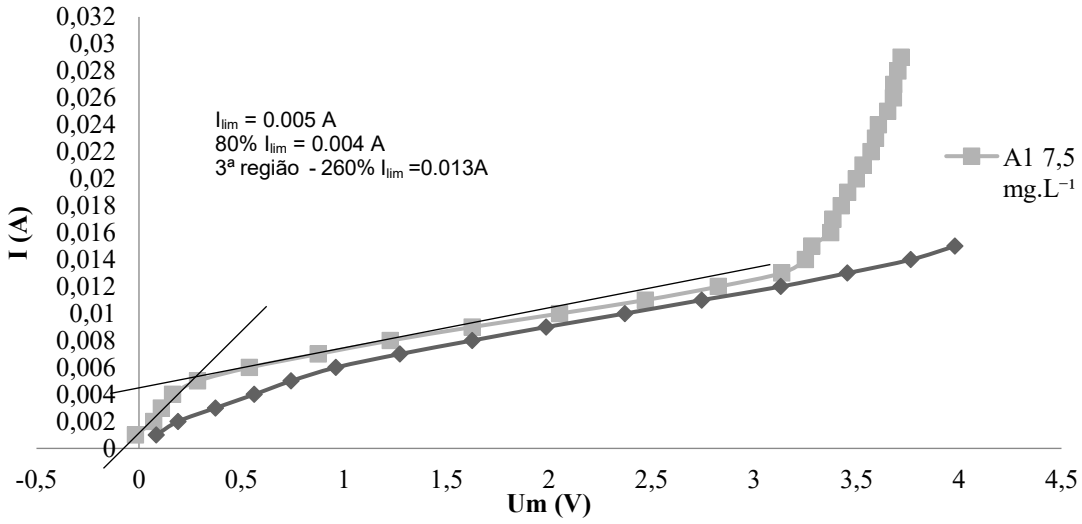
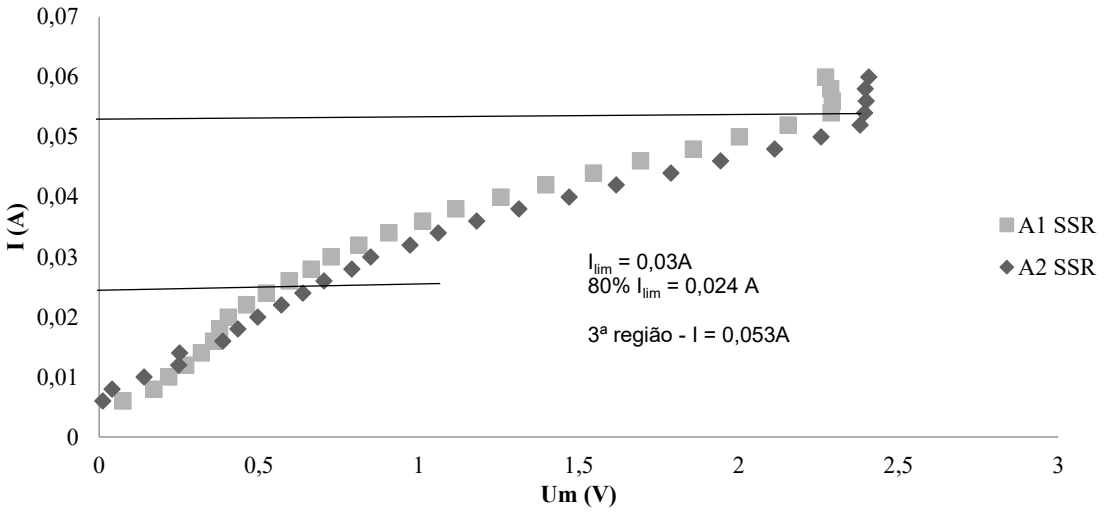


Figura 29- Curva de polarização para solução sintética real em bancada.



As Figuras anteriores (27, 28 e 29) mostram as curvas de polarização para as concentrações de 15 mg.L^{-1} e 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto, bem como para a solução sintética real, nas quais se observam as três regiões previamente definidas na literatura. A primeira região linear (I) é a ôhmica, seguida por uma região de platô (II), na qual a corrente atinge seu valor limite, e uma terceira região linear (III), na qual a corrente limite já foi ultrapassada (Mareev, 2019). Os valores de corrente limite para cada membrana são apresentados na tabela 6.

Com base nas curvas de polarização obtidas para as membranas aniônicas, as correntes aplicadas nos ensaios de tratamento na ED de bancada foram definidas. Os valores de corrente aplicados foram estabelecidos em 80% do valor da corrente limite obtida, posicionando-se na primeira região, para evitar desperdício de energia e a polarização por concentração nas duas membranas (MENG, 2005). Foram realizados também ensaios com a corrente limite posicionada na terceira região, o que pode possibilitar um ganho de eficiência (Bittencourt, 2018).

A tabela 6 apresenta uma síntese dos resultados obtidos nos ensaios de curvas de polarização realizados tanto em bancada quanto por meio de ensaios cronopotenciométricos. Esses valores serão utilizados como referência para os próximos ensaios a serem conduzidos.

Tabela 6- Valores de corrente e densidade de corrente para membranas aniônicas em bancada.

Concentrações de Fluoreto ($mg.L^{-1}$)	15	7,5	Solução Sintética real
Densidade de corrente limite ($mA.cm^{-2}$) dados ED bancada, 16 cm^2	0,562	0,312	1,875
80% da densidade de corrente limite ($mA.cm^{-2}$) dados ED bancada	0,449	0,25	1,5
Corrente limite (mA), dados ED bancada, 16 cm^2	9	5	30
80% do corrente limite (mA), dados ED bancada, 16 cm^2	7,2	4	24
Acima da corrente limite (mA), 16 cm^2	18 200%	13 260%	53 188%
Densidade de corrente acima da limite ($mA.cm^{-2}$) dados ED bancada, 16 cm^2	1,125	0,812	3,312

Os valores de corrente apresentados acima do limite de densidade de corrente (18 mA, 13 mA e 53 mA) correspondem ao início da terceira região da curva de polarização em eletrodiálise, onde fenômenos de sobretensão começam a ser significativos. Estes valores não representam percentuais fixos, mas sim a relação entre a corrente encontrada no início da terceira região e a corrente de 80% do limite, que foi estabelecida como referência para os testes de eletrodiálise.

5.5. Ensaio de eletrodiálise em bancada

Durante os ensaios de tratamento na ED de bancada, foi realizado o monitoramento do pH e da condutividade a cada 30 minutos, até que a concentração de fluoreto atingisse os limites permitidos. Os ensaios foram conduzidos em triplicata, onde E1 e E2 utilizaram

80% da I_{lim}, enquanto E3 e E4 utilizaram valores de corrente acima da corrente limite, previamente definidos na tabela 6. Para demostrar a consistência dos resultados, eles são apresentados com as suas médias e desvio padrão. Amostras foram coletadas a cada hora para determinar a extração percentual dos íons. Com base nesses dados, alguns parâmetros da ED foram avaliados. O primeiro parâmetro apresentado foi o comportamento da condutividade das soluções, tanto a 80% da I_{lim} quanto acima da corrente limite, em cada uma das soluções estudadas.

Figura 30- Evolução da condutividade durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 15 mg.L^{-1} de fluoreto.

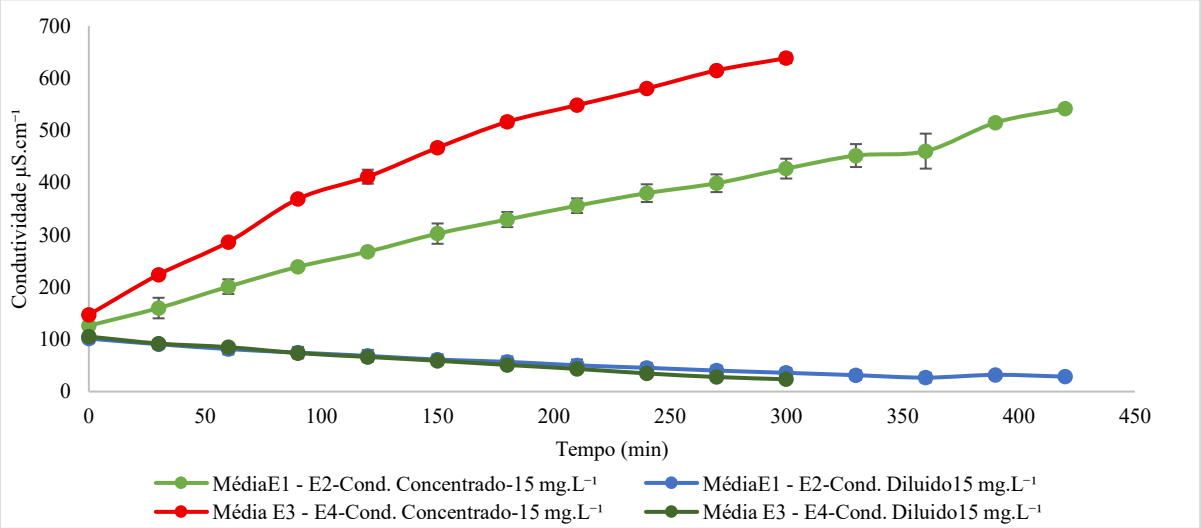


Figura 31- Evolução da condutividade durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 7,5 mg.L⁻¹ de fluoreto.

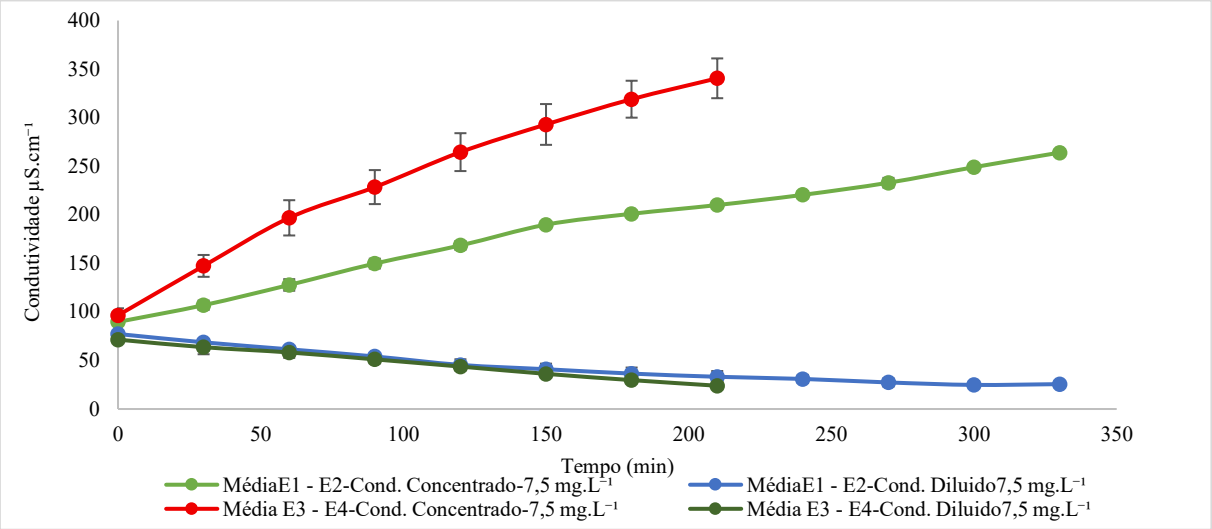
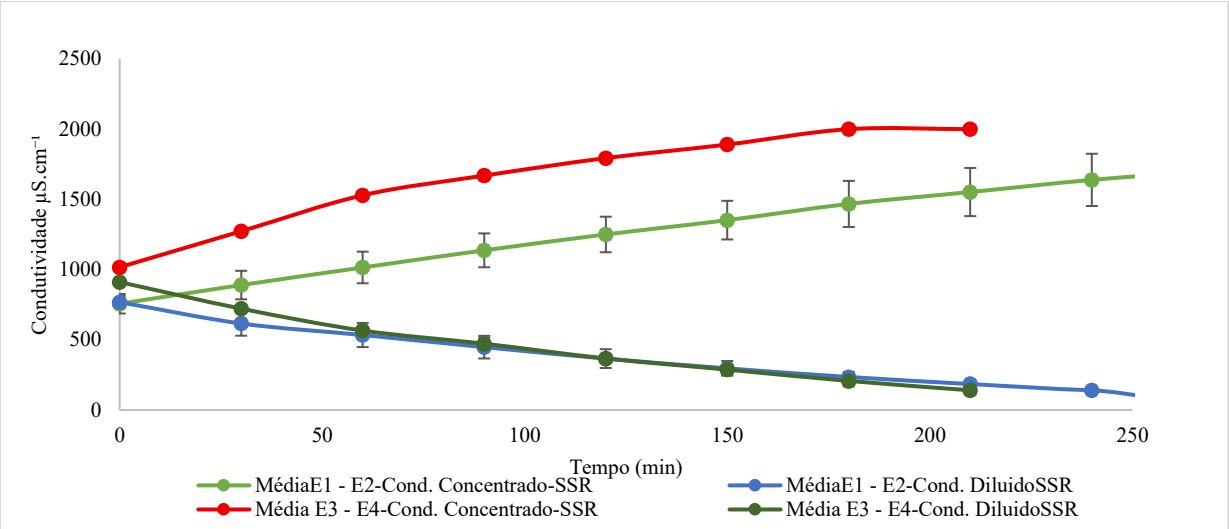


Figura 32-Evolução da condutividade durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na Solução sintética Real.



Considerando as figuras 30, 31 e 32 e os resultados obtidos a partir dos ensaios em duplicata, é possível verificar um comportamento consistente em todos os cenários, com uma redução média de 80% na condutividade. Esse percentual correspondeu a uma redução na concentração de fluoreto, que atendeu ao objetivo principal de reduzir a condutividade a níveis em que a concentração de fluoreto seja inferior a 1,5 mg.L⁻¹. Além disso, é importante destacar a redução do tempo necessário para alcançar esse objetivo.

Nesse sentido, os ensaios que utilizaram a corrente limite superior conseguiram reduzir o tempo em pelo menos 120 minutos, o que é bastante relevante.

Além da condutividade, também foi avaliada a evolução da concentração durante o tratamento com 80% da corrente limite e acima da corrente limite nas soluções já mencionadas. Os resultados são apresentados nas figuras 33, 34 e 35, e corroboraram o que foi dito anteriormente em relação à redução da concentração de fluoreto.

Figura 33- Evolução da concentração de fluoreto durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 15 mg.L^{-1} de fluoreto.

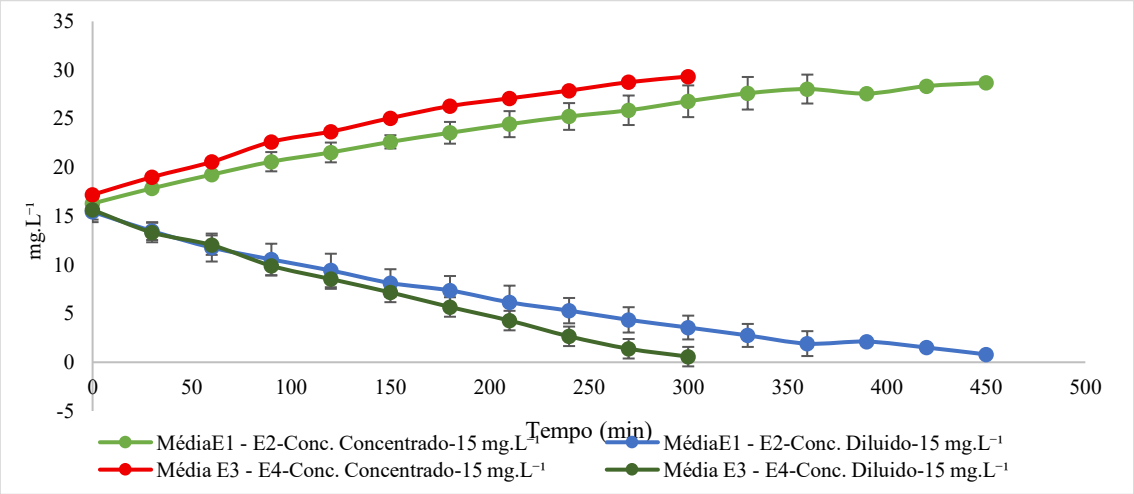


Figura 34- Evolução da concentração de fluoreto durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na concentração 7,5 mg.L^{-1} de fluoreto.

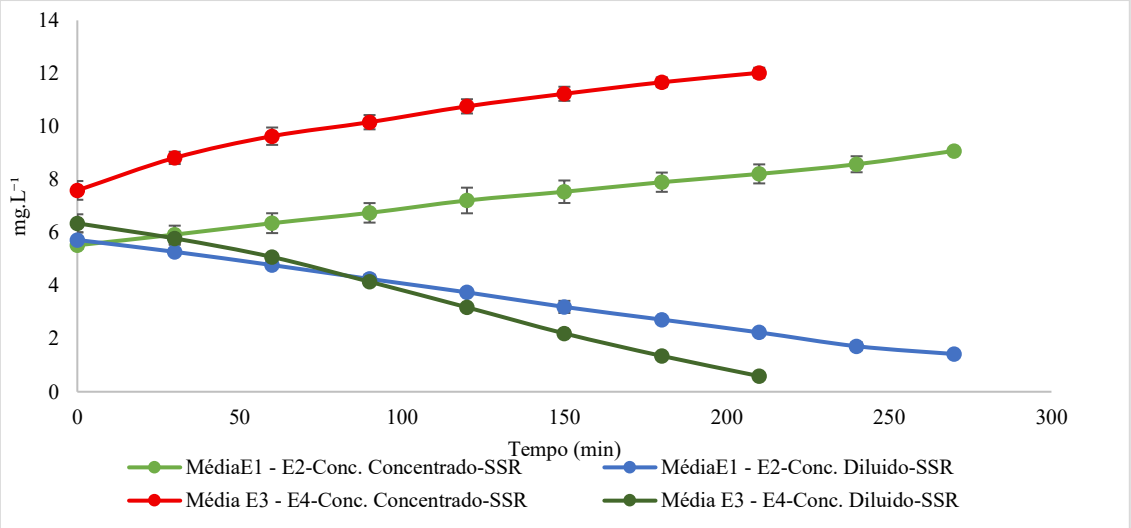
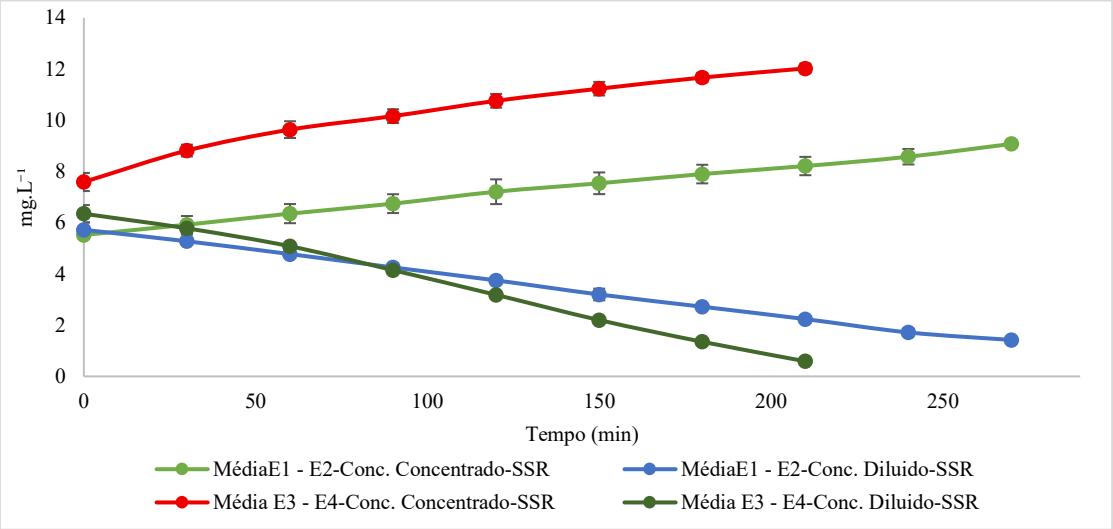


