MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO DE RECICLAGEM DE MATERIAIS – LACOR

ELETRODIÁLISE APLICADA NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE SOLUÇÃO COM BAIXO TEOR DE FOSFATO

Eduardo Henrique Rotta

Porto Alegre, março de 2018

Eduardo Henrique Rotta
Bacharel em Engenharia Ambiental

ELETRODIÁLISE APLICADA NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE SOLUÇÃO COM BAIXO TEOR DE FOSFATO

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

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Andréa Moura Bernardes – PPGE3M
Coorientador: Dr. Luciano Marder – PPGE3M

Porto Alegre, março de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Reitor: Rui Carlos Opperman
Vice-Reitora: Jane Fraga Tutikian

ESCOLA DE ENGENHARIA:
Diretor: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Vice-Diretora: Carla Schwengber ten Caten

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS
Coordenador: Carlos Pérez Bergmann
Coordenador Substituto: Afonso Reguly

EDUARDO HENRIQUE ROTTA

ELETRODIÁLISE APLICADA NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE SOLUÇÃO COM BAIXO TEOR DE FOSFATO

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pela Orientadora, pelo Coorientador bem como pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Andréa Moura Bernardes – PPGE3M

Coorientador: Dr. Luciano Marder – PPGE3M

Banca examinadora:

Examinador(a): Prof.ª Dr.ª Jane Zoppas Ferreira
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Examinador(a): Dr. Alexandre Giacobbo
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Examinador(a): Prof. Dr. Marco Antonio Siqueira Rodrigues
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
Universidade FEEVALE

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, março de 2018

Dedico aos meus pais, irmão, namorada e
todos os amigos que me deram forças.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Edemar e Alice, e ao meu irmão, Diego, por todo o apoio, compreensão, incentivo e possibilidade de me dedicar integralmente aos estudos durante esses dois anos.

À minha namorada e colega, Júlia, por todo amor, carinho, amizade e auxílio para fazer possível o cumprimento de mais essa etapa em nossas vidas, cada vez mais juntos.

À Profª. Andréa, pela orientação e ótimo acolhimento no LACOR, incentivo, transmissão de conhecimentos e, principalmente, confiança para realizar esse estudo.

Ao meu coorientador e amigo, Luciano, pelas sugestões, auxílio, conselhos e todo o conhecimento sobre eletrodiálise transmitido desde o início do estudo, participando ativamente e dedicando horas preciosas para que esse trabalho se realizasse.

À aluna de iniciação científica, Carolina, pela ajuda com a realização dos experimentos e análises necessárias.

À equipe da sala 101, Martin, Regina e Ivone, por toda assistência técnica e teórica nos momentos de dificuldades.

Aos amigos e demais colegas das salas 103 e 105, pela companhia, amizade, respeito, compartilhamento de alegrias, angústias, ideias e conhecimentos.

Aos demais professores do LACOR, Álvaro, Hugo e Jane, pela receptividade, solicitude e conhecimentos repassados.

Às funcionárias da secretaria do PPGE3M, Beatriz, Paola e Alessandra, por todo auxílio e solicitude.

Ao LAPOL, pela preparação das amostras e análises de FT-IR/HATR.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e toda a sua estrutura, oportunizando o êxito dessa caminhada.

À banca examinadora, pelos comentários e contribuições que certamente agregaram valor a esse estudo.

RESUMO

O fósforo é um elemento essencial para todas as formas de vida. Considerando a iminente escassez de recursos para produção de fertilizantes a base de fósforo, bem como os problemas ambientais causados por excessivas cargas desse nutriente em corpos hídricos, faz-se necessária sua recuperação. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego de um sistema de eletrodiálise no tratamento de uma solução com baixo teor de fosfato visando a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais. Empregando uma célula de eletrodiálise de bancada, os experimentos foram conduzidos em 4 etapas. A primeira etapa focou no estudo do transporte do fosfato no sistema de eletrodiálise, reportando-se uma restrição em sua extração percentual possivelmente devido à disponibilidade de H_3PO_4 decorrente de alterações de pH na interface membrana aniônica/solução diluída, ou ainda pela formação de PO_4^{3-}, cujo transporte através da membrana pode ser dificultado. A segunda etapa visou a determinação das condições de operação para remover e concentrar fósforo de uma solução com baixa concentração de fosfato, observando-se alterações no sistema que podem comprometer a eficiência do tratamento em valores de taxa de desmineralização > 50 %. A terceira etapa focou na recuperação (concentração) do fósforo empregando as condições de operação determinadas na etapa anterior, obtendo-se uma solução com concentração de fosfato > 0,100 g L^{-1} e fatores de concentração de sódio, fosfato e sulfato > 9,7. Na última etapa, avaliou-se a separação de sulfato e fosfato em condições de densidade de corrente acima da limite. Observou-se que a separação de sulfato do fosfato pode ter sido possível devido à formação de um "efeito barreira" proveniente de intensa dissociação da água na interface membrana aniônica/solução e/ou pela disponibilidade de PO_4^{3-} decorrente da dissociação das espécies de fosfato. Alterações estruturais foram percebidas na membrana aniônica, limitando a viabilidade do processo à utilização de membranas resistentes a meios alcalinos. Superada essa condição, foi proposto um sistema de eletrodiálise em dois estágios visando a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais com baixo teor de fosfato.

ABSTRACT

Phosphorus is an essential element for all life forms. Considering the imminent depletion of resources to produce phosphorus-based fertilizers, as well as the environmental problems caused by excessive loads of this nutrient in water bodies, its recovery is necessary. In this context, the objective of this work was to evaluate the use of an electrodialysis system in the treatment of a low phosphorus-containing solution aiming at the recovery of phosphorus from municipal wastewater. Employing a laboratory scale five-compartment electrodialysis cell, the study was held in four steps. The first step focused on the study of phosphate transport in the electrodialysis system, reporting a restriction in its percentage extraction possibly due to the availability of H_3PO_4 associated to pH changes at the anionic membrane/diluted solution interface or by the formation of PO_4^{3-}, whose transport through the membrane may be hampered. The second step aimed at determining the operational conditions of the electrodialysis system to remove and concentrate phosphorus from a solution with a low phosphate concentration, observing changes in the system that could compromise the efficiency of treatment in values of demineralization rate > 50 %. The third step focused on the recovery (concentration) of phosphorus using the operational conditions determined in the previous step, obtaining a solution with a phosphate concentration > 0.100 g L^{-1} and sodium, phosphate and sulfate concentration factors higher than 9.7. In the last step, the separation of sulfate and phosphate in current density conditions above the limiting one was evaluated. It was observed that the separation of sulfate from phosphate may have been possible due to the formation of a "barrier effect" from intense dissociation of water at the anionic membrane/diluted solution interface and/or to the availability of PO_4^{3-} resulting from the dissociation of the phosphate species. Structural changes were observed in the anionic membrane, limiting the viability of the process to the use of alkali resistance anion-exchange membranes. Once this condition was overcome, a two-stage electrodialysis system was proposed aiming the recovery of phosphorus from municipal wastewater with low phosphate content

SUMÁRIO

Lista de Figuras XI
Lista de Tabelas XVI
1. INTRODUÇÃO 17
2. OBJETIVOS 19
2.1. Objetivo Geral 19
2.2. Objetivos Específicos 19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20
3.1. A importância do Fósforo 20
3.1.1. O ciclo global do fósforo 21
3.1.2. Consumo global e demanda de fósforo 22
3.1.2.1. Esgotamento de rochas fosfatadas 23
3.1.2.2. O fenômeno da eutrofização 25
3.2. Recuperação de fósforo de águas residuárias municipais 27
3.2.1. Precipitação/cristalização química 29
3.2.2. Técnicas alternativas 29
3.3. Eletrodiálise 30
3.3.1. Montagem de uma célula de eletrodiálise 31
3.3.1.1. Membranas íon-seletivas 32
3.3.1.2. Espaçadores 34
3.3.1.3. Eletrodos e suas reações 35
3.3.2. Parâmetros de controle e avaliação 35
3.3.2.1. Polarização por concentração e densidade de corrente limite 36
3.3.2.2. Taxa de desmineralização 39
3.3.2.3. Extração percentual 39
3.3.2.4. Fator de concentração 39
3.3.2.5. Fluxo iônico 40
3.3.3. Recuperação (concentração) de fósforo por eletrodiálise 40
4. EXPERIMENTAL 44
4.1. Reagentes 44
4.2. Membranas íon-seletivas 45

4.3. Célula de eletrodiálise 46
4.4. Ensaios de eletrodiálise 47
4.4.1. Arranjos experimentais 47
4.4.1.1. Etapa 1: Avaliação do transporte de fosfato por eletrodiálise 48
4.4.1.2. Etapa 2: Determinação das condições de operação para recuperação de fósforo 49
4.4.1.3. Etapa 3: Obtenção de uma solução concentrada em $H_xPO_4^{3-x}$ 49
4.4.1.4. Etapa 4: Separação de sulfato e fosfato 50
4.4.2. Determinação da densidade de corrente 50
4.4.3. Parâmetros de avaliação e controle 51
4.4.3.1. Condutividade 51
4.4.3.2. pH 52
4.4.3.3. Potencial da célula e das membranas 52
4.4.3.4. Concentração dos íons 52
4.4.4. Caracterização das membranas por FT-IR/HATR 52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 54
5.1. Etapa 1: Avaliação do transporte de fosfato por eletrodiálise 54
5.1.1. Curvas corrente-potencial 54
5.1.2. Eletrodiálise 56
5.2. Etapa 2: Determinação das condições de operação para recuperação de fósforo 64
5.2.1. Curvas corrente-potencial 64
5.2.2. Eletrodiálise 67
5.3. Etapa 3: Obtenção de uma solução concentrada em $H_xPO_4^{3-x}$ 72
5.4. Etapa 4: Separação de sulfato e fosfato 81
5.4.1. Curvas corrente-potencial 81
5.4.2. Eletrodiálise 83
5.4.3. Caracterização da membrana aniônica por FT-IR/HATR 87
5.5. Proposta de recuperação de fósforo usando a eletrodiálise em dois estágios 89
6. CONCLUSÕES 91
7. TRABALHOS FUTUROS 93
8. REFERÊNCIAS 94