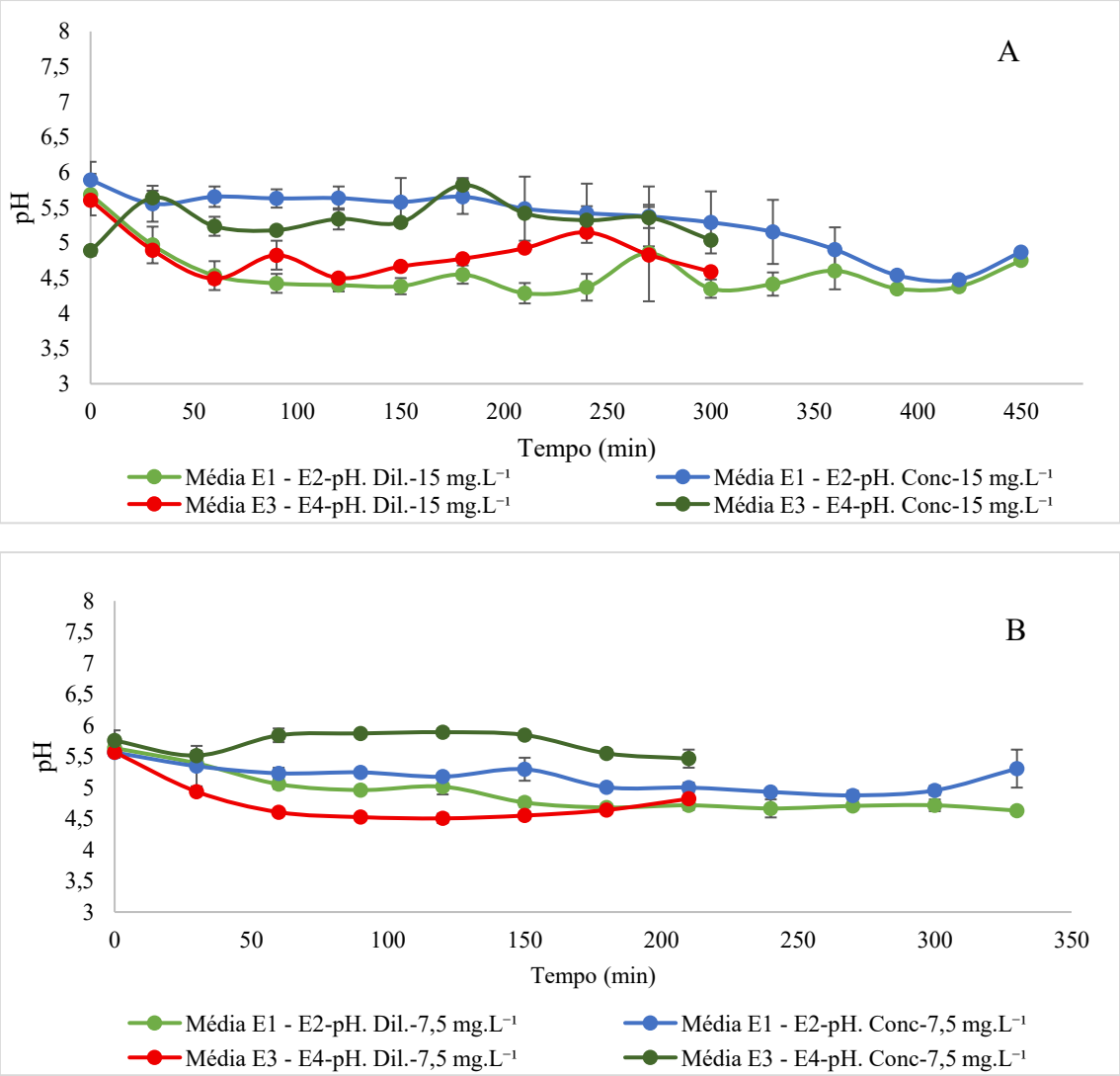
Figura 35- Evolução da concentração de fluoreto durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) na solução sintética real.

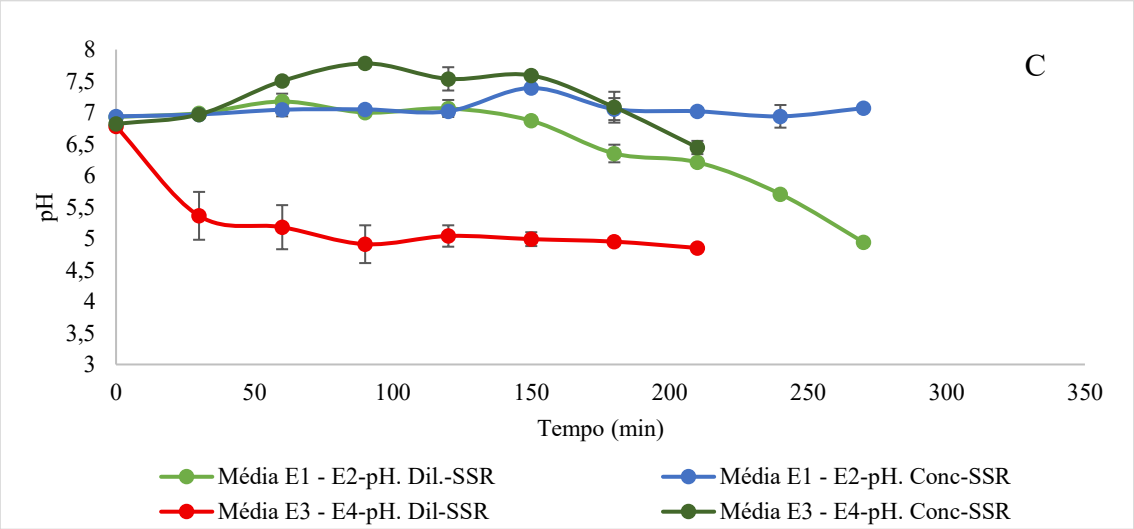


Durante os ensaios com soluções contendo apenas NaF, foi observada uma redução no tempo necessário para atingir a concentração de 1,5 $mg.L^{-1}$ nos ensaios que utilizaram corrente acima do limite, representando uma vantagem considerável. Entretanto, essa redução de tempo não foi evidenciada nos ensaios com solução sintética real. Em resumo, houve uma redução média de 80% na extração percentual em todos os casos, sendo que a interrupção dos ensaios ocorreu quando a concentração de fluoreto atingiu o valor de 1,5 $mg.L^{-1}$ em todos os casos.

Porém, a variável corrente utilizada levanta dois outros parâmetros que poderiam interferir no desempenho da ED. O primeiro é a possível mudança no pH das soluções, comum em correntes superiores à I_{lim} e que poderia provocar o aparecimento do fenômeno de *scaling,* resultando em precipitação e, consequentemente, redução no desempenho da ED. Por esse motivo, o pH das soluções foi monitorado durante todos os ensaios, conforme apresentado na figura 36.

Figura 36- Evolução do pH dos reservatórios diluído e concentrado das soluções estudadas de 15 mg.L^{-1}, 7,5 mg.L^{-1} e SSR (A, B e C respectivamente) durante o tratamento com 80% da corrente limite (E1 - E2) e acima da corrente limite (E3 - E4) em todas as soluções de trabalho.





A variação de pH observada nos ensaios, na faixa de 4 a 7, embora possa parecer moderada, é um indicativo relevante da ocorrência de fenômenos eletroquímicos na interface membrana-solução, particularmente em regimes de sobrecorrente. A principal causa dessa variação é a dissociação da água, uma reação que se intensifica quando a densidade de corrente aplicada excede a densidade de corrente limite ($i > i_{lim}$). Sob essas condições, a depleção de íons na camada de difusão adjacente à membrana eleva a resistência local, e o sistema passa a utilizar os íons H^+ e OH^-, gerados pela dissociação da água, como portadores de carga adicionais. Esse fenômeno é catalisado pelos grupos funcionais das membranas de troca iônica, sendo particularmente pronunciado em membranas aniônicas (Strnad et al., 2024).

A dissociação da água induz gradientes de pH localizados: uma diminuição do pH na interface da membrana aniônica, devido ao acúmulo de íons H^+, e um aumento do pH na interface da membrana catiônica, devido ao acúmulo de íons OH^-. Essas alterações, embora iniciadas na interface, podem se propagar para o seio da solução, resultando em uma variação global do pH no compartimento. Portanto, a faixa de pH observada é uma evidência de que o sistema operou em regime de sobrecorrente, com implicações operacionais importantes, como a redução da eficiência de corrente, o aumento do risco de incrustação por precipitação de sais com baixa solubilidade em meio alcalino (ex: $Mg(OH)_2$), e a potencial degradação química da membrana.

Após identificar a faixa de pH adequada, podemos analisar os diagramas de HydraMedusa, já apresentados nas figuras 17, 18 e 19, para ter uma ideia dos possíveis compostos químicos que podem se formar, dependendo da faixa de pH da solução. Isso nos permite prever a formação de compostos sólidos que poderiam prejudicar o desempenho do processo de eletrodiálise devido ao fenômeno de *scaling*. Com relação às soluções de 15 e 7,5 $mg.L^{-1}$ de flúor, esse fenômeno não foi identificado em nossos diagramas, o que é um ponto positivo. Na faixa de pH em que foram realizados os ensaios de eletrodiálise (pH 4-7), observamos uma predominância do fluoreto livre (F^-) com uma concentração próxima de 10^3 M. Os outros possíveis compostos, como NaF, OH^- e HF^-, apresentaram concentrações muito menores (10^{-6} e 10^{-7} M).

Apesar das vantagens observadas em termos de duração do ensaio, a seleção da condição operacional ótima para os ensaios de concentração de fluoreto exige a análise de um fator fundamental para a viabilidade econômica do processo: o consumo energético específico (Ce). Para determinar o consumo total de energia em cada ensaio, foi empregado o método trapezoidal para calcular a área sob a curva de potência versus tempo, conforme ilustrado na equação 4. Esse cálculo de integração numérica representa a energia total consumida ao longo de todo o processo. O consumo energético específico (Ce) foi calculado dividindo-se a energia total pela massa de fluoreto removida, com a unidade expressa em quilowatt-hora por quilo ($kWh.kg^{-1}$). As Figuras 37 e 38 apresentam a evolução do consumo energético específico durante o tratamento de soluções de fluoreto em duas concentrações distintas: 7,5 $mg.L^{-1}$ (Figura 37) e 15 $mg.L^{-1}$ (Figura 38). Em cada figura são comparadas duas condições operacionais: a operação com corrente fixada em 80% da corrente limite (i_{lim}) (designada como A1 e B1, respectivamente) e a operação com corrente superior à corrente limite (designada como A2 e B2, respectivamente), onde o transporte iônico por eletroconvecção é induzido para melhorar a eficiência do processo.

Figura 37- Consumo energético durante o tratamento com 80% da corrente limite (A1) e acima da corrente limite (A2) na concentração 7,5 mg.L⁻¹ de fluoreto.

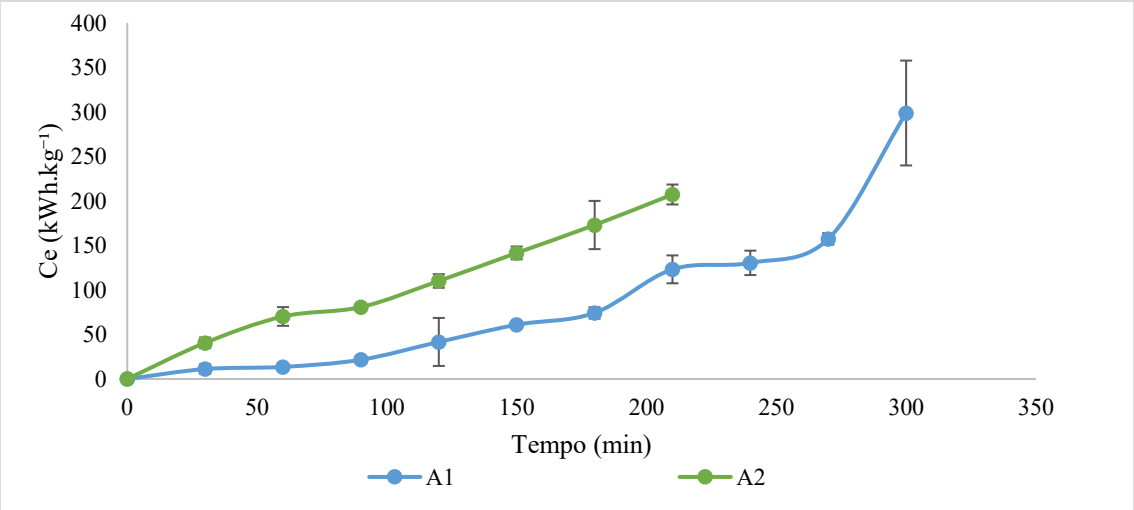
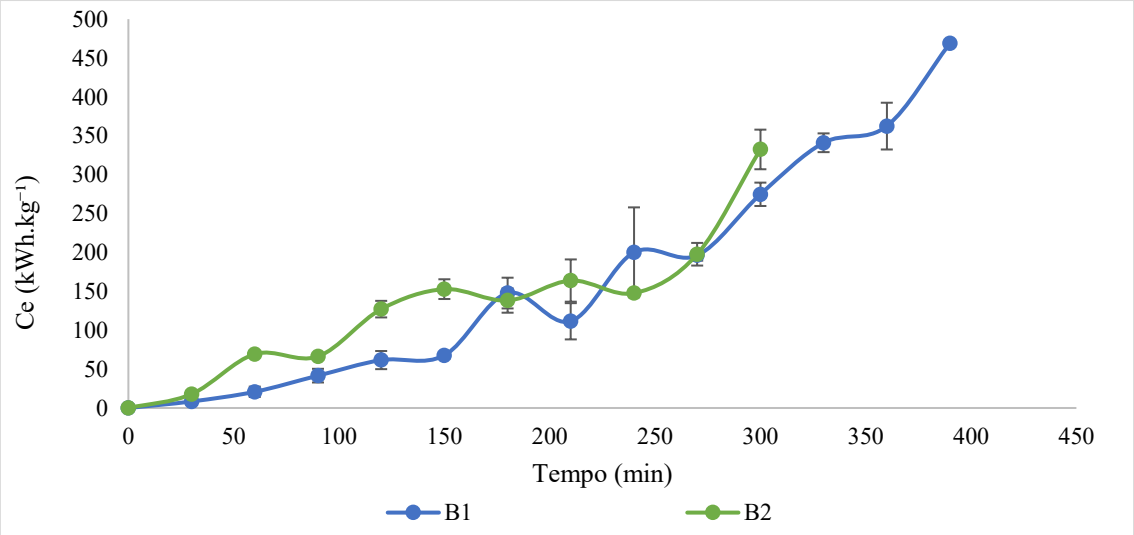


Figura 38- Consumo energético durante o tratamento com 80% da corrente limite (B1) e acima da corrente limite (B2) na concentração 15 mg.L⁻¹ de fluoreto.



A análise do consumo energético específico (Ce) é um fator crítico para a viabilidade econômica do processo de eletrodiálise. Para a solução de 7,5 mg.L⁻¹ de fluoreto (Figura 37), o consumo energético em regime de sobrecorrente (A2) foi de 101,24 kWh.kg⁻¹, valor muito próximo ao do ensaio em regime sublimitante (A1), que foi de 100,57 kWh.kg⁻¹. A ausência de uma vantagem energética significativa para a operação em sobrecorrente pode ser atribuída a menor concentração iônica da solução,

que resulta em uma condutividade mais baixa e, consequentemente, em uma maior resistência ôhmica do sistema. Em soluções mais diluídas, o aumento da resistência ôhmica pode superar os benefícios da eletroconvecção, tornando a operação em sobrecorrente menos vantajosa do ponto de vista energético (Zabolotsky et al., 2017).

Apesar da ausência de vantagem energética, a operação em sobrecorrente para a solução de 7,5 $mg.L^{-1}$ (A2) apresentou uma redução de 2 horas no tempo de tratamento. Esse balanço entre consumo energético e tempo de processo é um aspecto fundamental na otimização de sistemas de eletrodiálise (Martí-Calatayud et al., 2021). A redução do tempo de tratamento pode levar a uma maior produtividade e a uma redução nos custos de capital, o que pode compensar a ausência de ganho energético. Portanto, a escolha da corrente elétrica de operação ideal depende de um balanço entre os custos operacionais (energia) e os custos de capital (tamanho do sistema e tempo de residência).

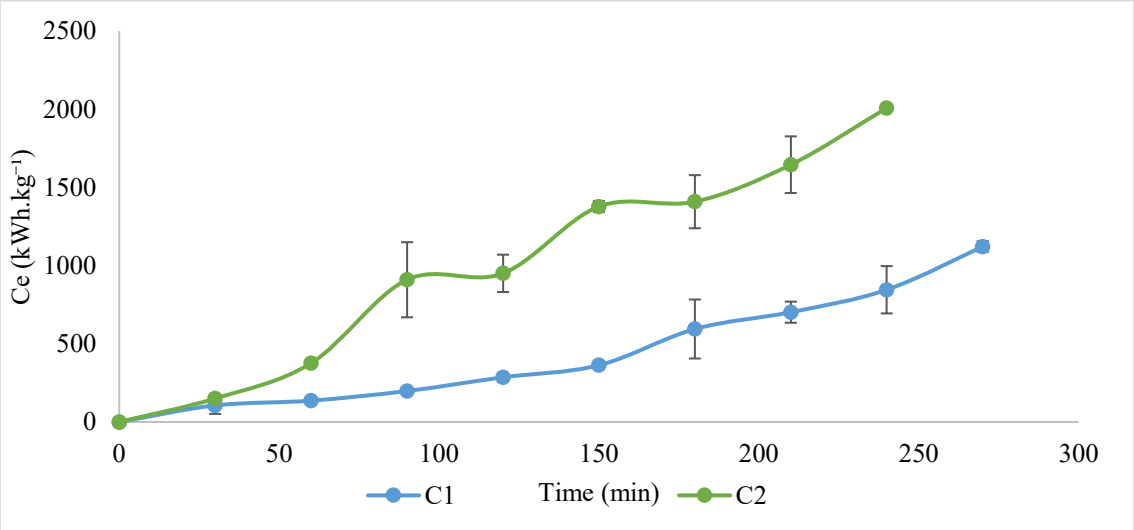
Por outro lado, para a solução de 15 $mg.L^{-1}$ de fluoreto (Figura 38), a operação em regime de sobrecorrente (B2) resultou em um consumo energético de 124,73 $kWh.kg^{-1}$, 68,41% inferior ao do ensaio em regime sublimitante (B1), que foi de 210,05 $kWh.kg^{-1}$. Essa redução expressiva no consumo pode ser atribuída aos fenômenos de transporte iônico intensificados em correntes sobrelimitantes. Em soluções com maior concentração iônica, como a de 15 $mg.L^{-1}$, a condutividade do meio é mais elevada. A aplicação de uma corrente acima do limite promove a formação de vórtices eletroconvectivos na interface membrana-solução. Esses vórtices geram uma agitação local que perturba a camada de polarização por concentração, facilitando a chegada dos íons à superfície da membrana e, consequentemente, aumentando a taxa de transferência de massa. Esse transporte iônico aprimorado pela eletroconvecção supera as perdas energéticas associadas à polarização, resultando em uma maior eficiência do processo (Nikonenko et al., 2024). Essa redução significativa no consumo energético, aliada a uma diminuição de 2,5 horas no tempo de tratamento, torna a operação em sobrecorrente a escolha mais eficiente para esta concentração, justificando sua seleção para os ensaios de concentração subsequentes.

A Figura 39 apresenta a evolução do consumo energético específico durante o tratamento da solução sintética real (SSR), comparando duas condições operacionais

distintas: a operação em regime com corrente fixada em 80% da corrente limite (C1) e a operação em regime acima da corrente limite (C2).

A condição C1 representa a operação em regime onde o consumo energético específico foi de 423,21 $kWh.kg^{-1}$. A condição C2 representa resultando em um consumo energético específico de 979,00 $kWh.kg^{-1}$, mais que o dobro do observado na condição C1. Este aumento drástico no consumo energético para a SSR evidencia a complexidade das matrizes iônicas reais e os riscos associados à operação neste regime, onde mesmo com uma pequena redução no tempo de processo, o custo energético torna-se significativamente elevado. A comparação entre C1 e C2 permite avaliar o impacto da corrente aplicada no consumo energético específico quando se trabalha com soluções que apresentam composição iônica mais complexa, como é o caso da água subterrânea naturalmente fluoretada.

Figura 39-Consumo energético durante o tratamento com 80% da corrente limite (C1) e acima da corrente limite (C2) da solução real.



A presença de íons multivalentes como Ca^{2+} e Mg^{2+} na SSR é o fator determinante para este comportamento. Embora a eletroconvecção em regime de sobrecorrente possa, em teoria, aumentar a transferência de massa, em águas com alta dureza ela intensifica fenômenos adversos. A alta densidade de corrente na interface da membrana provoca uma polarização de concentração severa e a dissociação da água. A geração de íons OH^- na superfície da membrana de troca catiônica eleva drasticamente o pH local, levando à precipitação de hidróxidos de baixa solubilidade, como $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$. Essa

formação de incrustações na superfície da membrana aumenta significativamente a resistência elétrica do sistema. Consequentemente, uma voltagem muito maior é necessária para manter a corrente elétrica, o que eleva exponencialmente o consumo de energia. Este resultado corrobora as advertências de Petsev e Nikonenko (2017), que destacam que os benefícios da operação em sobrecorrente podem ser rapidamente superados pelos desafios de manutenção e durabilidade do sistema, especialmente o risco de danos irreversíveis às membranas devido à incrustação. Portanto, para a água do aquífero Bambuí, o regime sublimitante se mostra a única opção energeticamente viável.

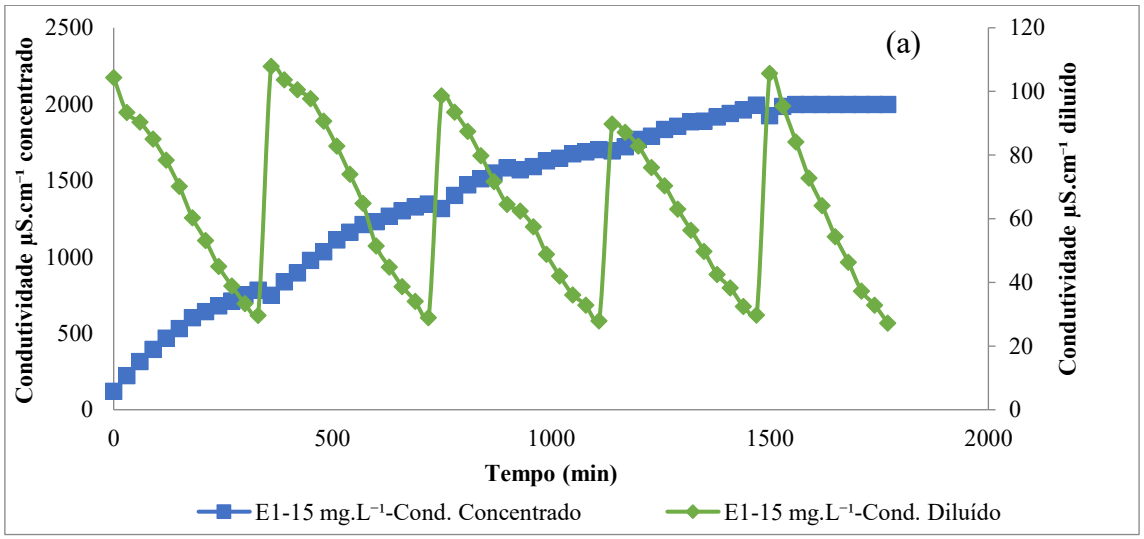
Em conclusão, para soluções contendo apenas NaF, parece ser mais vantajoso usar um valor de corrente acima do limite. Porém, ao simular água real com a presença de outros íons, é mais vantajoso utilizar 80% da corrente limite.

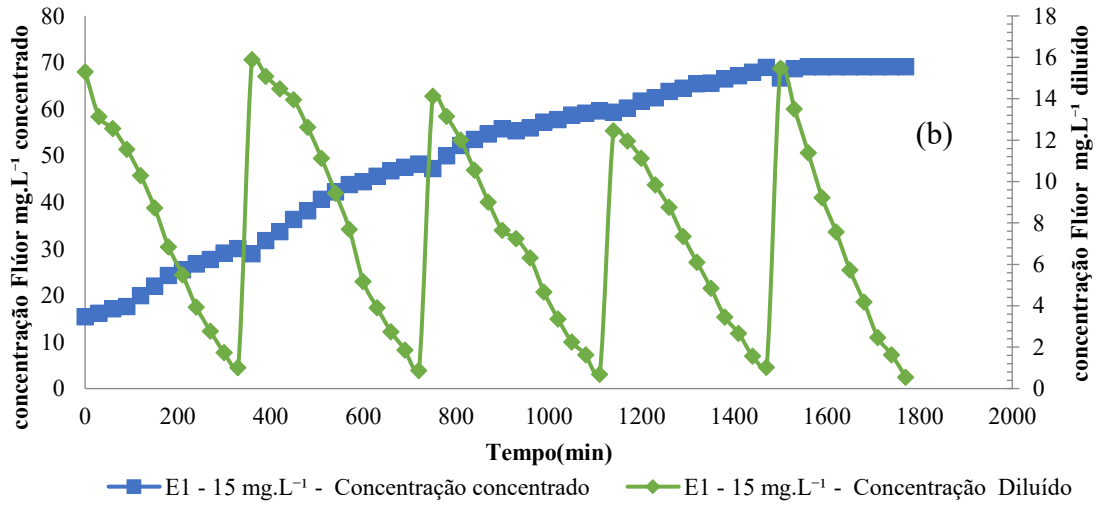
5.6. Ensaios de concentração

O objetivo principal desta etapa experimental foi avaliar a capacidade do sistema de eletrodiálise em maximizar a concentração de fluoreto no compartimento de concentrado.

Os ensaios iniciais foram conduzidos com soluções sintéticas monocomponente de fluoreto de sódio (NaF), preparadas em duas concentrações de referência: 7,5 $mg.L^{-1}$ e 15 $mg.L^{-1}$ de fluoreto. A operação foi realizada em modo de batelada semi-contínua, onde a solução no compartimento de diluído era tratada até que sua concentração atingisse o padrão de potabilidade estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), ou seja, um valor igual ou inferior a 1,5 $mg.L^{-1}$. Uma vez alcançado este alvo, o volume do diluído era substituído por uma nova batelada da solução de alimentação inicial, enquanto o compartimento de concentrado era mantido em recirculação contínua para acumular progressivamente os íons fluoreto transferidos. As Figuras 40 e 41 apresentam a evolução da condutividade elétrica, da concentração de fluoreto e do pH em ambos os compartimentos durante estes ensaios de concentração.

Figura 40-Comportamento da condutividade elétrica (a), concentração de fluoreto (b) e pH (c) das soluções diluídas e concentradas durante o ensaio de concentração da solução de 15 mg.L⁻¹ de fluoreto.





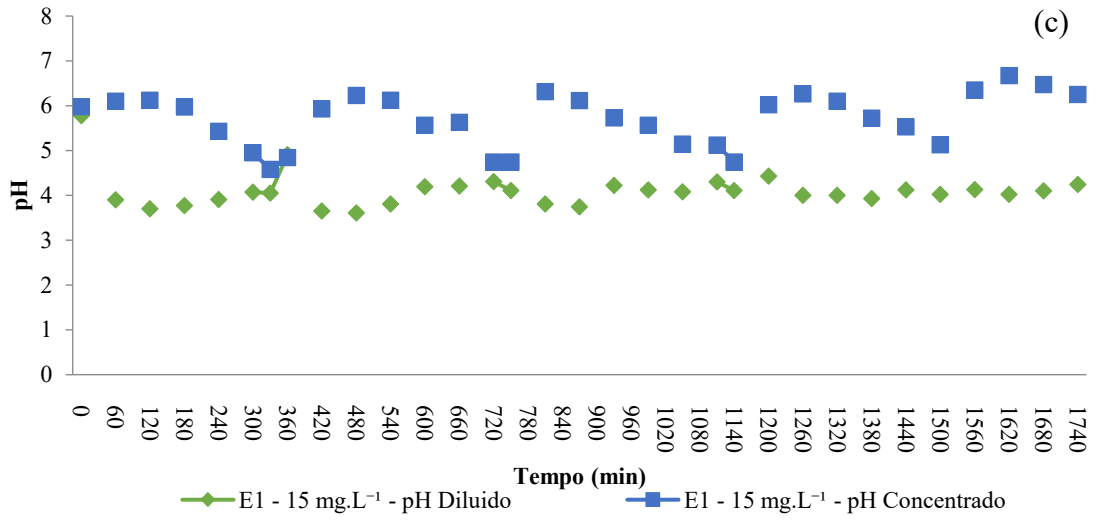
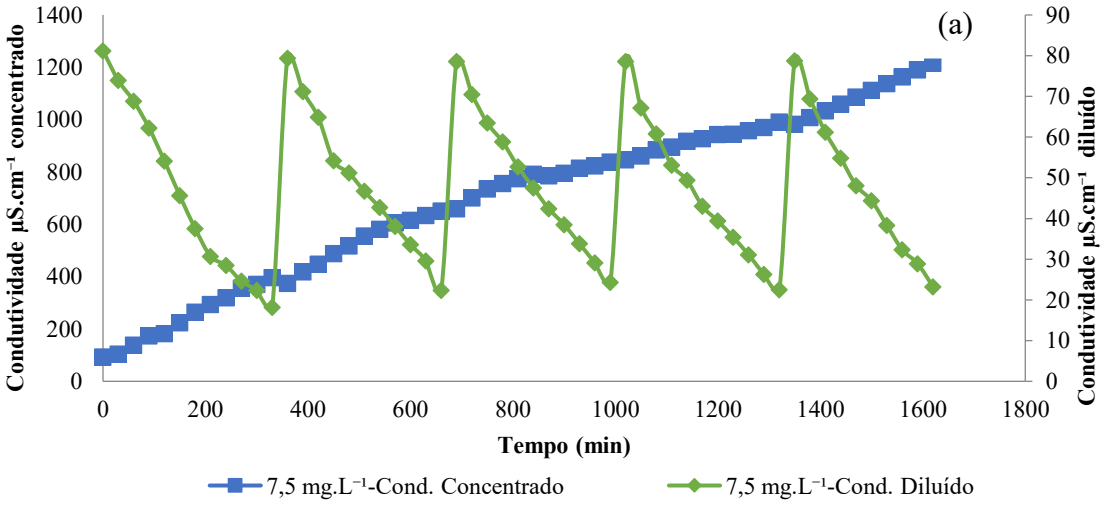
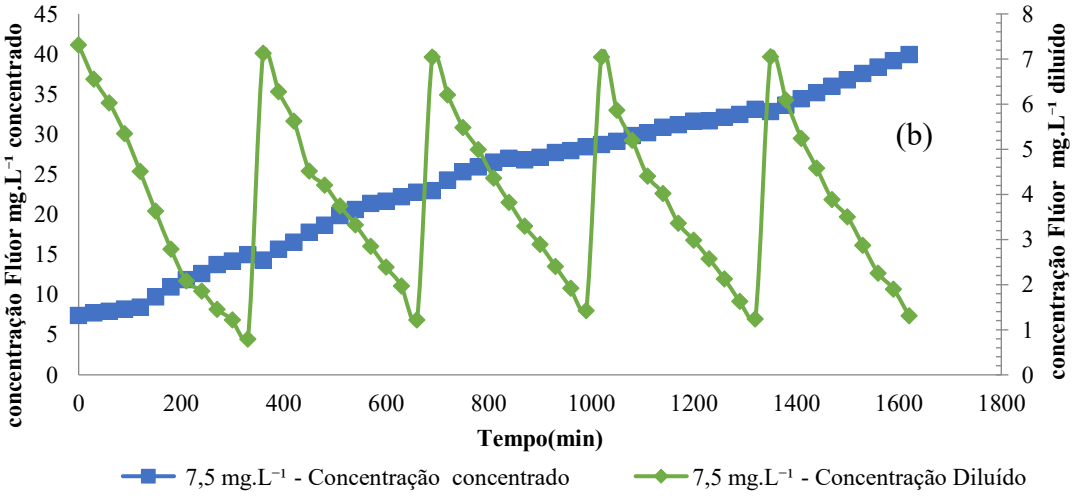
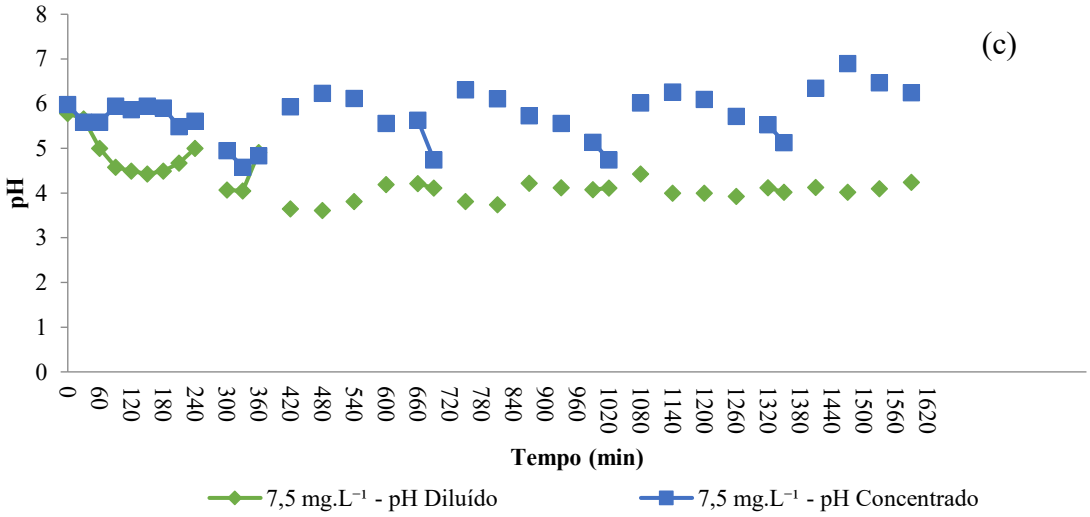


Figura 41- Comportamento da condutividade elétrica (a), concentração de fluoreto (b) e pH (c) das soluções diluídas e concentradas durante o ensaio de concentração da solução de 7,5 mg.L⁻¹ de fluoreto.







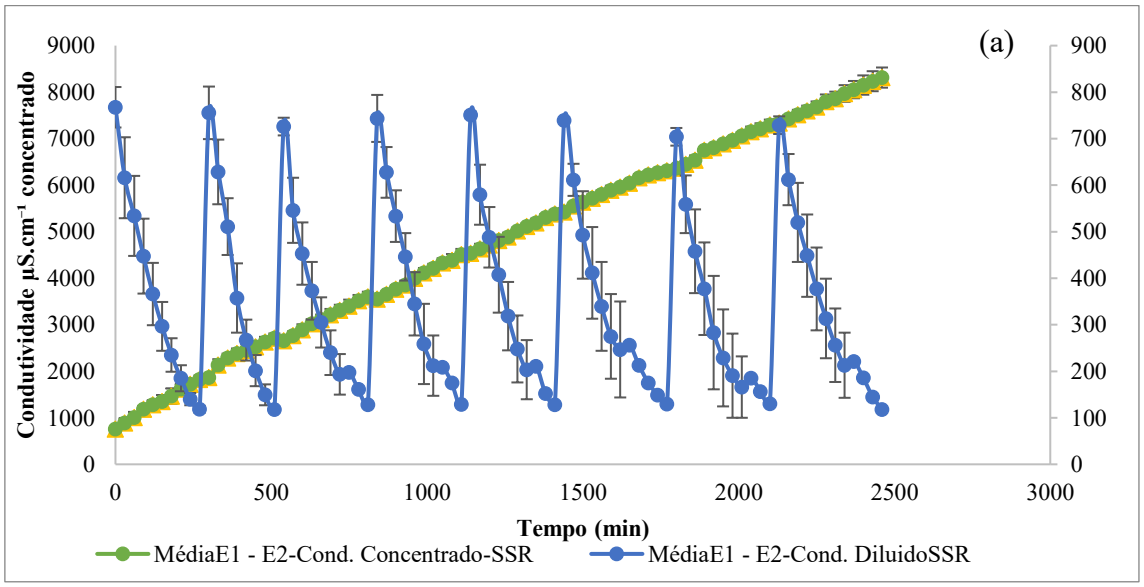
As Figuras 40 e 41 apresentam a evolução da condutividade, da concentração de fluoreto e do pH nos compartimentos de diluído e concentrado ao longo dos ensaios de eletrodiálise em modo batelada. No compartimento diluído, observa-se uma redução progressiva e contínua da concentração de fluoreto e da condutividade, com taxa de remoção decrescente ao longo do tempo. Esse comportamento é característico do processo de eletrodiálise em batelada: à medida que os íons fluoreto são transferidos para o concentrado, a força motriz do transporte iônico diminui, resultando em uma curva de remoção de caráter exponencial decrescente, e não linear (Strathmann, 2004; Grzegorzek & Majewska-Nowak, 2021).

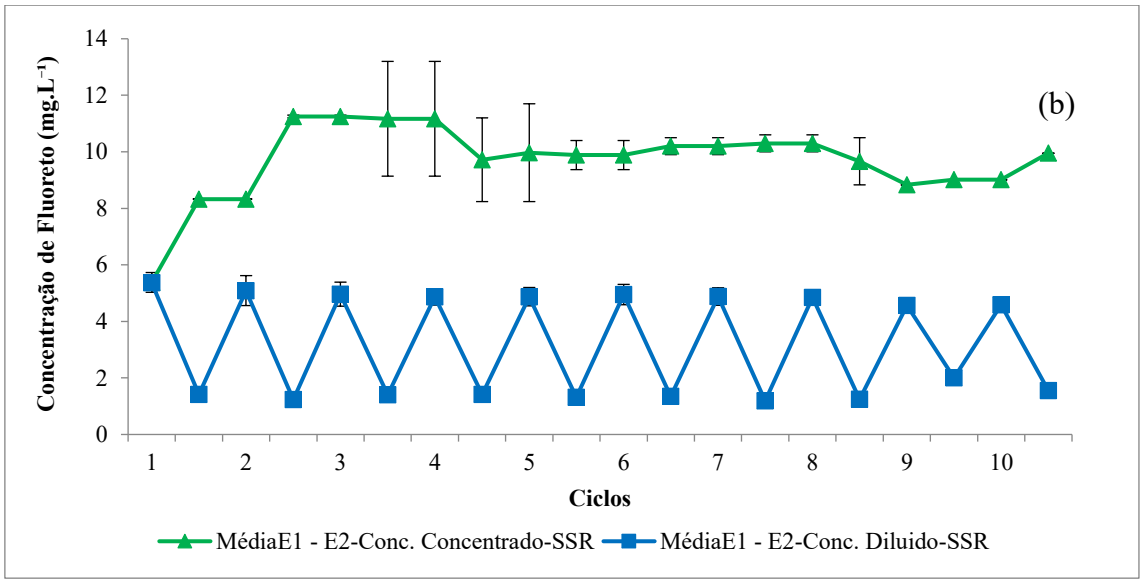
O fato de as soluções serem monocomponente, contendo exclusivamente NaF, favorece a eficiência do transporte iônico, uma vez que não há competição com outros ânions pela passagem através das membranas de troca aniônica. Essa ausência de competição iônica contribui para que a remoção de fluoreto ocorra de forma mais ordenada e previsível em comparação a matrizes aquosas complexas, como as águas subterrâneas naturais (Aliaskari & Schäfer, 2021; Lahnid et al., 2024). Em paralelo, os valores de condutividade e concentração no compartimento de concentrado apresentaram crescimento contínuo ao longo do ensaio, reflexo direto do acúmulo progressivo de íons fluoreto transferidos do diluído.