Lista de Figuras

Figura 1. Blocos de construção do DNA e RNA. Adaptado de Albertis, Johnson e Lewis [2]. 20

Figura 2. Ciclo global do fósforo, principais estoques e fluxos (em 10^{12} g de P) (* 10^{21} g de P). Fonte: Adaptado de Aduan e colaboradores [10]. 22

Figura 3. Produção mundial de rochas fosfatadas (em Mt) em função do tempo. Gráfico plotado a partir de dados obtidos por Buckingham e Jasinski [22]. 24

Figura 4. Distribuição percentual de reservas de rochas fosfatadas no globo terrestre. Gráfico plotado a partir de dados apresentados por *U. S. Geological Survey* [25]. 25

Figura 5. Imagem do lago artificial da Represa Mãe d'Água, situado no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no município de Porto Alegre – RS. Fonte: Cardoso [34]. 26

Figura 6. Esquema de uma célula de eletrodiálise convencional com 5 compartimentos e 2 pares de membranas. MA e MC correspondem, respectivamente, à membrana aniônica e membrana catiônica. 32

Figura 7. Representação esquemática da estrutura das membranas íon-seletivas catiônica e aniônica. Fonte: Buzzi [88]. 33

Figura 8. Representação esquemática da polarização por concentração. Adaptado de Bernardes, Zoppas-Ferreira e Rodrigues [74]. 37

Figura 9. Curva corrente-potencial típica para uma membrana íon-seletiva. Adaptado de Bernardes, Rodrigues e Zoppas-Ferreira [74]. 38

Figura 10. Membranas íon-seletivas (a) catiônica HDX100 e (b) aniônica HDX200. 45

Figura 11. Representação esquemática da célula de eletrodiálise. ① fios de platina. ② eletrodos de Ti/70$TiO_2$30RuO_2. ③ membrana catiônica (HDX100). ④ membrana aniônica (HDX200). 46

Figura 12. Arranjos experimentais empregados com 4 reservatórios (a) e 3 reservatórios (b). ① célula de eletrodiálise. ② reservatório concentrado de cátions. ③ reservatório diluído. ④ reservatório concentrado de ânions. ⑤ reservatório dos eletrodos. ⑥ reservatório concentrado. 48

Figura 13. Representação esquemática da montagem experimental para determinação da i_{lim}. ① fios de platina. ② eletrodos. ③ membrana catiônica. ④ membrana aniônica. ⑤ fonte de corrente. ⑥ multímetros digitais. 51
Figura 14. Curva corrente-potencial da membrana catiônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}.....55
Figura 15. Curvas corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}.....55
Figura 16. Diagrama de distribuição das espécies de $H_xPO_4^{3-x}$ presentes na solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} em diferentes valores de pH. Calculado e plotado utilizando o software DataBase-SPANA® [122]. A linha pontilhada indica a condição inicial de pH da solução.....56
Figura 17. Comportamento da condutividade da solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído em função do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).....57
Figura 18. Representação esquemática do transporte dos íons em solução ($Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}) sob efeito de um campo elétrico. $H_xPO_4^{3-x}$ para $1 \leq x \leq 3$. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 58
Figura 19. Valores médios da concentração de íons Na^+ presentes na solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 59
Figura 20. Valores médios da concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ presentes na solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 60
Figura 21. Valores médios de pH da solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).....61
Figura 22. Evolução do potencial da célula de eletrodiálise ao longo do tempo de experimento utilizando uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 62

Figura 23. Representação esquemática do efeito barreira em (a) $i < i_{lim}$ e (b) $i > i_{lim}$. Adaptado de Shaposhnik e Eliseeva [125]. 64
Figura 24. Curva corrente-potencial da membrana catiônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. 65
Figura 25. Curva corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. 65
Figura 26. Diagrama de distribuição das espécies de SO_4^{2-} presentes na solução em diferentes valores de pH. Calculado e plotado utilizando o software DataBase-SPANA® [122]. A linha pontilhada indica a condição inicial de pH da solução. 66
Figura 27. Curva corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de Na2HPO4.7H2O 0,021 g L^{-1} + NaH2PO4.H2O 0,011 g L^{-1} + NaCl 0,372 g L^{-1}. 67
Figura 28. Evolução da td ao longo do tempo de tratamento de uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 68
Figura 29. Comportamento da ep dos íons $H_xPO_4^{3-x}$, Na^+ e SO_4^{2-} ao longo do tempo de tratamento utilizando uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 69
Figura 30. Comportamento do potencial da célula de ED (U_c) e das membranas aniônica e catiônica dispostas no compartimento central (U_m) empregando uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 70
Figura 31. Comportamento dos valores de pH medidos no seio das soluções presentes nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ($Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 71
Figura 32. Valores médios da taxa de desmineralização ao final de cada ciclo. Linha sólida indica td = (52,0 ± 2,9) %. Linha pontilhada indica td = 50 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 73
Figura 33. Valores médios da extração percentual de Na^+ ao final de cada ciclo de 5 h de tratamento. Linha sólida indica ep Na^+ = (49,8 ± 3,0) %. Linha pontilhada indica ep Na^+ = 48,0 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 74