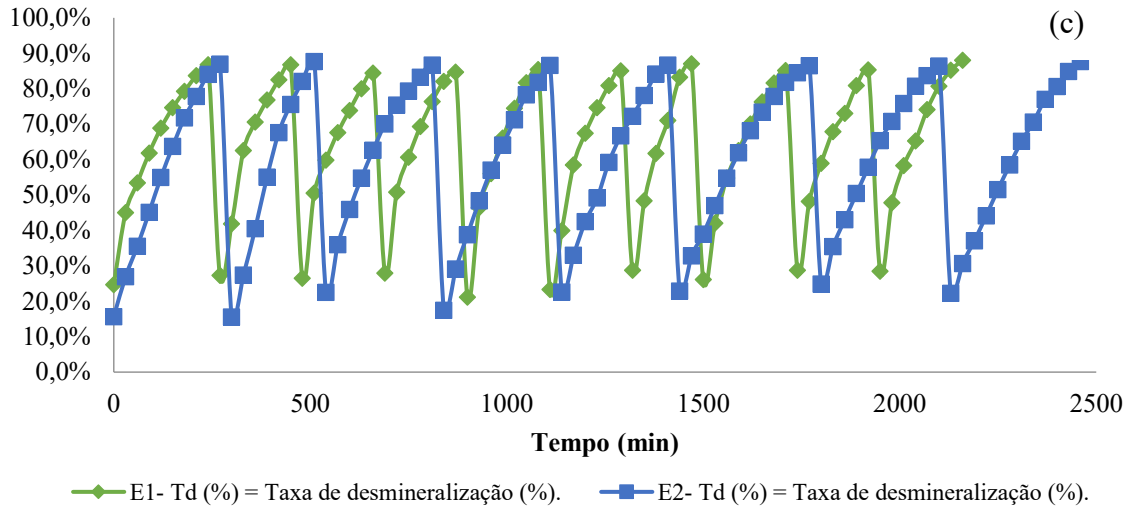
No ensaio com a solução diluída, a redução da condutividade e da concentração prosseguiu até que o valor-alvo de 1,5 mg.L^{-1} fosse atingido, momento em que a solução foi substituída. O salto observado nos valores após essa substituição é esperado e decorre

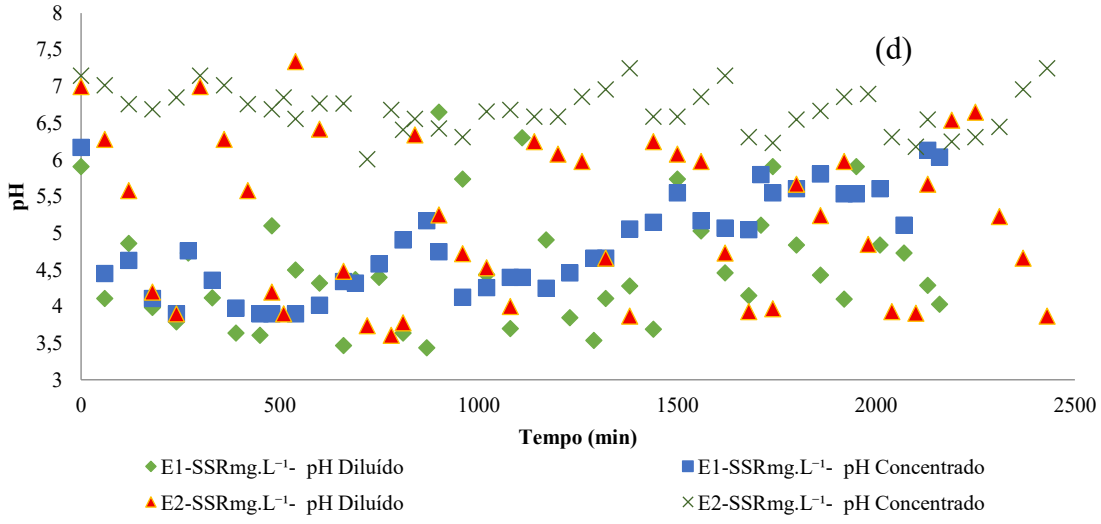
do retorno da solução diluída às condições iniciais de concentração, reiniciando o ciclo de remoção.Quanto ao pH, os resultados obtidos foram semelhantes aos ensaios de tratamento, mantendo-se em valores entre 4,5 e 7. Esse resultado é importante, tendo em vista que os ensaios duraram aproximadamente 30 horas, comprovando a estabilidade do tratamento. Além disso, foi realizado o mesmo ensaio com a solução sintética real, porém, é importante considerar que as diferenças dessa solução, como a presença de outros íons que concorrem com o fluoreto no transporte e o valor da condutividade da solução, podem influenciar no comportamento durante o ensaio. Os resultados obtidos são apresentados na figura 42, comprovando a estabilidade do tratamento.

Figura 42- Comportamento da condutividade elétrica (a), concentração de fluoreto (b), desmineralização (c) e pH das soluções diluídas e concentradas (d) e durante o ensaio de concentração da solução sintética real.




(b)
Concentração de Fluoreto (mg.L⁻¹)
14
12
10
8
6
4
2
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Ciclos
MédiaE1 - E2-Conc. Concentrado-SSR
MédiaE1 - E2-Conc. Diluido-SSR


(c)
100,0%
90,0%
80,0%
70,0%
60,0%
50,0%
40,0%
30,0%
20,0%
10,0%
0,0%
0
500
1000
1500
2000
2500
Tempo (min)
E1- Td (%) = Taxa de desmineralização (%).
E2- Td (%) = Taxa de desmineralização (%).


(d)
pH
8
7,5
7
6,5
6
5,5
5
4,5
4
3,5
3
0
500
1000
1500
2000
2500
Tempo (min)
E1-SSRmg.L⁻¹- pH Diluído
E1-SSRmg.L⁻¹- pH Concentrado
E2-SSRmg.L⁻¹- pH Diluído
E2-SSRmg.L⁻¹- pH Concentrado

O comportamento da condutividade e do pH na solução SSR seguiu o mesmo padrão qualitativo observado nas soluções monocomponente, com redução progressiva da condutividade no compartimento de diluído e aumento correspondente no concentrado ao longo dos ciclos de operação. Contudo, a presença simultânea de múltiplos íons na matriz da SSR (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}) resultou em um aumento de aproximadamente 20% na duração total dos ensaios em relação às soluções monocomponente. Esse prolongamento é atribuído à competição iônica: os ânions presentes disputam os sítios de transporte nas membranas de troca aniônica, reduzindo a seletividade e a cinética de remoção do fluoreto (Aliaskari & Schäfer, 2021; Lahnid et al., 2024). A taxa de desmineralização total atingiu aproximadamente 90%, valor consistente com os demais ensaios realizados.

Entretanto, ao analisar a Figura 42(b), que apresenta a evolução da concentração de fluoreto no compartimento de concentrado, observa-se um comportamento distinto dos ensaios anteriores. Nos três primeiros ciclos, houve aumento gradual da concentração de fluoreto no concentrado, em consonância com o padrão observado nas soluções monocomponente. A partir do quarto ciclo, porém, a concentração de fluoreto no concentrado estabilizou-se na faixa de 10–11 $mg.L^{-1}$, sem apresentar incrementos adicionais. Esse comportamento sugere que o fluoreto passou a competir de forma mais intensa com os demais ânions da matriz, especialmente Cl^{-} e SO_4^{2-}, que apresentam maior mobilidade iônica e afinidade pelas membranas aniônicas, limitando o transporte preferencial do fluoreto para o concentrado (Lahnid et al., 2024; Grzegorzek & Majewska-Nowak, 2021). Em contrapartida, o compartimento de diluído apresentou o comportamento esperado, com redução da concentração de fluoreto até valores dentro do limite estabelecido de 1,5 $mg.L^{-1}$. As soluções de eletrodo foram igualmente monitoradas, não sendo detectado transporte de fluoreto para esses compartimentos.

Embora inesperado, o comportamento observado pode ser explicado por uma combinação de fenômenos que afetam o desempenho e a integridade das membranas de troca iônica, notadamente a incrustação inorgânica (*scaling*). Conforme definido por Dammak et al. (2021), é fundamental distinguir esses fenômenos: a incrustação orgânica (*fouling*) refere-se à deposição de matéria orgânica, o *scaling* à precipitação de sais minerais na superfície da membrana, causando uma perda de desempenho mais profunda e, por vezes, irreversível. Dado que a solução foi preparada em laboratório com reagentes puros, a ocorrência de *fouling* orgânico é improvável.

O *scaling*, no entanto, é uma hipótese real. Este fenômeno está diretamente ligado à polarização por concentração, que, mesmo em regimes de corrente globalmente sublimitantes, pode se intensificar à medida que a concentração de íons no diluído diminui. Uma pesquisa recente de Liu e She (2024) descreve um mecanismo de "*scaling-enhanced scaling*" (incrustação que potencializa mais incrustação), onde a redução da área efetiva da membrana por uma incrustação inicial eleva a densidade de corrente local. Se essa densidade local ultrapassa a corrente limite, ocorre a dissociação da água, aumentando o pH na interface da membrana e promovendo a precipitação de sais de baixa solubilidade.

Adicionalmente, o aumento da temperatura na interface membrana/solução, um fator que acelera essas reações de precipitação, deve ser considerado. Esse aquecimento localizado não é meramente um reflexo da temperatura ambiente do laboratório (cerca de 20°C), mas sim um resultado direto do efeito Joule. Como explicado por Bazinet e Geoffroy (2020), a região de depleção iônica próxima à superfície da membrana (camada de polarização) exibe uma resistência elétrica extremamente alta. A passagem de corrente por essa camada de alta resistividade gera calor localizado, elevando a temperatura na interface muito acima da temperatura da solução a granel. Essa combinação de alta concentração de íons na camada limite, pH local elevado cria um ambiente ideal para a precipitação de sais e a degradação da membrana. Para confirmar a ocorrência de *scaling*, foram obtidas imagens da superfície das membranas aniônicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 1000x, apresentadas nas Figuras 43 e 44.

Figura 43- Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana HDX200 inicial 1000x.

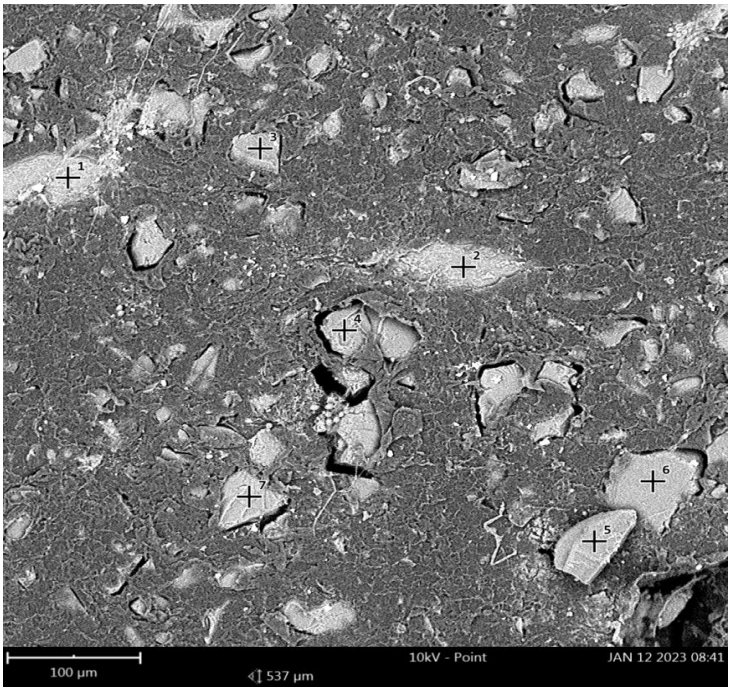
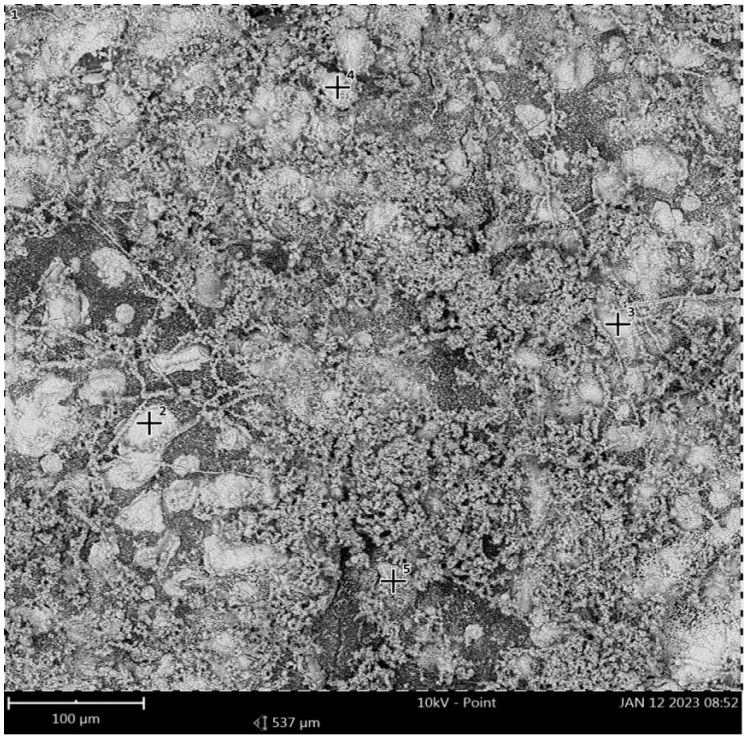
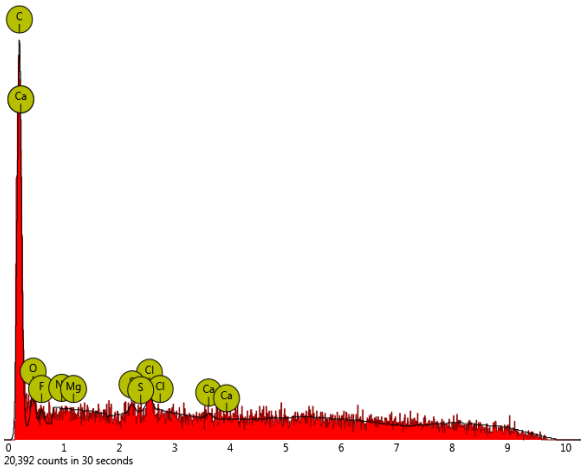


Figura 44- Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana HDX200 final 1000x.



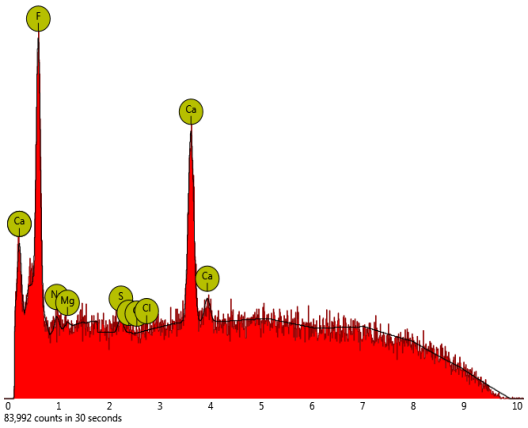
As figuras 43 e 44 revelam a heterogeneidade da membrana, com áreas condutivas (pontos claros) dispersas em uma matriz polimérica não condutiva (área cinza). A imagem da amostra virgem da membrana HDX200 (figura 43) apresenta pequenas irregularidades próximas aos grupos funcionais inerentes ao processo de fabricação. No entanto, após o uso nos ensaios de eletrodiálise (figura 44), é possível observar o surgimento de uma camada extensa que recobre quase toda a superfície da membrana. É provável que essa camada seja o fluoreto de cálcio, sal que já havia sido identificado pelo diagrama de HydraMedusa (figura 19) como um possível precipitado. Essa hipótese foi confirmada pelo resultado da espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS), que pode ser visualizado nas figuras 45 e 46.

Figura 45-Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS) membrana virgem.



Símbolo do elemento	Nome do elemento	Conc. atômica	Conc. peso
C	Carbono	80.77	74.36
O	Oxigênio	15.57	19.10
F	Fluoreto	2.83	4.12
Ca	Cálcio	0.43	1.32
Cl	Cloro	0.40	1.10
Na	Sódio	0.00	0.00
Mg	Magnésio	0.00	0.00
S	Sulfato	0.00	0.00

Figura 46- Espectroscopia de raios-X de dispersão de energia (EDS) membrana aniônica pós ensaio.



Símbolo do elemento	Nome do elemento	Conc. atômica	Conc. peso
Ca	Cálcio	32.40	49.63
F	Fluoreto	63.00	45.75
Na	Sódio	2.44	2.14
S	Sulfato	1.60	1.96
Mg	Magnésio	0.56	0.52
Cl	Cloro	0.00	0.00

Os ensaios de EDS têm um caráter prioritariamente qualitativo, e não quantitativo, porém é possível ter uma estimativa quantitativa de valores. Os resultados apresentados no ensaio de EDS da membrana virgem apresentam apenas os compostos básicos que compõem a membrana. Entretanto, os resultados do EDS da membrana pós-utilização nos ensaios apresentam valores elevados justamente para os elementos fluoreto e cálcio, os mesmos que já tinham sido apontados como possível sal que precipitou sobre a membrana. Outra explicação está relacionada à solubilidade do CaF_2, que segundo Patnaik (2002) é de 16 $mg.L^{-1}$ a temperatura de 20°C, valor próximo da concentração que foi alcançada pelo concentrado. Esse valor de solubilidade é muito baixo principalmente quando comparados ao fluoreto de sódio, sal utilizado na confecção da SSR que possui solubilidade de 42200 $mg.L^{-1}$ 18°C segundo Patnaik (2002).

A partir do quarto ciclo de concentração, a concentração de fluoreto no compartimento de concentrado estabilizou-se na faixa de 10–11 $mg.L^{-1}$, comportamento que pode ser atribuído à precipitação de CaF_2 na face do concentrado da membrana aniônica. Esse fenômeno ocorreu nesse compartimento, porque nele há acúmulo simultâneo de F^-, transferido continuamente pelo campo elétrico, e de Ca^{2+}, presente na matriz da SSR e concentrado ao longo dos ciclos sucessivos. Quando a concentração desses íons superou o produto de solubilidade do fluoreto de cálcio ($Ksp = 3{,}45 \times 10^{-11}$), iniciou-se a nucleação e deposição do precipitado sobre a superfície da membrana, caracterizando o scaling (Liu & She, 2024; Gurreri et al., 2020).

A ocorrência do scaling foi confirmada visualmente ao final do ensaio. Conforme evidenciado na Figura 47(a), observa-se a presença de depósito sólido esbranquiçado sobre a superfície da membrana aniônica (verde), sendo possível visualizar o material sendo raspado mecanicamente com espátula. O material coletado foi então preparado em porta-amostras para análise por Difração de Raios X (DRX), conforme ilustrado na Figura 47(b).