Figura 34. Valores médios da extração percentual de SO_4^{2-} ao final de cada ciclo de 5 h de tratamento. Linha sólida indica ep SO_4^{2-} = (46,7 ± 3,5) %. Linha pontilhada indica ep SO_4^{2-} = 41,0 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$)..74
Figura 35. Valores médios da extração percentual de $H_xPO_4^{3-x}$ ao final de cada ciclo de 5 h de tratamento. Linha sólida indica ep $H_xPO_4^{3-x}$ = (42,6 ± 12,2) %. Linha pontilhada indica ep $H_xPO_4^{3-x}$ = 36,0 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).....75
Figura 36. Comportamento dos valores médios de potencial da célula (U_c) em função do tempo de ED. Linha pontilhada indica U_c = (6,3 ± 0,3) V (recomendado na Etapa 2). Linha sólida superior indica U_c final, enquanto que a inferior indica U_c inicial (Tabela 3). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).....76
Figura 37. Valores médios de pH no reservatório concentrado em função do tempo de ED. Linhas pontilhadas indicam valores recomendados na Etapa 2. Linha sólida indica média dos valores de pH reportados (Tabela 3). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 76
Figura 38. Comportamento dos valores médios de pH no reservatório diluído em função do tempo de ED. Linha pontilhada indica o valor médio recomendado na Etapa 2. A linha sólida superior indica a média dos valores inicias de pH, enquanto que a inferior indica a média dos valores finais (Tabela 3). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 77
Figura 39. Concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório concentrado em função do tempo de experimento. A linha pontilhada indica o valor mínimo de concentração necessário para garantir uma precipitação/cristalização eficiente (0,100 g L^{-1}). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$). 78
Figura 40. Concentração de Na^+ na solução do reservatório concentrado em função do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).....80
Figura 41. Concentração de SO_4^{2-} na solução do reservatório concentrado em função do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).....80
Figura 42. Curva corrente-potencial da membrana catiônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}.....82
Figura 43. Curva corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}.....82

Figura 44. Decréscimo da concentração dos íons Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório diluído ao longo dos experimentos de eletrodiálise. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$). 84

Figura 45. Concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório concentrado ao longo dos experimentos de eletrodiálise (limite detecção $H_xPO_4^{3-x}$ = 0,002 g L^{-1}). Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$). 84

Figura 46. Comportamento do potencial da célula de ED (U_c) e das membranas aniônica e catiônica dispostas no compartimento central (U_m) empregando uma solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$). 85

Figura 47. Valores médios de pH da solução no reservatório diluído e no reservatório concentrado ao longo do tempo de ensaio. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$). 86

Figura 48. Imagem das membranas (a) catiônica e (b) aniônica após os ensaios de eletrodiálise em condições de densidade de corrente acima da limite e utilizando uma solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$). 87

Figura 49. Espectros FT-IR/HATR obtidos para (a) membrana aniônica virgem e (b) membrana aniônica empregada nos ensaios de ED em condições de densidade de corrente acima da limite (25 mA cm^{-1}, 125% da $i_{lim,MA2}$). 88

Figura 50. Representação esquemática do sistema experimental de eletrodiálise em dois estágios para recuperar fósforo a partir de águas residuárias municipais com baixo teor de fosfato. 90

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais características da água residuária municipal. Fonte: Benvenuti e colaboradores [113] 44

Tabela 2. Características das membranas HDX100 e HDX200 utilizadas. Adaptado de Bittencourt e colaboradores [84] 45

Tabela 3. Valores médios dos parâmetros reportados, bem como os valores recomendados na Etapa 2. 77

Tabela 4. Concentração inicial e final de Na^{+}, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ no compartimento concentrado, bem como os respectivos valores de fator de concentração (fc). 79

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um não-metal do grupo do nitrogênio, essencial para a manutenção de todas as formas de vida. Ocorre universalmente como fosfato nas células de todos organismos vivos, sendo um dos principais constituintes na estruturação do ácido desoxirribonucleico (DNA) e do ácido ribonucleico (RNA), bem como elemento chave da adenosina difosfato (ADP) e trifosfato (ATP), responsáveis por prover e estocar energia para as células. O fósforo é, também, um dos nutrientes limitantes para o crescimento, reprodução e produção de larga escala em ecossistemas aquáticos e terrestres. Ainda, esse elemento não possui substituto químico ou tecnológico, e sua disponibilidade à natureza se faz essencialmente por ações do intemperismo em um vagaroso ciclo biogeoquímico.