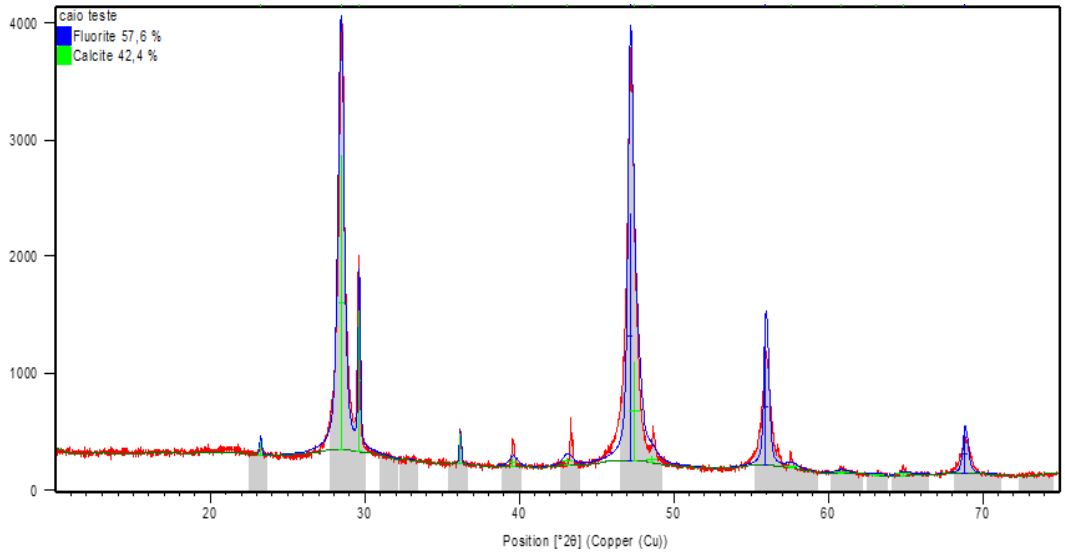
Figura 47— (a) Depósito sólido esbranquiçado (scaling) sobre a face do concentrado da membrana aniônica ao final do ensaio com solução SSR, sendo removido mecanicamente com espátula; (b) Amostra do depósito sólido preparada em porta-amostras para análise por DRX.





O difratograma resultante, apresentado na Figura 48, foi identificando duas fases cristalinas: Fluorita (CaF_2) com 57,6% e Calcita ($CaCO_3$) com 42,4%. Os picos de maior intensidade, observados em $2\theta \approx 28°$, 47° e 56°, são característicos da estrutura cúbica da fluorita, confirmando que o fluoreto transportado pelo campo elétrico precipitou no compartimento de concentrado ao reagir com o cálcio disponível na solução SSR. A co-precipitação de $CaCO_3$ (42,4%), identificada pelos picos em $2\theta \approx 29°$ e 39°, é consistente com a elevação local do pH no concentrado durante a operação, que favorece a precipitação de carbonato de cálcio a partir dos íons Ca^{2+} e HCO_3^-/CO_3^{2-} presentes na matriz da SSR (Bazinet & Geoffroy, 2020; Hansima et al., 2021).

Figura 48— Difratograma de Raios X (DRX) do material cristalino coletado da superfície da membrana aniônica após ensaio com solução SSR. Refinamento de Rietveld identificou Fluorita (CaF_2) com 57,6% e Calcita ($CaCO_3$) com 42,4%. Radiação Cu Kα.



Esses resultados evidenciam que o scaling de CaF_2 na face do concentrado da membrana aniônica constitui o principal mecanismo responsável pela estabilização da concentração de fluoreto no concentrado a partir do quarto ciclo. Esse fenômeno é particularmente em águas com elevada dureza, como a SSR utilizada neste estudo, em razão da maior disponibilidade de íons Ca^{2+} para a formação de CaF_2 (Liu & She, 2024). Nesse contexto, a adoção da EDR é essencial para mitigar esse problema: a inversão periódica da polaridade dos eletrodos promove a autolimpeza contínua das membranas, removendo os depósitos incrustados antes que comprometam o desempenho do sistema, (Bazinet & Geoffroy, 2020; Al-Amshawee et al., 2020).

5.7 Ensaios em Planta Piloto de EDR

Após a investigação detalhada dos fenômenos de transporte iônico e consumo energético em escala de bancada com a solução sintética real (SSR), a pesquisa avança para a validação da tecnologia em uma escala mais representativa das aplicações industriais. Nesta nova fase, o foco se desloca da eletrodiálise convencional (ED) para a eletrodiálise reversa (EDR), uma variante do processo que incorpora a inversão periódica da polaridade dos eletrodos. Essa característica é projetada para mitigar os efeitos de

incrustação (scaling) e polarização, que se mostraram fatores críticos nos ensaios anteriores, especialmente ao tratar soluções complexas como a água do aquífero Bambuí. Os experimentos subsequentes foram conduzidos em uma planta piloto de EDR (figura 16) utilizando exclusivamente a solução sintética real (SSR), permitindo avaliar a eficiência de remoção de fluoreto e a viabilidade econômica do processo em condições operacionais contínuas e de maior volume, aproximando-se dos desafios encontrados em um cenário de tratamento real.

A transição da escala de bancada para a planta piloto exige uma otimização dos parâmetros operacionais para maximizar a eficiência do processo em condições mais próximas da realidade industrial. Dentre os parâmetros de desempenho da Eletrodiálise Reversa (EDR), a densidade de corrente elétrica destaca-se como um dos fatores mais críticos. Ela não apenas dita a velocidade do transporte iônico através das membranas, influenciando diretamente o tempo de processo e a taxa de remoção de íons, mas também tem um impacto profundo no consumo energético e na estabilidade da operação a longo prazo. Uma densidade de corrente excessivamente alta pode levar a um aumento da polarização por concentração, dissociação da água e, consequentemente, a um maior risco de scaling, enquanto uma densidade muito baixa pode resultar em tempos de tratamento proibitivamente longos. Portanto, a determinação de uma faixa de corrente elétrica ótima é um passo fundamental para equilibrar a eficiência de remoção com a sustentabilidade econômica e operacional do sistema.

Os ensaios de bancada com a SSR revelaram uma densidade de corrente limite (i_{lim}) de 1,5 mA.cm^{-2}. Operando acima da corrente limite, foi observada uma densidade de corrente de 3,312 mA.cm^{-2}, que marca o início da terceira região da curva de polarização. Com base nestes resultados, a otimização do processo na planta piloto foi conduzida através de uma avaliação de cinco valores de corrente elétrica: 2,6 A; 3,2 A; 3,7 A; 4,2 A e 4,6 A. Considerando a área ativa total das membranas de 960 cm², essas correntes correspondem a densidades de corrente de 2,71; 3,33; 3,85; 4,38 e 4,90 mA.cm^{-2}, respectivamente. Notavelmente, a densidade de corrente de 3,312 mA.cm^{-2} encontrada na bancada, que marca o início da terceira região acima da corrente limite, apresenta proximidade com a densidade de 3,33 mA.cm^{-2} investigada na planta piloto. Esta proximidade entre os valores de bancada e piloto, apesar de as densidades do piloto terem sido definidas por outros critérios operacionais, demonstra que os fenômenos de

transporte iônico observados em escala de bancada são relevantes para a escala piloto. As densidades investigadas no piloto (2,71 a 4,90 $mA.cm^{-2}$) abrangem tanto valores próximos ao 80% da corrente limite quanto regimes acima da corrente limite, permitindo uma avaliação abrangente do comportamento do sistema.

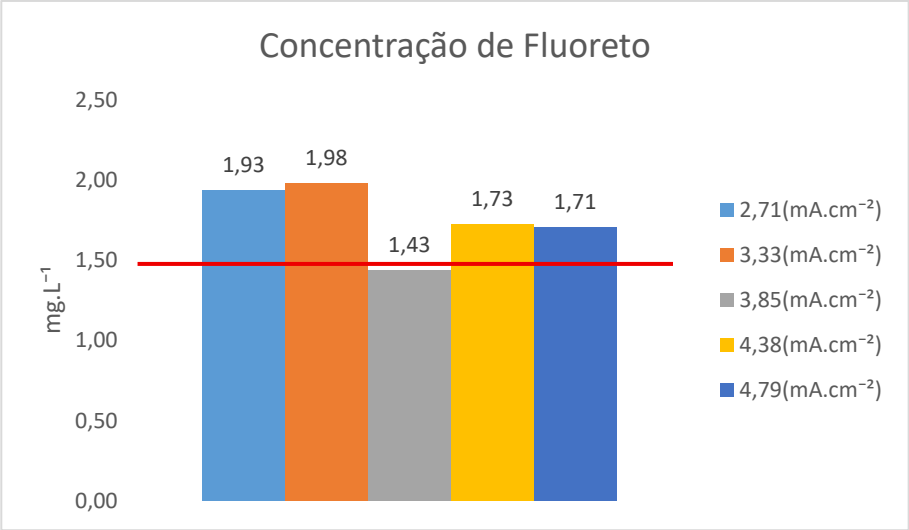
As diferenças observadas entre os valores de bancada e piloto podem ser justificadas pelas características inerentes à mudança de escala, incluindo variações na vazão, turbulência gerada pelos espaçadores das membranas, distribuição de fluxo e outros fatores hidrodinâmicos que diferem significativamente entre as duas escalas de operação. A escolha de investigar a densidade de corrente como variável primária é corroborada por estudos recentes, como o de Malalagama et al. (2025), que demonstraram que a corrente aplicada tem uma influência positiva e significativa na seletividade da remoção de fluoreto em matrizes iônicas complexas, onde íons competidores como o cloreto estão presentes.

Para monitorar o desempenho do processo em tempo real de forma eficaz, a condutividade elétrica da solução foi utilizada como o principal indicador do progresso da desmineralização, uma vez que reflete diretamente a concentração iônica total e, portanto, oferece uma medição confiável e instantânea da eficiência do processo de EDR (He et al., 2024). Contudo, o parâmetro final de avaliação para cada condição testada foi a concentração de fluoreto no diluído, determinada por cromatografia iônica para validação precisa. Para cada ponto de corrente elétrica investigado, o ensaio foi conduzido por um período de 8 horas, permitindo atingir estado estacionário adequado. Esta duração foi escolhida com base em estudos recentes de eletrodiálise reversa (Turek et al., 2026), que demonstram que ensaios de longa duração são necessários para capturar adequadamente a dinâmica do processo em diferentes condições de operação. A Tabela 7 e a Figura 49, a seguir, apresentam um resumo dos resultados de concentração de fluoreto e as taxas de remoção correspondentes para cada densidade de corrente testada.

Tabela 7- Eficiência de remoção de fluoreto em diferentes correntes elétricas aplicadas na EDR.

Densidades de corrente ($mA.cm^{-2}$)	Concentração de F^- no compartimento diluído	Taxa de remoção de F^-
2,71	1,93	78%
3,33	1,98	77%
3,85	1,43	84%
4,38	1,73	80%
4,79	1,71	81%

Figura 49- Concentração de fluoreto no compartimento diluído versus corrente elétrica aplicada na EDR.



Os resultados demonstram uma relação direta consistente entre a densidade de corrente aplicada e a condutividade do diluído, evidenciando a eficácia crescente da eletrodiálise reversa na remoção de íons totais. A condutividade diminuiu progressivamente de 184,6 $\mu S.cm^{-1}$ na menor densidade de corrente (2,71 $mA.cm^{-2}$) para 141,3 $\mu S.cm^{-1}$ na maior densidade testada (4,79 $mA.cm^{-2}$), representando uma redução total de 23,5%. Este comportamento decrescente é consistente com os princípios fundamentais da eletrodiálise, onde o aumento da força motriz elétrica promove um transporte iônico mais intenso através das membranas de troca iônica, resultando em maior desmineralização da solução diluída (Malalagama et al., 2024).

A taxa de redução da condutividade apresentou variação ao longo da faixa de densidades de corrente investigada. Entre 2,71 e 3,33 $mA.cm^{-2}$, observou-se uma redução

de 7,3% (13,5 μS.cm^{-1}), enquanto entre 3,85 e 4,38 mA.cm^{-2} a redução foi de 9,9% (16,0 μS.cm^{-1}), indicando que a eficiência de remoção iônica total se intensifica em densidades de corrente intermediárias. Esta tendência sugere que existe uma faixa operacional onde o transporte iônico é otimizado, antes que efeitos limitantes como polarização de concentração se tornem significativos.

Contrariamente ao comportamento linear observado para a condutividade total, a concentração de fluoreto no diluído apresentou um padrão diferente em função da densidade de corrente, revelando a complexidade dos mecanismos de transporte iônico específico em sistemas de eletrodiálise. Inicialmente, nas duas menores densidades de corrente (2,71 e 3,33 mA.cm^{-2}), a concentração de fluoreto manteve-se elevada e praticamente constante (1,93 e 1,98 mg.L^{-1}, respectivamente), indicando remoção limitada deste íon específico apesar da redução significativa da condutividade total.

O ponto de inflexão ocorreu na densidade de corrente de 3,85 mA.cm^{-2}, onde se observou uma redução da concentração de fluoreto para 1,43 mg.L^{-1}, representando uma melhoria de 27,8% em relação à condição anterior. Este valor é particularmente significativo por situar-se abaixo do limite de potabilidade de 1,5 mg.L^{-1} estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, demonstrando que esta densidade de corrente representa a condição ótima para o objetivo de tratamento proposto.

Um aspecto dos resultados é a deterioração da eficiência de remoção de fluoreto em densidades de corrente superiores a 3,85 mA.cm^{-2}. Nas densidades de 4,38 e 4,79 mA.cm^{-2}, as concentrações de fluoreto aumentaram para 1,73 e 1,71 mg.L^{-1}, respectivamente, valores 21,0% e 19,6% superiores ao mínimo alcançado. Este fenômeno aparentemente contraditório, onde o aumento da força motriz elétrica resulta em menor eficiência de remoção específica, pode ser atribuído a múltiplos mecanismos físico-químicos que se manifestam em condições de alta densidade de corrente.

A polarização de concentração emerge como o mecanismo primário responsável por esta deterioração. Em altas densidades de corrente, a taxa de transporte de íons através das membranas pode exceder a taxa de difusão de íons da solução bulk para a superfície da membrana, resultando na formação de camadas de depleção iônica no lado do diluído e de enriquecimento no lado do concentrado (Al-Amshawee & Yunus, 2024; Strathmann,

2010). Esta polarização cria gradientes de concentração que aumentam a resistência elétrica local e podem alterar a seletividade das membranas, favorecendo o transporte de íons com maior mobilidade em detrimento de íons específicos como o fluoreto.

Além da polarização de concentração, outros fenômenos contribuem para a redução da eficiência em altas densidades de corrente. A dissociação eletrolítica da água na interface membrana-solução torna-se significativa, gerando íons H^+ e OH^- que podem alterar o pH local e afetar a especiação química do fluoreto. Em condições de pH extremo, o fluoreto pode formar complexos ou espécies menos móveis, reduzindo sua disponibilidade para transporte através das membranas aniônicas (Chen, 2025).

A competição iônica também se intensifica em altas densidades de corrente. Embora a condutividade total continue diminuindo, indicando remoção efetiva de íons majoritários, a seletividade das membranas para fluoreto pode ser comprometida pela presença de outros ânions com características de transporte mais favoráveis. Este efeito é particularmente relevante em águas com composição iônica complexa, onde múltiplos ânions competem pelos sítios de transporte nas membranas.

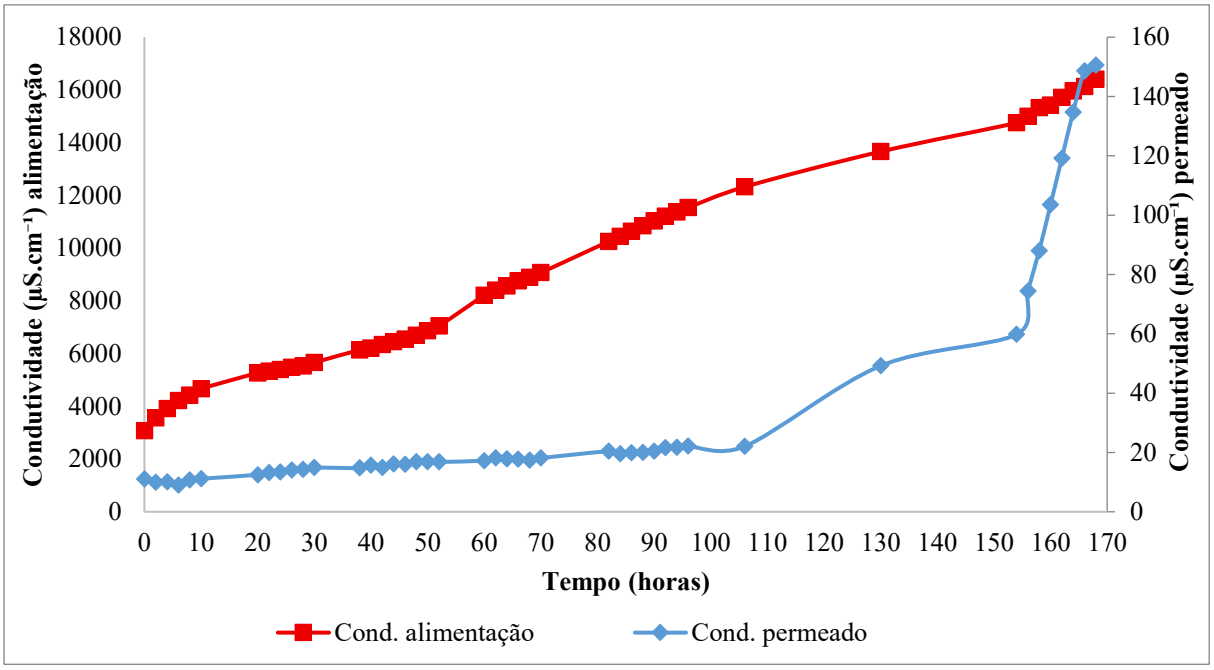
Operando na condição otimizada (3,85 $mA.cm^{-2}$), o concentrado resultante apresentou uma condutividade média de 3.652 $\mu S.cm^{-1}$ e concentração de fluoreto de 29,34 $mg.L^{-1}$. A concentração de fluoreto no concentrado é aproximadamente 20 vezes superior à do diluído tratado, demonstrando a eficácia da separação e concentração alcançadas pelo processo EDR. Esta concentração de fluoreto situa-se em níveis comparáveis aos encontrados em águas subterrâneas naturalmente contaminadas em regiões geologicamente ativas, como o Vale do Rift na África Oriental, partes da China e Índia (Shaji et al., 2024; Ali et al., 2023).

5.8 Ensaios de Destilação por Membranas de Contato Direto

Após a etapa de otimização da EDR, que resultou na produção de um diluído com concentração de fluoreto dentro dos padrões de potabilidade (1,43 $mg.L^{-1}$) e uma taxa de recuperação de água de 90%, o concentrado gerado, com aproximadamente 29,34 $mg.L^{-1}$ de fluoreto, representa um desafio e, simultaneamente, uma oportunidade. Por um lado, este concentrado não pode ser descartado diretamente no ambiente sem tratamento adicional devido à sua alta concentração salina. Por outro lado, ele contém uma concentração significativa de fluoreto que pode ser valorizada através de processos de recuperação. Neste contexto, a Destilação por Membranas de Contato Direto foi empregada como uma segunda etapa de tratamento com um duplo objetivo estratégico: recuperar água adicional dentro dos padrões de potabilidade, aumentando a taxa de recuperação global do sistema integrado, e obter uma solução ainda mais concentrada. Esta abordagem integrada maximiza tanto a recuperação de água quanto a concentração de fluoreto, otimizando a eficiência global do processo e alinhando-se aos princípios da economia circular.

O equipamento de DCMD utilizado, desenvolvido pela Aquastill e apresentado anteriormente na Figura 17, foi operado com a membrana M4 de polietileno (PE) sob condições de temperatura de 60°C para a alimentação e 20°C para o permeado. Os resultados dos ensaios de Destilação por Membranas por Contato Direto utilizando o concentrado da EDR são apresentados na Figura 50, que ilustra o comportamento da condutividade da solução de alimentação e do permeado ao longo do tempo, e na Figura 51, que mostra a variação do fluxo do permeado.

Figura 50- Monitoramento da condutividade durante 170 horas de operação da DCMD.



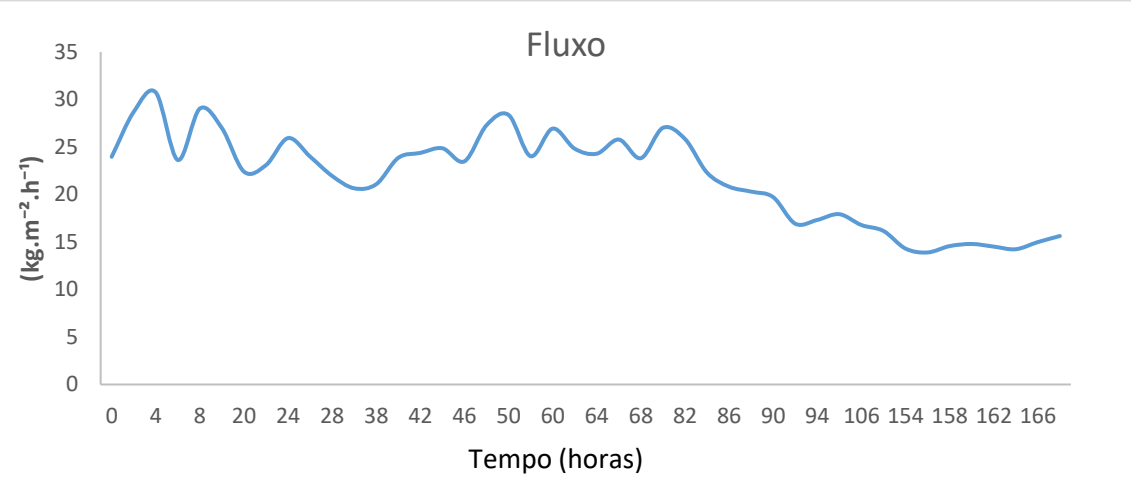
A Figura 50 revela o desempenho da DCMD em termos de rejeição iônica. Inicialmente, a solução de alimentação apresentou uma condutividade média de aproximadamente 3.500 µS.cm⁻¹, que aumentou progressivamente até atingir um valor médio de 16.410 µS.cm⁻¹ ao final do período de operação de aproximadamente 170 horas. Este aumento reflete a concentração progressiva dos íons no lado da alimentação à medida que a água pura é removida na forma de vapor através da membrana. Em contrapartida, o permeado demonstrou uma alta seletividade, com a condutividade sendo mantida em aproximadamente 10 µS.cm⁻¹ durante as primeiras 106 horas de operação, o que representa uma rejeição de íons superior a 99,68%. Este resultado corrobora a alta capacidade de rejeição de íons da tecnologia de DM, conforme amplamente visto na literatura (Damtie et al., 2019; Rathi et al., 2024), e demonstra que a água recuperada atende aos padrões de qualidade para consumo humano.

Durante as primeiras 106 horas de operação, a condutividade do permeado permaneceu estável, indicando a integridade da membrana e a eficácia do processo de separação. No entanto, após aproximadamente 106 horas, quando a condutividade da solução de alimentação atingiu cerca de 13.400 µS.cm⁻¹, observou-se um aumento gradual na condutividade do permeado, atingindo valores próximos a 140 µS.cm⁻¹ ao

final do experimento. Este fenômeno é um indicativo do início da molhagem da membrana (*wetting*), onde a barreira hidrofóbica da membrana começa a ser comprometida, permitindo a passagem de íons da solução de alimentação para o lado do permeado, juntamente com o vapor d'água (Boubakri et al., 2014; Qiu et al., 2022). A *wetting* é um desafio comum em processos de DM que tratam soluções com alta concentração de sais, pois a tensão superficial da solução pode ser reduzida, facilitando a penetração do líquido nos poros da membrana (Yan et al., 2021). A alta concentração de fluoreto e outros íons na solução de alimentação, especialmente após 106 horas de operação, pode ter contribuído para a redução da hidrofobicidade da superfície da membrana, acelerando o processo de molhagem. Apesar deste fenômeno, o sistema manteve uma rejeição de íons acima de 99% até aproximadamente 106 horas, demonstrando a eficiência do processo para o tratamento de concentrados.

Em relação ao fluxo do permeado (Figura 51), observou-se um fluxo médio de 21,75 $kg.m^{-2}.h^{-1}$, com um fluxo máximo de 32,86 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ e um mínimo de 13,28 $kg.m^{-2}.h^{-1}$. Estes valores estão em concordância com outros estudos reportados na literatura para o tratamento de águas subterrâneas por DCMD. Plattner et al. (2017) reportaram fluxos iniciais de 13,3 $L.m^{-2}.h^{-1}$ para o tratamento de água subterrânea sintética contaminada com fluoreto a 55°C, utilizando membrana PTFE. Ho et al. (2024) demonstraram que módulos DCMD com promotores de turbulência podem alcançar melhorias de fluxo de até 37,77%, com fluxos base variando entre 15-25 $kg.m^{-2}.h^{-1}$ em condições similares de temperatura. O fluxo médio obtido neste estudo (21,75 $kg.m^{-2}.h^{-1}$) situa-se em uma faixa intermediária, refletindo as condições operacionais específicas (60°C de alimentação, 20°C de permeado) e as características da membrana M4 de polietileno utilizada.

Figura 51- Fluxo de permeado na DCMD: média de 21,75 kg.m^{-2}.h^{-1} com declínio após 106 horas.



Próximo ao intervalo de tempo em que a molhagem da membrana começou a ser observada (após 106 horas), também houve uma queda perceptível no fluxo do permeado, que declinou de valores próximos a 25 kg.m^{-2}.h^{-1} para aproximadamente 13 kg.m^{-2}.h^{-1}. A redução do fluxo é um sintoma comum de problemas operacionais, como incrustação (*scaling*) ou molhagem (*wetting*), que reduzem a área efetiva de transferência de massa ou aumentam a resistência ao transporte de vapor através da membrana (Damtie & Choi, 2017). A alta concentração de fluoreto e outros íons na solução de alimentação pode ter contribuído para a formação de incrustações na superfície da membrana, o que, por sua vez, pode ter acelerado o processo de molhagem e a consequente redução do fluxo e da seletividade. Este comportamento sugere que existe uma taxa de recuperação de água máxima e uma concentração limite de fluoreto no concentrado, além das quais a eficiência do processo se deteriora significativamente. Portanto, para operações de longa duração com concentrados altamente salinos, recomenda-se que a solução de alimentação seja trocada após atingir uma taxa de 95% de recuperação de água, evitando assim o agravamento dos fenômenos de scaling e wetting que comprometem a estabilidade e eficiência do sistema.

5.9 Recuperação Global de Água no Sistema Integrado EDR-DCMD

A avaliação da eficiência global do sistema híbrido EDR-DCMD foi realizada através de um balanço de massa detalhado, considerando os volumes de permeado e concentrado em cada etapa do processo. A partir de um volume inicial de efluente de 1.000 L, a primeira etapa de eletrodiálise reversa (EDR) apresentou uma recuperação de

90%, produzindo 900 L de permeado e 100 L de concentrado. Este concentrado foi subsequentemente processado na unidade de destilação por membrana de contato direto (DCMD), que operou com uma membrana de área efetiva de 0,023 m² durante um período de 106 horas (período de operação estável antes do início do "*wetting*"). Nestas condições operacionais, a DCMD manteve um fluxo médio de permeado de 21,75 $kg.m^{-2}.h^{-1}$, resultando na recuperação de 53 L adicionais de água purificada, conforme calculado pela Equação 10:

$$V_{permeado} = J \times A \times t = 21{,}75\ kg.m^{-2}.h^{-1} \times 0{,}023\ m^2 \times 106\ h = 53\ L \quad \text{(Equação 6)}$$

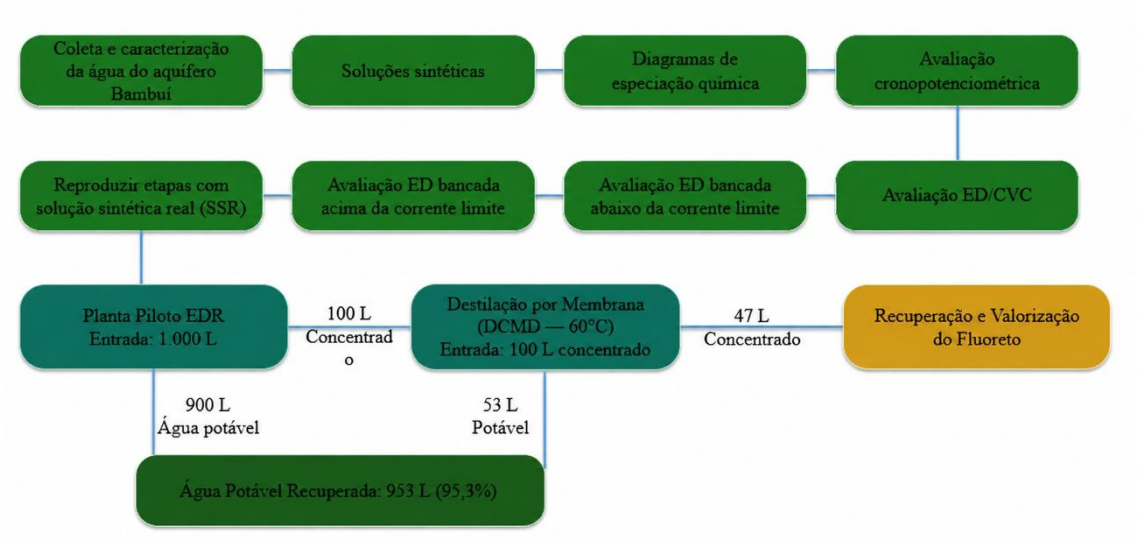
A recuperação total de água do sistema integrado foi então calculada pela Equação 7:

$$R_{total} = [(V_{EDR} + V_{DCMD}) / V_{inicial}] \times 100 = [(900\ L + 53\ L) / 1.000\ L] \times 100 = 95{,}3\%$$ ou 953 litros de água (Equação 10)

O sistema integrado EDR-DCMD alcançou uma recuperação total de água de 95,3% ou 953 litros, reduzindo significativamente o volume de água subterrânea com concentração excessiva de fluoreto para apenas 4,7% ou 47 litros do volume inicial tratado, demonstrando a eficiência do processo na recuperação de água potável. Embora não tenham sido encontrados na literatura estudos específicos utilizando a combinação EDR-DCMD para tratamento de águas com fluoreto, a comparação com sistemas híbridos similares para dessalinização demonstra o desempenho superior do processo proposto. Sistemas híbridos EDR-RO, por exemplo, apresentaram recuperações de 87,3% (Venzke et al., 2018) e 92-93% (Xu et al., 2021). Estes resultados evidenciam que o sistema EDR-DCMD proposto oferece um desempenho superior na recuperação de água, representando uma contribuição inovadora e promissora para a gestão sustentável de recursos hídricos e o tratamento de efluentes industriais.

O sistema integrado EDR-DCMD alcançou uma recuperação global de água de 95,3%, reduzindo o volume de rejeito final a apenas 47 L (4,7% do volume inicial de 1.000 L), conforme demonstrado no capítulo anterior. O fluxograma apresentado na Figura 52 sintetiza o processo completo, evidenciando os fluxos de saída em cada etapa: 900 L de água potável produzidos pela EDR, 53 L adicionais recuperados pela DCMD e 47 L de solução concentrada como rejeito final.

Figura 52- Fluxograma geral do sistema integrado EDR-DCMD com os volumes de saída em cada etapa e a indicação de possibilidades futuras de recuperação e valorização do fluoreto a partir do concentrado final.



Fonte: Autoria própria.

O concentrado final de 47 L proveniente da DCMD apresentou composição iônica significativamente enriquecida, conforme demonstrado na Tabela 8. Os elevados teores de cloreto (7.128,33 ± 38,07 ppm), sulfato (1.346,70 ± 11,50 ppm) e sódio (1.818,72 ± 23,43 ppm) caracterizam esse efluente de elevada salinidade, cujo descarte deve ser avaliado com cautela e condicionado ao atendimento da legislação ambiental vigente. Além disso, a concentração de fluoreto, de 37,45 ± 0,33 ppm, corresponde a aproximadamente 25 vezes o limite máximo permitido pela Portaria GM/MS nº 888/2021, evidenciando a concentração desse contaminante na solução residual após o tratamento integrado.

Tabela 8- Composição iônica do concentrado final (47 L) proveniente da DCMD.

Amostra	Fluoreto (ppm)	Remoção de F^-	Cloreto (ppm)	Nitrato (ppm)	Sulfato (ppm)	Sódio (ppm)	Potássio (ppm)
Inicial	37,45 ± 0,33	—	7.128,33 ± 38,07	267,62 ± 3,83	1.346,70 ± 11,50	1.818,72 ± 23,43	57,59 ± 1,34

Fonte: Autoria própria.

Os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que a DCMD foi capaz de promover a recuperação adicional de água e, simultaneamente, concentrar os íons na solução residual. Embora essa concentração resulte na redução significativa do volume final de rejeito, o efluente remanescente apresenta elevada carga salina e concentração de

fluoreto, devendo receber uma destinação compatível com suas características físico-químicas e com os requisitos ambientais aplicáveis.

No escopo deste trabalho, o concentrado final da DCMD foi caracterizado quanto à sua composição iônica, não sendo submetido a etapas adicionais de tratamento. Essa caracterização é importante para o fechamento do balanço de massa e para a avaliação global do sistema integrado EDR-DCMD. Considerando o volume inicial de 1.000 L, o processo possibilitou uma recuperação global de água de 95,3%, permanecendo aproximadamente 4,7% do volume inicial como solução concentrada. Dessa forma, a integração entre EDR e DCMD mostrou-se tecnicamente eficaz para a redução do volume de rejeitos e para a maximização da recuperação hídrica, embora o gerenciamento adequado do concentrado final permaneça como um aspecto relevante a ser aprofundado em trabalhos futuros.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar um sistema integrado de tratamento de águas subterrâneas contaminadas com fluoreto, combinando as tecnologias de Eletrodiálise Reversa (EDR) e Destilação por Membranas com Contato Direto (DCMD), com foco na maximização da recuperação de água e na redução do volume de rejeitos. A investigação foi conduzida em duas escalas: inicialmente em bancada, para a compreensão dos fenômenos de transporte iônico e a otimização dos parâmetros operacionais, e posteriormente em escala piloto, para a avaliação do sistema integrado EDR-DCMD em condições mais próximas da aplicação real.

Os ensaios de eletrodiálise em escala de bancada permitiram identificar condições operacionais adequadas para a remoção de fluoreto, revelando que o regime de sobrecorrente é mais eficiente energeticamente para soluções monocomponentes com maior concentração iônica (15 $mg.L^{-1}$), enquanto, para soluções mais diluídas (7,5 $mg.L^{-1}$), não foi observada vantagem significativa. A análise do consumo energético demonstrou que a operação em sobrecorrente para a solução de 15 $mg.L^{-1}$ resultou em uma redução de 68,41% no consumo específico (124,73 $kWh.kg^{-1}$ em comparação a 210,05 $kWh.kg^{-1}$), evidenciando a importância da eletroconvecção na mitigação da polarização por concentração. Para a solução sintética representativa (SSR) da água do aquífero Bambuí, o regime sublimitante mostrou-se mais adequado em razão da

complexidade da matriz iônica e do risco de incrustação associado à presença de íons multivalentes, especialmente Ca^{2+} e Mg^{2+}.

A transição para a escala piloto, utilizando o sistema integrado EDR-DCMD, representou uma etapa central da contribuição desta tese. A Eletrodiálise Reversa, operando com densidade de corrente otimizada de 3,85 $mA.cm^{-2}$, promoveu elevada remoção de fluoreto, reduzindo a concentração inicial de 7,5 $mg.L^{-1}$ para 1,43 $mg.L^{-1}$, valor inferior ao limite de 1,5 $mg.L^{-1}$ recomendado pela Organização Mundial da Saúde para água potável. Essa etapa apresentou recuperação de água de 90%, produzindo 900 L de água tratada a partir de 1.000 L de solução inicial.

O concentrado gerado pela EDR, correspondente a 100 L e contendo 29,34 $mg.L^{-1}$ de fluoreto, foi posteriormente tratado pela Destilação por Membranas com Contato Direto. A DCMD apresentou elevado desempenho quanto à rejeição iônica e à recuperação adicional de água. Ao longo do ensaio, a rejeição de íons foi superior a 99,68%, com a produção de um permeado cuja condutividade foi de aproximadamente 10 $\mu S.cm^{-1}$. O fluxo médio de permeado, de 21,75 $kg.m^{-2}.h^{-1}$, possibilitou a recuperação adicional de 53 L de água. O início do fenômeno de molhagem da membrana (wetting) foi observado durante a operação e esteve associado à elevada concentração de sais na alimentação, cuja condutividade atingiu 13.400 $\mu S.cm^{-1}$. Esse comportamento evidencia a necessidade de estratégias de mitigação para operações prolongadas com soluções concentradas e altamente salinas.

O concentrado final da DCMD, com volume de 47 L e concentração de fluoreto de aproximadamente 37,44 $mg.L^{-1}$, apresentou elevada concentração de sais, conforme demonstrado pela caracterização de sua composição iônica. Embora a DCMD tenha possibilitado a recuperação adicional de água e a redução do volume de rejeito, a corrente concentrada remanescente requer gerenciamento e destinação ambientalmente adequados, compatíveis com suas características físico-químicas e com a legislação vigente. No escopo deste trabalho, essa solução foi caracterizada e considerada no balanço de massa global, não sendo submetida a etapas adicionais de tratamento.

A composição do concentrado final indica, entretanto, potencial para o desenvolvimento de rotas complementares de tratamento, separação e valorização dos

íons presentes. Recomenda-se, portanto, que trabalhos futuros investiguem alternativas capazes de promover a recuperação seletiva do fluoreto e, eventualmente, de outros componentes da solução concentrada, visando à obtenção de produtos com potencial de aproveitamento industrial. Essas alternativas devem ser avaliadas quanto à eficiência de separação, à pureza dos produtos, à viabilidade técnica e econômica e aos impactos ambientais associados. Essa perspectiva poderá ampliar a contribuição do sistema para os princípios da economia circular, sem desconsiderar a necessidade de gerenciamento adequado do rejeito final.

O balanço de massa global do sistema integrado EDR-DCMD revelou uma recuperação total de água de 95,3%, reduzindo o volume final de rejeito para apenas 4,7% do volume inicial. Esse desempenho é superior ao reportado na literatura para sistemas híbridos semelhantes, como EDR-RO, cujas recuperações estão na faixa de 87,3% a 93%, evidenciando o potencial da combinação EDR-DCMD para o tratamento de soluções aquosas com elevada carga iônica. A integração das duas etapas mostrou-se uma estratégia tecnicamente eficiente para a gestão sustentável de recursos hídricos, permitindo a produção de água de qualidade adequada, a recuperação de elevada parcela do volume tratado e a redução expressiva da geração de rejeitos.

Em síntese, este trabalho demonstrou a viabilidade técnica do sistema integrado EDR-DCMD para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com fluoreto. A combinação das tecnologias permitiu atender ao limite de concentração de fluoreto estabelecido para a água tratada, recuperar 95,3% da água alimentada ao sistema e reduzir o volume de rejeito final para 4,7%. Os resultados representam uma contribuição relevante para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis de tratamento de águas e indicam perspectivas de aplicação em maior escala. O gerenciamento e a possível valorização do concentrado final constituem, contudo, aspectos que deverão ser aprofundados em trabalhos futuros, especialmente por meio do desenvolvimento de rotas seletivas capazes de transformar essa solução residual em produtos de interesse, fortalecendo a aplicação dos princípios da economia circular.