Durante séculos, a humanidade produziu alimentos de forma relativamente sustentável, com pouco ou nenhum impacto sob o ciclo global do fósforo na natureza. Atualmente, para suprir o aumento da demanda de alimentos e *commodities* decorrentes do crescimento populacional e da alteração dos padrões de sociedade e consumo, a agricultura moderna emprega grandes quantidades de fertilizantes a base de fosfatos. Esses fertilizantes são produzidos a partir da mineração das rochas fosfatadas, um recurso limitado e não-renovável. As jazidas desse minério estão concentradas no território de poucos países e, devido à eminente escassez desse recurso, a Comissão Europeia considerou as rochas fosfatadas como uma das 20 matérias-primas críticas a partir do ano de 2014.

Concomitantemente, excessivas e/ou constantes cargas de fósforo despejadas nos corpos hídricos podem causar problemas ambientais severos. Com o aporte abundante desse nutriente, intensifica-se a produção indesejada de matéria orgânica em um processo conhecido como eutrofização. Esse fenômeno causa inúmeras consequências indesejadas, sendo a mais crítica a redução do oxigênio dissolvido, colocando em risco a qualidade do ambiente aquático. Os sistemas de tratamento de esgoto convencionais são ineficientes para evitar a eutrofização, tendo em vista a incapacidade de remover quantidades significativas de fosfatos, despejando-o no meio ambiente mesmo após o tratamento.

Considerando a escassez das rochas fosfatadas e os problemas ambientais causados pelas constantes descargas de fósforo em ambientes aquáticos, faz-se necessária a recuperação desse nutriente. As águas residuárias municipais apresentam grande potencial para recuperação

do fósforo devido a sua abundância, mesmo que contenham concentrações relativamente baixas de fosfatos (mas o suficiente para causar danos ao meio ambiente).

A precipitação/cristalização em estruvita e hidroxiapatita pode ser considerada o processo mais estudado para recuperar o fósforo presente em águas residuárias. De acordo com a literatura, para garantir uma capacidade de precipitação aceitável e obter um produto final comercialmente aceito, a concentração mínima de fosfato requerida é de 0,100 g L^{-1}. Entretanto, a concentração desse nutriente nas águas residuárias municipais tende a ser menor, encontrando-se em uma faixa de 0,004 a 0,040 g L^{-1}. Assim sendo, faz-se conveniente a aplicação de uma etapa de pré-concentração ou, ainda, estudar tecnologias alternativas que permitam a recuperação do fósforo quando presente em baixas concentrações.

Dentro desse contexto, diferentes processos têm sido propostos para pré-concentrar e/ou recuperar esse nutriente. Dentre eles, destaca-se a eletrodiálise (ED), na qual os íons presentes nas águas residuárias são transportados através de membranas íon-seletivas sob a influência de um campo elétrico, permitindo a sua recuperação (concentração). A viabilidade na aplicação dessa tecnologia para recuperar (concentrar) fósforo de águas residuárias com concentrações de fosfato > 0,100 g L^{-1} tem sido reportada por inúmeros autores. Entretanto, há pouca informação disponível a respeito do emprego da ED para recuperar e/ou concentrar esse nutriente a partir de águas residuárias municipais com baixo teor de fosfato (< 0,100 g L^{-1}).

Sendo assim, o presente trabalho visa avaliar a viabilidade de um sistema de eletrodiálise no tratamento de uma solução contendo baixo teor de fosfato buscando a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais. O estudo foi conduzido em 4 etapas empregando uma célula de eletrodiálise de bancada com cinco compartimentos. Na primeira etapa, utilizou-se uma solução com condutividade e pH similares a uma água residuária municipal previamente tratada por processo biológico a fim de obter informações a respeito do transporte iônico em um sistema de eletrodiálise. A segunda etapa visou a determinação das condições de operação do arranjo experimental de eletrodiálise para remover e recuperar (concentrar) o fósforo a partir de uma solução com condutividade, pH e concentração de fosfato similares à água residuária municipal. Na terceira etapa, analisou-se a recuperação (concentração) do fósforo empregando as condições de operação previamente determinadas. A última etapa focou na separação de fosfato e sulfato empregando condições de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego de um sistema de eletrodiálise no tratamento de uma solução com baixo teor de fosfato visando a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar o transporte do fosfato em um sistema de eletrodiálise;
- Determinar as condições de operação de um arranjo experimental de eletrodiálise para remover e recuperar (concentrar) fósforo a partir de águas residuárias municipais;
- Analisar a recuperação (concentração) de fósforo empregando as condições de operação previamente estabelecidas;
- Avaliar a separação de sulfato e fosfato utilizando condições de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A importância do Fósforo

O fósforo é inerente à presença e manutenção da vida. Este elemento ocorre universalmente como fosfato [1], sendo um dos constituintes dos nucleotídeos, formados ainda por um monossacarídeo de 5 carbonos (pentose) e uma base nitrogenada, conforme demonstrado na Figura 1. Esses fosfatos, em conjunto com os açúcares, são responsáveis pela união consecutiva de nucleotídeos a partir de ligações do tipo fosfodiéster, formando assim as fitas dos ácidos nucléicos (DNA e RNA).

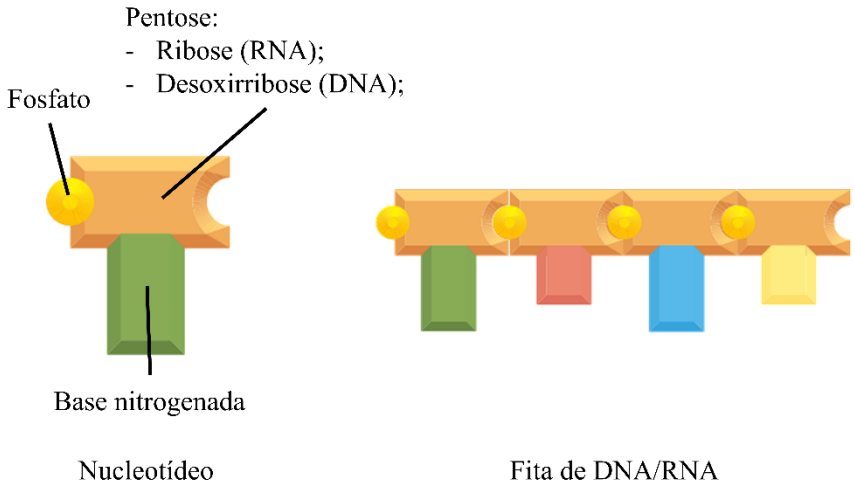

Figura 1. Blocos de construção do DNA e RNA. Adaptado de Albertis, Johnson e Lewis [2].

O fósforo também desempenha papel fundamental a nível celular. É o principal elemento da adenosina trifosfato (ATP) [3,4], responsável pelo armazenamento temporário de energia através da ligação reversível de radicais solúveis livres de fosfato inorgânico à adenosina difosfato (ADP). O P também está presente na região polar das moléculas de fosfolipídios, os quais são os principais constituintes das membranas celulares que atuam como principal barreira na passagem de moléculas polares e íons [5].

Além disso, o P é fundamental para todos os vertebrados e plantas. Estima-se que o corpo humano contenha em média 650 gramas de fósforo dispostos em sua maioria nos dentes

e ossos, os quais são formados por aproximadamente 20 % de fosfato de cálcio, $Ca(H_2PO_4)_2$, garantindo a manutenção e a rigidez do corpo humano [3]. A deficiência desse elemento nos humanos pode acarretar em fragilidade muscular e óssea, fadiga e baixa resistência a exercícios físicos. Com relação às plantas, autores [6–9] apontam que o crescimento e reprodução, bem como a produção em larga escala em ecossistemas, são frequentemente limitadas pela ausência de fósforo. Esse nutriente não possui substituto químico ou tecnológico e sua disponibilidade à natureza se faz essencialmente por ações do intemperismo em um vagaroso ciclo biogeoquímico.

3.1.1. O ciclo global do fósforo

O ciclo global do fósforo na natureza pode ser observado na Figura 2. As grandes fontes de P são as rochas e outros depósitos minerais contendo fosfatos, especialmente a apatita [$Ca_5(PO_4)_3OH$], formados durante eras geológicas [10]. Lentamente, há a formação dos solos através do intemperismo, fornecendo o P aos ecossistemas e sendo gradualmente lixiviado para os rios e oceanos devido ao escoamento superficial. Majoritariamente, o ciclo global desse nutriente só é completado quando o fósforo sedimentado no oceano é convertido em novas rochas através de fenômenos geológicos, processo que ocorre em escalas de tempo de centenas de milhares de anos [1]. A partir da forma orgânica, o fósforo pode ser eficientemente reciclado em intervalos de tempo menores, que variam de uma semana a um ano em ecossistemas aquáticos e terrestres, respectivamente, porém a quantidade de P disponível é relativamente baixa, menor de 10 % [11].