7.SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

Com base nos resultados obtidos, algumas direções para investigações futuras podem ser apontadas. No que diz respeito à etapa de Destilação por Membranas com Contato Direto (DCMD), recomenda-se o desenvolvimento de estratégias para mitigar o fenômeno de molhagem (wetting) observado durante operações prolongadas. Nesse sentido, podem ser avaliadas membranas com maior hidrofobicidade, resistência à incrustação e estabilidade química, bem como diferentes temperaturas e condições hidrodinâmicas de operação. A investigação de materiais e configurações alternativas de membrana poderá contribuir para ampliar o tempo de operação estável do sistema, manter o fluxo de permeado e reduzir os custos de manutenção.

É importante destacar que, no escopo desta tese, o concentrado final proveniente da DCMD foi apenas caracterizado quanto à sua composição iônica, não tendo sido realizada qualquer etapa complementar de tratamento, separação ou recuperação dos seus componentes. Dessa forma, recomenda-se que trabalhos futuros investiguem alternativas tecnológicas para o gerenciamento e a valorização dessa corrente residual, considerando sua elevada concentração de fluoreto e de outros íons. Entre as possibilidades, podem ser estudadas rotas de separação seletiva, concentração adicional, produção de sais ou obtenção de outros produtos com potencial de aproveitamento industrial. Essas alternativas devem ser avaliadas quanto à eficiência de recuperação, à pureza dos produtos obtidos, à geração de novos resíduos e à compatibilidade com os requisitos ambientais aplicáveis.

Também se recomenda a realização de estudos sistemáticos sobre o concentrado final, contemplando diferentes condições de armazenamento, estabilidade química, composição ao longo do tempo e comportamento dos principais íons presentes. A determinação das características necessárias para a obtenção de produtos de interesse poderá orientar a seleção da rota tecnológica mais adequada e contribuir para a redução da quantidade de rejeito destinado ao descarte.

Por fim, sugere-se a realização de uma análise de viabilidade técnico-econômica do processo integrado EDR-DCMD, contemplando os custos de implantação, operação, consumo energético, substituição e manutenção das membranas, além dos custos associados ao gerenciamento do concentrado final. Essa análise também deverá considerar o potencial de receita decorrente da recuperação e do aproveitamento dos componentes presentes nessa solução, bem como os benefícios ambientais relacionados

à elevada recuperação de água e à redução do volume de rejeitos. Dessa forma, será possível avaliar com maior precisão a aplicabilidade do sistema em escala ampliada e sua contribuição para uma abordagem mais sustentável de tratamento de águas contaminadas com fluoreto.

8.REFERÊNCIAS

Abrofarakh, M., Shahouni, R., Moghadam, H., & Samimi, M. (2025). CFD analysis of heat and mass transfer in hollow fiber DCMD enhanced by metal foam. Scientific Reports, 15, 35125. https://doi.org/10.1038/s41598-025-19148-7

Adham, S., Minier Matar, J., & Hussain, A. (2023). Pilot plant evaluation of membrane distillation for desalination of high salinity brines. Applied Water Science, 13(12), Art. 233. https://doi.org/10.1007/s13201-023-02017-x

Adimalla, N., & Tiwari, A. K. (2022). Fluoride contamination in groundwater and its impact on human health: A case study. In Water scarcity, contamination and management (pp. 341–354). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85378-1.00017-9

Akinlabi, C. T., Babatunde, O. O., & Bolanle, A. O. (2024). Fluoride in drinking water: Exposure pathways, toxicological effects, and mitigation using low-cost adsorbents. Toxics, 12(5), 306. https://doi.org/10.3390/toxics12050306

Akter, M., & Park, J.-S. (2023). Fouling and Mitigation Behavior of Foulants on Ion Exchange Membranes with Surface Property in Reverse Electrodialysis. Membranes, 13(1), 106. https://doi.org/10.3390/membranes13010106

Al-Amshawee, S. K. A., & Yunus, M. Y. B. M. (2024). Electrodialysis membrane with concentration polarization – A review. Chemical Engineering Research and Design, 201, 645–678. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.060

Al-Amshawee, S., Yunus, M. Y. B. M., Azoddein, A. A. M., Hassell, D. G., Dakhil, I. H., & Hasan, H. A. (2020). Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. Chemical Engineering Journal, 380, 122231. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231

Albornoz, L. L., Marder, L., Benvenuti, T., & Bernardes, A. M. (2019). Electrodialysis applied to the treatment of university sewage for water recovery. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(2), 102982. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102982

Alessandro, F., & Macedonio, F. (2025). A critical review of membrane distillation using ceramic membranes: Advances, opportunities and challenges. Materials, 18(14), 3296. https://doi.org/10.3390/ma18143296

Ali, A., Shirazi, M. M. A., Nthunya, L., Castro-Muñoz, R., Ismail, N., Tavajohi, N., Zaragoza, G., & Quist-Jensen, C. A. (2024). Progress in module design for membrane distillation. Desalination, 581, 117584. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117584

Ali, S. (2023). Uncovering fluoride contamination in groundwater of arid and semi-arid regions: Stigma to solutions. In Groundwater quality and geochemistry in arid and semi-arid regions (pp. 327–338). Springer. https://doi.org/10.1007/698_2023_1081

Ali, S., Shekhar, S., Kumar, R., Brindha, K., & Li, P. (2023). Genesis and mobilization of fluoride in groundwater of India: Statistical evaluation, health impacts, and potential remedies. Journal of Hazardous Materials Advances, 11, 100352. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100352

Aliaskari, M., & Schäfer, A. I. (2021). Nitrate, arsenic and fluoride removal by electrodialysis from brackish groundwater. Water Research, 190, 116683. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116683

Anqi, A. E., et al. (2025). Experimental and numerical investigation of vacuum membrane distillation: Effects of Reynolds number and feed temperature on mass transfer, polarization, and energy consumption. Desalination, 620, 119691.

Arab, N.; Derakhshani, R.; Sayadi, M.H. Approaches for the Efficient Removal of Fluoride from Groundwater: A Comprehensive Review. Toxics 2024, 12(5), 306. https://doi.org/10.3390/toxics12050306 2

Ousman, W.Z.; Alemayehu, E.; Luis, P. Fluoride Removal and Recovery from Water Using Reverse Osmosis and Osmotic Membrane Crystallization. Clean Technol. 2023, 5(3), 973-996. https://doi.org/10.3390/cleantechnol5030049

Badre-Eddine, S., Muhr, L., & Chagnes, A. (2025). Innovative integration of citric acid leaching and electrodialysis for selective lithium recovery from NMC cathode material. Metals, 15(6), 598. https://doi.org/10.3390/met15060598

Bao, T., Jin, J., Damtie, M. M., Wu, K., Yu, Z. M., Wang, L., Chen, J., Zhang, Y., & Frost, R. L. (2019). Green synthesis and application of nanoscale zero-valent iron/rectorite composite material for P-chlorophenol degradation via heterogeneous Fenton reaction. Journal of Saudi Chemical Society, 23(8), 1014–1026. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2019.02.001

Barros, K. S., Martí-Calatayud, M. C., Scarazzato, T., Bernardes, A. M., Espinosa, D. C. R., & Pérez-Herranz, V. (2021). Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique. Advances in Colloid and Interface Science, 293, 102439. https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102439

Bazinet, L., & Geoffroy, T. R. (2020). Electrodialytic processes: Market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies. Membranes, 10(9), 221. https://doi.org/10.3390/membranes10090221

Grzegorzek, M., Majewska-Nowak, K., & Ahmed, A. (2020). Removal of fluoride from multicomponent water solutions by electrodialysis with monovalent selective ion-exchange membranes. Journal of Hazardous Materials, 393, 122397. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122397

Belibagli, P., Akbay, H. E. G., Arslan, S., Mazmanci, B., & Hamamci, C. (2024). Enhanced biogas yield in anaerobic digestion of citric acid wastewater by pre-treatment: The effect of calcium hydroxide precipitation and electrocoagulation process. Process Safety and Environmental Protection, 188, 1324-1334.

Boubakri, A., Bouchrit, R., Hafiane, A., & Bouguecha, S. A. T. (2014). Fluoride removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation: Theoretical and experimental studies. Environmental Science and Pollution Research, 21(17), 10493–10501. https://doi.org/10.1007/s11356-014-2858-z

Boubakri, A., Bouguecha, S. A.-T., & Hafiane, A. (2024). Membrane distillation process: Fundamentals, applications, and challenges. In R. Papadakis & V. Steffen (Eds.), Solvents - Dilute, Dissolve, and Disperse - Insights on Green Solvents and Distillation. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.1002375

Chong, K. C., Kuek, S. Y., Lai, S.-O., Thiam, H. S., & outros. (2022). Effect of configurations and operating parameters on the desalination performance of membrane distillation: A review. Journal of Applied Membrane Science & Technology, 26(2), 49–60. https://doi.org/10.11113/amst.v26n2.246

Chruszcz-Lipska, K., Szostak, E., & Zborowski, K. K. (2023). Innovative Structural Characterization of Natural Villiaumite Crystal. Minerals, 13(12), 1531.

Dammak, L., Fouilloux, J., Bdiri, M., Larchet, C., Renard, E., Baklouti, L., Sarapulova, V., Kozmai, A., & Pismenskaya, N. (2021). A Review on Ion-Exchange Membrane Fouling during the Electrodialysis Process in the Food Industry, Part 1: Types, Effects, Characterization Methods, Fouling Mechanisms and Interactions. Membranes, 11(10), 789. https://doi.org/10.3390/membranes11100789

Damtie, M. M., & Choi, J.-S. (2017). Modeling and application of direct contact membrane distillation for fluoride removal from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment, 97, 23–40. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21690

Damtie, M. M., Woo, Y. C., Kim, B., Hailemariam, R. H., Park, K. D., Shon, H. K., ... & Choi, J. S. (2019). Removal of fluoride in membrane-based water and wastewater treatment technologies: Performance review. Journal of Environmental Management, 251, 109524. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109524

Ding, M., Zhang, S., Zhou, H., Xu, H., Tao, H., Lin, T., & Gao, L. (2025). Critical review on organic fouling in membrane distillation for desalination and water purification. Desalination, 606, 118718.

El Charif, Z., Hijazi, A., Cornu, D., & Bechelany, M. (2025). Enhancing water sustainability with direct contact membrane desalination: Technological innovations and challenges. Applied Water Science, 15(3), 312. https://doi.org/10.1007/s13201-025-02668-y

El Diwani, G., Amin, S. K., Attia, N. K., & Hawash, S. I. (2022). Fluoride pollutants removal from industrial wastewater. Bulletin of the National Research Centre, 46, Article 143. https://doi.org/10.1186/s42269-022-00851-z

Jang, Y., Lee, J.-G., Fortunato, L., Lee, J., Lee, Y., An, A. K., Jeong, S., Leiknes, T., & Shon, H. K. (2022). Colloidal silica fouling mechanism in direct-contact membrane distillation. Desalination, 527, 115554. https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115554

Elboughdiri, N., Cosma, R., Amari, A., Spalevic, V., Dudic, B., & Skataric, G. (2024). Evaluating the feasibility of direct contact membrane distillation and nanofiltration in groundwater treatment through a techno-economic analysis. Applied Water Science, 14, Article 130. https://doi.org/10.1007/s13201-024-02193-5

Gao, X., Zhang, Y., Zhang, H., & Wang, Y. (2024). Enhancing chloride/fluoride selectivity with hydrophobic side-chain anion exchange membranes in electrodialysis. Desalination, 587, 117944. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117944

Gao, Z., Tian, Y., Xiong, J., Yu, H., Xiang, Q., Shen, J., & Liu, C. (2025). Removal and recovery of fluoride from wastewater via mixed calcium salts by fluidized

bed induced crystallization technology. Separation and Purification Technology, 362, 131773.

García-Sánchez, J. J., Solache-Ríos, M., Martínez-Miranda, V., & Rodriguez-Torres, I. (2017). Removal of fluoride ions by calcium hydroxide-modified iron oxides. Desalination and Water Treatment, 94, 31–39. https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21517

Gontarek-Castro, E., & Castro-Muñoz, R. (2024). How to make membrane distillation greener: A review of environmentally friendly and sustainable aspects. Green Chemistry, 26, 164-185. https://doi.org/10.1039/D3GC03377E

Grzegorzek, M., & Majewska-Nowak, K. (2020). Removal of fluoride from multicomponent water solutions with the use of monovalent selective ion-exchange membranes. Science of the Total Environment, 722, 137681. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137681

Grzegorzek, M., & Majewska-Nowak, K. (2021). Influence of current density on fluoride removal using batch electrodialysis. Desalination and Water Treatment, 218, 242–251. https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26664

Guerra, H., Albijanic, B., Dyer, L., & Tadesse, B. (2024). The performance of nanofiltration and electrodialysis on groundwater treatment for mineral processing. Mine Water and the Environment, 43. https://doi.org/10.1007/s10230-024-01019-8

Guesmi, F., Louati, I., Hannachi, C., & Hamrouni, B. (2020). Optimization of boron removal from water by electrodialysis using response surface methodology. Water Science and Technology, 81(2), 293–303. https://doi.org/10.2166/wst.2020.113

Gül, T. F., Akalın, M., Dönmezler, E., Bolat, A., & outros. (2024). Review on reverse electrodialysis process – A pioneering technology for energy generation by

salinity gradient. Frontiers in Membrane Science and Technology, 3, Article 1414721. https://doi.org/10.3389/frmst.2024.1414721

Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., & Micale, G. (2020). Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives. Membranes, 10(7), 146. https://doi.org/10.3390/membranes10070146

Habuda Stanić, M., Ergović Ravančić, M., & Flanagan, A. (2014). A review on adsorption of fluoride from aqueous solution. Materials, 7(9), 6317–6366. https://doi.org/10.3390/ma7096317

Haider, A. (2021). Electrodialysis for nutrient recovery from source-separated urine [Tese de Doutorado, University of Technology Sydney].

Hansima, M., Makehelwala, M., Jinadasa, K. B. S. N., Wei, Y., & Nanayakkara, K. G. N. (2021). Fouling of ion exchange membranes used in the electrodialysis reversal advanced water treatment: A review. Chemosphere, 263, 128267. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128267

He, W., Le Henaff, A.-C., Amrose, S., Buonassisi, T., Peters, I. M., & Winter V, A. G. (2024). Flexible batch electrodialysis for low-cost solar-powered brackish water desalination. Nature Water, 2, 370-379. https://doi.org/10.1038/s44221-024-00213-w

Hernández-Cruz, O., Córdova-Pérez, G. E., & Cerna Cortez, J. R. (2025). Functional polymeric materials for hard water treatment a comprehensive review. Discover Materials, 5(1), 163. https://doi.org/10.1007/s43939-025-00360-1

Ho, C. D., Wang, Y. W., Chao, Y. L., Chew, T. L., Jiang, M. S., & Chen, J. H. (2024). Enhancing the Permeate Flux Improvement of Direct Contact Membrane Distillation Modules with Inserted S-Ribs Carbon-Fiber Filaments. Membranes, 14(5), 98. https://doi.org/10.3390/membranes14050098

Ho, H. J., Takahashi, M., & Iizuka, A. (2023). Simultaneous removal of fluoride and phosphate from semiconductor wastewater via chemical precipitation of calcium fluoride and hydroxyapatite using byproduct of recycled aggregate. Chemosphere, 340, 139875. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139875

Hu, J., Pu, Y., Ueda, M., Zhang, X., & Wang, L. (2016). Charge-aggregate induced (CAI) reverse osmosis membrane for seawater desalination and boron removal. Journal of Membrane Science, 520, 1–7. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.049

Hu, Y.-S., Ke, S.-C., Huang, Y.-X., et al. (2024). Simultaneous fouling and scaling-resistant membrane based on glutamic acid grafting for robust membrane distillation. Desalination, 587, 117948. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117948

Hung, P. Q., Lee, B., & Han, J. (2022). Boron removal from synthetic wastewater using electrodialysis: Effects of operating parameters and water chemistry. Journal of Water Process Engineering, 47, 102728. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102728

Kang, Z., Liu, Y., Liu, H., & Wang, M. (2025). Research Progress on the Application of Electrodialysis Desalination Technology in High-Salinity Wastewater Treatment. Water, 17(18), 2701. https://doi.org/10.3390/w17182701

Kitano, Y., & Okumura, M. (1973). Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. Geochemical Journal, 7(1), 37–49. https://doi.org/10.2343/geochemj.7.37

Kumar, D., & Yadav, B. K. (2021). A review of fluoride removal from drinking water using membrane technology. Journal of Water Process Engineering, 43, 102267. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102267

Kumar, D., & Yadav, B. K. (2021). A review of fluoride removal from drinking water using membrane technology. Journal of Water Process Engineering, 43, 102267. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102267

Moran Ayala, L. I., Paquet, M., Janowska, K., Jamard, P., Teychené, B., & Szymczyk, A. (2018). Water defluoridation: Nanofiltration vs membrane distillation. Industrial &

Engineering Chemistry Research, 57(43), 14740–14748. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03620

Kumar, P., Kumar, M., Barnawi, A. B., Maurya, P., Singh, S., Shah, D., Yadav, V. K., Kumar, A., Kumar, R., Yadav, K. K., Gacem, A., Ahmad, A., Patel, A., Alreshidi, M. A., Singh, V., Yaseen, Z. M., Cabral-Pinto, M. M. S., Vinayak, V., & Wanale, S. G. (2024). A review on fluoride contamination in groundwater and human health implications and its remediation: A sustainable approaches. Environmental Toxicology and Pharmacology, 106, Article 104356. https://doi.org/10.1016/j.etap.2023.104356

Lacson, C. F., Lu, M.-C., & Huang, Y.-H. (2021). Chemical precipitation at extreme fluoride concentration and potential recovery of CaF_2 particles by fluidized-bed homogeneous crystallization process. Chemical Engineering Journal, 415, 128917. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128917

Lahnid, S., et al. (2024). Performance of three anion-exchange membranes in fluoride ions removal by electrodialysis. Water Science & Technology, 89(1), 132-147. https://doi.org/10.2166/wst.2023.423

Lang, Q., Liu, Y., Guo, G., & Zhang, Y. (2025). Electrochemical Characterization and Simulation of Ion Transport in Anion Exchange Membranes for Water Treatment Applications. Membranes, 15(4), 123. https://doi.org/10.3390/membranes15040123

Li, H., Wang, X., Zhang, Y., Liu, Y., Sun, J., & Chen, L. (2024). Efficient purification of high-salt rural groundwater in the areas along the Yellow River in Henan Province, China, by hollow fiber membrane distillation process. Textile Research Journal, 94(5–6), 567–581. https://doi.org/10.1177/00405175231206553

Liu, H., & She, Q. (2024). Scaling-enhanced scaling during electrodialysis desalination. ACS ES&T Engineering. https://doi.org/10.1021/acsestengg.3c00549

Láznička, V., Dvořák, P., & Kroupa, J. (2025). Polarizing Current Controls the Intensity of Gravitational Convection at Ion-Exchange Membranes. Industrial &

Engineering Chemistry Research, 64(1), 135-144. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c00144

Malalagama, T., Biswas, T., & Nghiem, L. D. (2025). Selective electrodialysis: a sustainable approach for nutrient recovery from wastewater. Journal of Water Process Engineering, 79, 108883. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108883

Malalagama, T., Tian, B., Rajapakse, R. M. G., & Yang, M. (2025). Sustainable and low-cost drinking water production via electrodialysis by addressing membrane fouling mechanisms to optimize cleaning strategies. Environmental Science: Water Research & Technology. https://doi.org/10.1039/D5EW00498E

Malalagama, T., Tian, B., Su, M., Rajapakse, R. M. G., Gunathilake, R., & Yang, M. (2024). High current density and flowrate favour the selective removal of fluoride over chloride in electrodialysis. Separation and Purification Technology, 365, 129498. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129498

Malalagama, T., Tian, B., Su, M., Rajapakse, R. M. G., Gunathilake, R., & Yang, M. (2025). High current density and flowrate favour the selective removal of fluoride over chloride in electrodialysis. Separation and Purification Technology, 354, 129498. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129498

Mankar, N., Kumbhare, S., Nikhade, P., Mahapatra, J., & Agrawal, P. (2023). Role of fluoride in dentistry: A narrative review. Cureus, 15(12), e50884. https://doi.org/10.7759/cureus.50884

Martí-Calatayud, M. C., Borio, D. O., & Güell, C. (2021). Trade-Off between Operating Time and Energy Consumption in Pulsed Electric Field Electrodialysis: A Comprehensive Simulation Study. Membranes, 11(1), 43. https://doi.org/10.3390/membranes11010043

Mehran, M. T., Ishtaique, S., & Ghani, H. A. (2020). Defluoridation of an industrial wastewater by electrodialysis: Process modeling and optimization. Journal of Fluorine Chemistry, 239, 109632. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109632

Meng, L., Chen, X., Cai, T., Tong, X., & Wang, Z. (2024). Surface energy-induced anti-wetting and anti-fouling enhancement of Janus membrane for membrane distillation. Water Research, 263, 122176. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122176

Mesquita, C. R. S., Cárdenas-Gómez, A. O., Naveira-Cotta, C. P., & Cotta, R. M. (2025). Comparison of different polymeric membranes in direct contact membrane distillation and air gap membrane distillation configurations. Membranes, 15(3), 91. https://doi.org/10.3390/membranes15030091

Moran Ayala, L. I., et al. (2018). Water defluoridation: Nanofiltration vs membrane distillation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57, 14740–14748. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03620

Moran Ayala, L. I., Paquet, M., Janowska, K., Jamard, P., Quist-Jensen, C. A., Bosio, G. N., Mártire, D. O., Fabbri, D., & Boffa, V. (2018). Water Defluoridation: Nanofiltration vs Membrane Distillation. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(44), 14740-14748. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03620

Morgante, C., Vassallo, F., Cassaro, C., Virruso, G., Diamantidou, D., Van Linden, N., Trezzi, A., Xenogianni, C., Ktori, R., Rodriguez, M., Scelfo, G., Randazzo, S., Tamburini, A., Cipollina, A., Micale, G., & Xevgenos, D. (2024). Pioneering minimum liquid discharge desalination: A pilot study in Lampedusa Island. Desalination, 581, 117562. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117562

Mujahid, M., Wang, C., Farooq, M. U., Feng, L., Qiu, Y., Li, J., Gao, H., Ren, L.-F., & Shao, J. (2025). Synergistic optimization of membrane distillation-reverse electrodialysis for sustainable desalination and salinity gradient power generation. Separation and Purification Technology, 360(1), 130953. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130953

Nikonenko, V. V., Mareev, S. A., Pis'menskaya, N. D., Uzdenova, A. M., Kovalenko, A. V., Urtenov, M. Kh., & Pourcelly, G. (2017). Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review). Russian Journal of Electrochemistry, 53(10), 1122–1144. https://doi.org/10.1134/S1023193517090099

Nikonenko, V., Uzdenova, A., Kovalenko, A., & Urtenov, M. (2024). Theoretical Study of the Influence of Electroconvection on the Efficiency of Pulsed Electric Field (PEF) Modes in ED Desalination. Membranes, 14(11), 225. https://doi.org/10.3390/membranes14110225

Oh, S. J., Kim, Y., Hong, Y., Kim, J. W., & Kang, B. (2022). Numerical study on the performance of a heat pump-driven-DCMD for sustainable desalination. Frontiers in Energy Research, 10, 1053219. https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.1053219

Y., Chen, Y., Dong, X., Ali, M. S., Ali, S., Jiang, Y.-H., Zheng, Y.-M., & Yuan, Z.-H. (2025). Calcium scaling control unlocks stable membrane distillation for desulfurization wastewater treatment. Chemical Engineering Journal, 524, 169226. https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.169226

Ousman, W. Z., Alemayehu, E., & Luis, P. (2025). Fluoride removal and recovery from groundwater using an integrated reverse osmosis–membrane crystallization process. Clean Technologies, 7(2), 40. https://doi.org/10.3390/cleantechnol7020040

Packiyam, T., Deivayanai, V. C., Suresh, K., & Yaashikaa, P. R. (2024). Effective removal of fluoride ions from contaminated water using electrochemical techniques: A critical review on recent developments and environmental perspective. Journal of Hazardous Materials Advances, 16, 100483. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100483

Pal, P., & Manna, A. K. (2010). Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. Water Research, 44(19), 5750-5760. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.031

Parani, S., & Oluwafemi, O. S. (2021). Membrane distillation: Recent configurations, membrane surface engineering, and applications. Membranes, 11(12), 934. https://doi.org/10.3390/membranes11120934

Patel, D., Kulwant, M., Shirin, S., & Varshney, R. (2024). Fluoride removal from aqueous solution using iron-based materials: Preparation, characterization, and applications. In A. Bhatnagar (Ed.), Advanced treatment technologies for fluoride removal in water (pp. 71–92). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38845-3_4

Patel, R. V., Yadav, A., & Shahi, V. K. (2025). Advances in membrane distillation for wastewater treatment: Innovations, challenges, and sustainable opportunities. Science of The Total Environment, 969, 178749. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178749

Patel, S. K., Qin, M., Walker, W. S., & Elimelech, M. (2021). Energy consumption of brackish water desalination: Identifying the sweet spots for electrodialysis and reverse osmosis. ACS ES&T Engineering, 1(5), 851–864. https://doi.org/10.1021/acsestengg.0c00192

Patel, S. K., Ritt, C. L., Deshmukh, A., Wang, Z., Qin, M., & Elimelech, M. (2024). The potential of electrodialysis as a cost-effective and energy-efficient desalination technology. Water Research, 253, 121303. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121303

Patrocinio, D. C., Kunrath, C. C. N., Rodrigues, M. A. S., Benvenuti, T., & Amado, F. D. R. (2019). Concentration effect and operational parameters on electrodialysis reversal efficiency applied for fluoride removal in groundwater. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(6), 103491. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103491

Petsev, D. N., & Nikonenko, V. V. (2017). Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis. Desalination, 402, 48–60. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.11.006

Benvenuti, T. (2017). Desenvolvimento de um sistema de eletrodiálise para o tratamento de efluentes de uma indústria de laticínios [Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul]. LUME Repositório Digital.

Pismenskaya, N., Rybalkina, O., Moroz, I., Mareev, S., & Nikonenko, V. (2021). Influence of Electroconvection on Chronopotentiograms of an Anion-Exchange Membrane in Solutions of Weak Polybasic Acid Salts. International Journal of Molecular Sciences, 22(24), 13518. https://doi.org/10.3390/ijms222413518

Plattner, J., Naidu, G., Wintgens, T., Vigneswaran, S., & Kazner, C. (2017). Fluoride removal from groundwater using direct contact membrane distillation (DCMD) and vacuum enhanced DCMD (VEDCMD). Separation and Purification Technology, 180, 125–132. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.003

Podgorski, J., & Berg, M. (2022). Global analysis and prediction of fluoride in groundwater. Nature Communications, 13(1), 4232. https://doi.org/10.1038/s41467-022-31940-x

Pontie, M., Dach, H., Lhassani, A., & Diawara, C. K. (2013). Water defluoridation using nanofiltration vs. reverse osmosis: The first world unit, Thiadiaye (Senegal). Desalination and Water Treatment, 51(1-3), 164–168. https://doi.org/10.1080/19443994.2012.699444

Puigdomenech, I. (2009). Hydra and Medusa. Chemical equilibrium diagrams. KTH Royal Institute of Technology.

Qasim, M., Samad, I. U., Darwish, N. A., & Hilal, N. (2021). Comprehensive review of membrane design and synthesis for membrane distillation. Desalination, 518, 115168.

Qiu, Y., Ren, L.-F., Shao, J., Xia, L., & Zhao, Y. (2022). An integrated separation technology for high fluoride-containing wastewater treatment: Fluoride removal,

membrane fouling behavior and control. Journal of Cleaner Production, 349, 131225. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131225

Rathi, B. S., Kumar, P. S., Rangasamy, G., Badawi, M., & Aminabhavi, T. M. (2024). Membrane-based removal of fluoride from groundwater. Chemical Engineering Journal, 488, 150880. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150880

Ren, M., Ning, P., Xu, J., Qu, G., & Xie, R. (2018). Concentration and treatment of ceric ammonium nitrate wastewater by integrated electrodialysis-vacuum membrane distillation process. Chemical Engineering Journal, 351, 721–731. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.155

Saltworks Technologies. (2019). Fluoride Removal from Industrial Wastewater. Technical Article. Retrieved from https://www.saltworkstech.com/articles/industrial-wastewater-fluoride-removal-precipitation-filtration/

Santana-Barros, K., Martí-Calatayud, M. C., Velizarov, S., & Pérez-Herranz, V. (2025). Phosphate Transport Through Homogeneous and Heterogeneous Anion-Exchange Membranes: A Chronopotentiometric Study for Electrodialytic Applications. Membranes, 15(8), 230. https://doi.org/10.3390/membranes15080230

Santos, A. F., Lopes, D. V., Alvarenga, P., & Figueira, M. M. (2024). Phosphorus removal from urban wastewater through adsorption using biogenic calcium carbonate. Journal of Environmental Management, 351, 119874.

Schmidt, S.-A., Gukelberger, E., Hermann, M., Fiedler, F., Großmann, B., Hoinkis, J., Ghosh, A., Chatterjee, D., & Bundschuh, J. (2016). Pilot study on arsenic removal from groundwater using a small-scale reverse osmosis system-Towards sustainable drinking water production. Journal of Hazardous Materials, 318, 671–678. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.005

Schäfer, A. I., Shen, J., & Richards, B. S. (2018). Renewable energy-powered membrane technology in Tanzanian communities. npj Clean Water, 1(1), 24. https://doi.org/10.1038/s41545-018-0026-6

Ren, M., Ning, P., Xu, J., Qu, G., & Xie, R. (2018). Concentration and treatment of ceric ammonium nitrate wastewater by integrated electrodialysis-vacuum membrane distillation process. Chemical Engineering Journal, 351, 721–731. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.155

Shaji, E., Sarath, K. V., Santosh, M., Krishnaprasad, P. K., Arya, B. K., & Babu, M. S. (2023). Fluoride contamination in groundwater: A global review of the status, processes, challenges, and remedial measures. Geoscience Frontiers, 15, 101734. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2023.101734

Shalaby, S. M., Zayed, M. E., Hammad, F. A., Menesy, A. S., & Abd Elbar, A. R. (2024). Recent advances in membrane distillation hybrids for energy-efficient process configurations: Technology categorization, operational parameters identification, and energy recovery strategies. Process Safety and Environmental Protection, 190(A), 817-838. https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.07.098

Shanmuganathan, S., Loganathan, P., Kazner, C., Johir, M. A. H., & Vigneswaran, S. (2017). Submerged membrane filtration adsorption hybrid system for the removal of organic micropollutants from a water reclamation plant reverse osmosis concentrate. Desalination, 401, 134–141. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.07.039

Sharma, M. K., He, Z., Verduzco, R., & Li, Q. (2025). Effect of operating temperature on vapor permeability of porous hydrophobic membranes used in membrane distillation. Journal of Membrane Science, 735, 124585.

Silvério Da Silva, J. L., Santiago, M. R., Mancuso, M. A., Löbler, C. A., Dressler, V. L., De Melo, T. C., Goffermann, M. (2014). Concentrações anômalas de flúor em águas subterrâneas. Ciência e Natura, 36(2), 745-768.

Strnad, J., & Slouka, Z. (2024). Analysis of an underlimiting and overlimiting current regime in a single electrodialysis channel. Desalination, 580, 117538. https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117538

Strnad, J., Kincl, M., Beneš, J., Svoboda, M., & Vobecká, L. (2024). Overlimiting mechanisms of heterogeneous cation-and anion-exchange membranes: A side-by-side comparison. Desalination, 571, 117093. https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117093

Tahaikt, M., Ait Haddou, A., El Habbani, R., Amor, Z., Elhannouni, F., Taky, M., Kharif, M., Boughriba, A., Hafsi, M., & Elmidaoui, A. (2008). Comparison of the performances of three commercial membranes in fluoride removal by nanofiltration, Continuous operations. Desalination, 225(1-3), 209–219. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.025

Tami-Pimiento, L. M., Joya-Herrera, L. M., Pérez-Chía, Y. I., & Meléndez, A. M. (2024). Selective electrochemical reduction of mercury(II) from a simulated traditional gold mining wastewater contaminated with cyanide and heavy metals. Journal of Solid State Electrochemistry, 28, 2223–2232. https://doi.org/10.1007/s10008-023-05745-x

Tantak, N. P., Khuntong, P., & Teeravittayaporn, N. (2019). Comparison of membrane processes for fluoride removal from groundwater in endemic fluorosis area. Journal of Environmental Management, 237, 558–565. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.086

Tayeh, Y. A., Alazaiza, M. Y. D., Alzghoul, T. M., & Bashir, M. J. K. (2025). A comprehensive review of RO membrane fouling: Mechanisms, categories, cleaning methods and pretreatment technologies. Journal of Hazardous Materials Advances, 18, 100684. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100684

Tiwari, K. K., Raghav, R., & Pandey, R. (2023). Recent advancements in fluoride impact on human health: A critical review. Environmental and Sustainability Indicators, 20, 100305. https://doi.org/10.1016/j.indic.2023.100305

Tufa, R. A., Noviello, Y., Di Profio, G., Macedonio, F., Ali, A., Drioli, E., Fontananova, E., Bouzek, K., & Curcio, E. (2019). Integrated membrane distillation-reverse electrodialysis system for energy-efficient seawater desalination. Applied Energy, 253, 113551. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113551

Turek, M., Bernacka, E., & Mitko, K. (2026). Pilot plant test of single-pass electrodialysis reversal system. Membranes, 16(4), 114. https://doi.org/10.3390/membranes16040114.

Turk, O. K., Zoungrana, A., & Cakmakci, M. (2024). Performances of PTFE and PVDF membranes in achieving the discharge limit of mixed anodic oxidation coating wastewaters treated by membrane distillation. Environmental Science and Pollution Research, 31(27), 39663-39677. https://doi.org/10.1007/s11356-024-33830-9

U.S. Geological Survey. (2024). Mineral commodity summaries 2024. U.S. Geological Survey. https://doi.org/10.3133/mcs2024

Venzke, C. D., Giacobbo, A., Klauck, C. R., Rodrigues, M. A. S., & Bernardes, A. M. (2018). Increasing water recovery rate of membrane hybrid process on the petrochemical wastewater treatment. Process Safety and Environmental Protection, 117, 152-158.

Venzke, C.D. ; Rizzana, D.U. ; giacobbo, A. ; Rodrigues, M.A.S. ; HE, T. ; Bernardes, A.M. . Membrane distillation treating a real petrochemical reverse osmosis concentrate: Influence of membrane characteristics on the process performance. Journal of water process engineering , v. 1, p. 101722, 2020.

Wan, K., Huang, L., Yan, J., Ma, B., Huang, X., Luo, Z., Zhang, H., & Xiao, T. (2021). Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review. Science of The Total Environment, 773, 145535. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145535

Wang, L., Zhang, Y., Sun, N., Sun, W., Hu, Y., & Tang, H. (2019). Precipitation methods using calcium-containing ores for fluoride removal in wastewater. Minerals, 9(9), 511. https://doi.org/10.3390/min9090511

Wang, P., & Chung, T.-S. (2015). Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. Journal of Membrane Science, 474, 39–56. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016

Wang, M., Luo, K., Sha, T., Li, Q., Dong, Z., Dou, Y., ... & Yu, F. (2024). Apoptosis and Inflammation Involved with Fluoride-Induced Bone Injuries. Nutrients, 16(15), 2500. https://doi.org/10.3390/nu16152500

Wang, T., Zhang, Y., & Li, G. (2025). Preparation and application of superhydrophobic membranes in membrane distillation for treating saline dental wastewater. Environmental Engineering Research, 30(4), 240534. https://doi.org/10.4491/eer.2024.534

WHO. (2022). Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda. World Health Organization.

Xu, X., He, Q., Ma, G., Wang, H., Nirmalakhandan, N., & Xu, P. (2021). Pilot demonstration of reclaiming municipal wastewater using electrodialysis reversal: Effect of operational parameters on water quality and energy consumption. Water Research, 201, 117324. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117324

Ya, V., Le, A. H., & Nguyen, L. S. P. (2024). Recovery of Fluoride from Fluorine Industrial Wastewater: Recent Technologies, Challenges and Perspectives. In Fluoride and Fluorocarbon Toxicity: Sources, Health Effects, and Mitigation (pp. 255-280). Springer.

Yan, Z., Jiang, Y., Liu, L., Li, Z., Chen, X., Xia, M., Fan, G., & Ding, A. (2021). Membrane distillation for wastewater treatment: A mini review. Water, 13(24), 3480. https://doi.org/10.3390/w13243480

Yang, L., She, Q., Wan, M. P., Wang, R., Chang, V. W.-C., & Tang, C. Y. (2017). Removal of haloacetic acids from swimming pool water by reverse osmosis and nanofiltration. Water Research, 116, 116–125. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.027

Yu, Y., Zhong, M., Huifeng, L., Huan, F., Zhao, Z., Qi, W., Hu, B., Zheng, P., & Wang, D. (2024). Insights into the crucial role of pH to achieve the dual goals of efficient fluoride removal and resource recovery from the photovoltaic manufacturing wastewater. Chemical Engineering Journal, 497, 155391. https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155391

Zabolotsky, V. I., Novak, L., Kovalenko, A. V., & Nikonenko, V. (2017). Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes. Petroleum Chemistry, 57(9), 779-789. https://doi.org/10.1134/S0965544117090109090909090909090109

Zegeye, R. B., Tufa, R. A., Santoro, S., Inzillo, B. M., Aquino, M., Politano, G. G., Embaye, A. S., Argurio, P., De Bartolo, L., & Curcio, E. (2025). Sustainable lithium recovery from geothermal brine via integrated membrane distillation – selective electrodialysis. Green Chemistry, 27, 4205-4221. https://doi.org/10.1039/D4GC06530A

Zhang, B., Wong, P. W., Guo, J., Zhou, Y., Wang, Y., Sun, J., Jiang, M., Wang, Z., & An, A. K. (2022). Transforming $Ti_3C_2T_x$ MXene's intrinsic hydrophilicity into superhydrophobicity for efficient photothermal membrane desalination. Nature Communications, 13, 3315. https://doi.org/10.1038/s41467-022-31028-6

Zhang, H., & Xian, H. (2024). Review of hybrid membrane distillation systems. Membranes, 14(1), 25. https://doi.org/10.3390/membranes14010025

Zhou, J. W., Yu, B., Kong, Y. N., Yang, W., Cheng, B. J., & Wu, J. (2022). Effect of calcium hydroxide on the microstructure and performance of super sulfated cement. Ceramics-Silikáty, 66(1), 25-34.

Zimmermann, L., Schork, S., & Bárd, A. (2023). Hybrid electrodialysis-based processes for selective separation and recovery of fluoride: A review. Membranes, 13(3), 305. https://doi.org/10.3390/membranes13030305

Zimmermann, P., Gendrusa, M., & Wessling, M. (2023). Limiting current density as a selectivity factor in electrodialysis of multi-ionic mixtures. Desalination, 558, 116613. https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116613