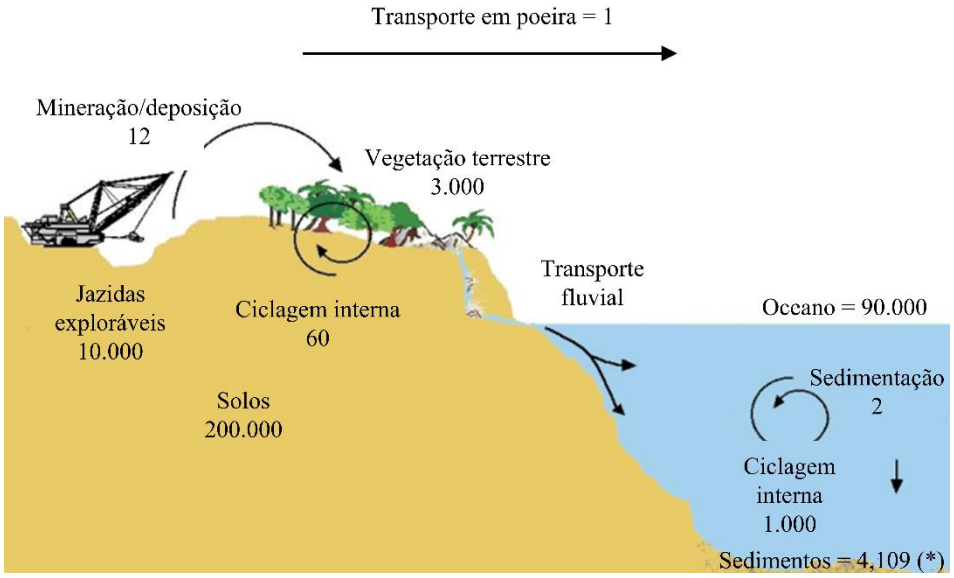

Figura 2. Ciclo global do fósforo, principais estoques e fluxos (em 10^{12} g de P) (* 10^{21} g de P). Fonte: Adaptado de Aduan e colaboradores [10].

Com relação ao transporte atmosférico, o ciclo global desse elemento possui um comportamento único. O fluxo de P através da poeira e substâncias voláteis na atmosfera é irrelevante em termos globais, não contribuindo de maneira significativa na ressuspensão do P dos oceanos e áreas inferiores para o continente e áreas mais altas [12]. Desta forma, observa-se que em pequenas escalas de tempo o fluxo global de fósforo acontece essencialmente em apenas um sentido: do continente para o oceano.

3.1.2. Consumo global e demanda de fósforo

O fósforo, em suas variadas formas, é utilizado pela sociedade em detergentes, na composição de ligas metálicas, em cremes e géis dentais, dentre outros [13]. Entretanto, é na produção de alimentos que esse nutriente tem maior destaque [14]. Durante séculos, para aumentar a fertilidade do solo e garantir a reposição de nutrientes, as civilizações utilizavam diferentes tipos de insumos, como húmus, esterco e restos de animais e até excrementos humanos, caracterizando-se como uma produção de alimentos de baixo impacto, amplamente sustentável, durante muitos anos [3,15].

A partir da Revolução Industrial (1760 – 1840), a migração da população do campo para a cidade modificou os padrões sanitários. A ocorrência de doenças como a cólera devido,

principalmente, ao acúmulo de excrementos humanos nessas áreas, desencadeou na proibição da reutilização direta desse insumo, motivando a construção de redes de coleta e tratamento de esgotos [16]. A reposição de nutrientes do solo por meio da adição de dejetos foi interrompida, e os esgotos passaram a ser tratados e despejados em corpos hídricos. Inúmeros autores apontam que esse fato alterou significativamente o ciclo global do fósforo, acarretando em uma "abertura" desse ciclo [3,16,17]. No mesmo período histórico, observou-se aumento na demanda por alimentos em decorrência do crescimento populacional. Devido à ausência de fontes orgânicas de fósforo, iniciou-se a produção de fertilizantes inorgânicos a partir de rochas fosfatadas, visto na época como uma fonte ilimitada de fósforo [18].

Frente à essas ações antrópicas, o ciclo biogeoquímico do fósforo tem sido constantemente alterado. A disponibilidade do fósforo no solo se deu por ação antrópica em detrimento do intemperismo natural, bem como a carga de nutrientes em corpos hídricos foi intensificada. Frente a essas práticas que perduram por muitos anos, dois problemas são constantemente discutidos: o esgotamento dos recursos minerais, assunto mais recente, e a eutrofização dos corpos hídricos.

3.1.2.1. Esgotamento de rochas fosfatadas

A agricultura moderna depende da utilização de fertilizantes inorgânicos e/ou sintéticos para garantir uma boa produtividade de alimentos. Estima-se que a produção desses fertilizantes corresponde a aproximadamente 90 % da demanda global de rochas fosfatadas, um recurso limitado e não renovável e amplamente explorado [7,14,18,19]. Atualmente, as reservas contendo fósforo com alta pureza estão esgotando, além de se concentrarem em poucos países.

Os primeiros campos de mineração de rochas fosfatadas foram observados no sudeste dos Estados Unidos no ano de 1867 [20]. Apesar da utilização de rochas fosfatadas em períodos anteriores, foi a partir do término da Segunda Guerra Mundial, no ano de 1940, que a produção global dessa matéria-prima aumentou drasticamente em decorrência da popularização de fertilizantes comerciais contendo fosfato [21], como pode ser observado na Figura 3 plotada a partir de dados reportados por Buckingham e Jasinski [22]. De acordo com Walan e colaboradores [23], estimava-se que a produção dessa matéria-prima para produção de fertilizantes havia atingido um pico máximo no início da década de 90, tendo em vista a redução

da sua exploração e demanda logo após a queda da União Soviética, em 1991. Esses índices voltaram a crescer nos anos mais recentes, provavelmente em decorrência do aumento na população global e de seus elevados índices de consumo, bem como o desenvolvimento de culturas com foco na produção de biocombustíveis [24].

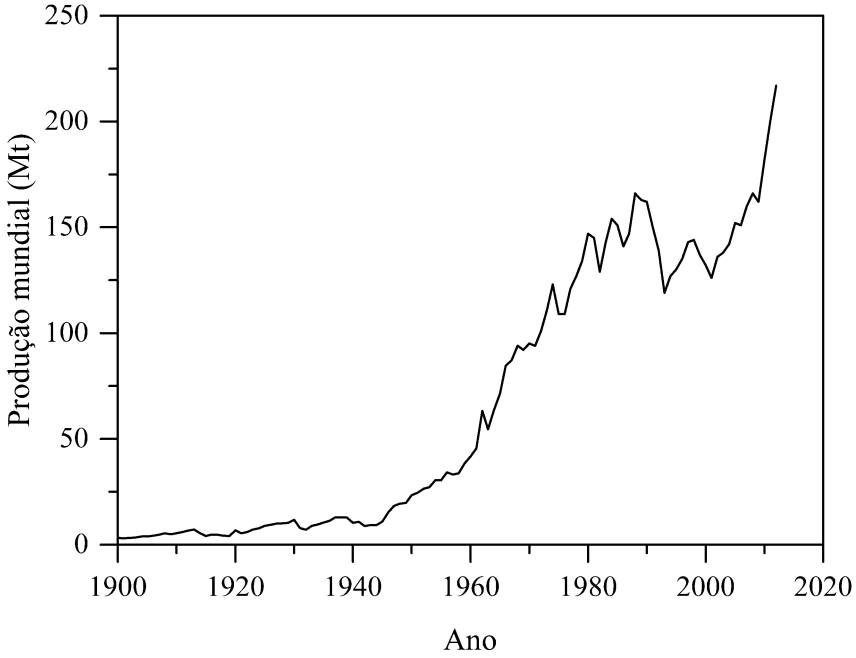

Figura 3. Produção mundial de rochas fosfatadas (em Mt) em função do tempo. Gráfico plotado a partir de dados obtidos por Buckingham e Jasinski [22].

Entretanto, as reservas desse minério com elevada pureza não estão distribuídas uniformemente no globo terrestre, como pode ser observado na Figura 4. De acordo com dados da *U. S. Geological Survey* [25], estima-se que o Marrocos e a região do Saara Ocidental detenha aproximadamente 74 % das jazidas mundiais de rochas fosfáticas, acompanhado de longe pela China, com 4,5 %, e pela Argélia, com pouco mais de 3 %. Rússia e Estados Unidos figuram na lista com pouco menos de 2% dessas reservas, e o Brasil aparece com cerca de 0,5 %. Com relação à manufatura dessas rochas fosfatadas, a China é atualmente a maior potência, seguida por Estados Unidos e Marrocos [23], o qual deve assumir o controle da produção mundial em um futuro próximo, de acordo com a projeção realizada por Cooper e colaboradores [24], considerando o esgotamento das jazidas dos outros países.

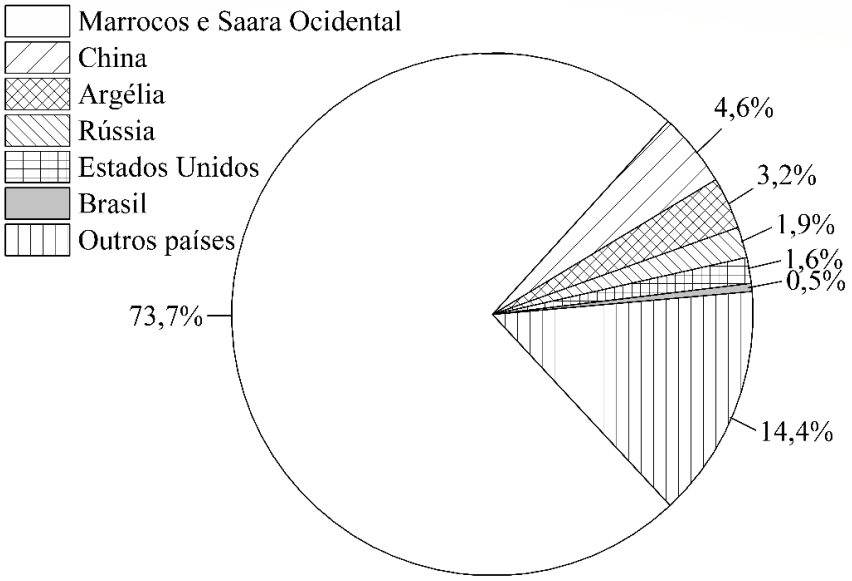

Figura 4. Distribuição percentual de reservas de rochas fosfatadas no globo terrestre. Gráfico plotado a partir de dados apresentados por *U. S. Geological Survey* [25].

Ainda, de acordo com esses dados, nenhum Estado-membro da União Europeia figura na lista de detentores de ordens significativas de jazidas de rochas fosfatadas. Essa dependência faz com que a União Europeia seja sensível a alterações geopolíticas que possam afetar no preço de fertilizantes, colocando em risco a sua produção de alimentos [26]. Tendo isso em vista, a partir do ano de 2014 a Comissão Europeia considera as rochas fosfatadas como uma das 20 matérias-primas críticas [27], apontando a necessidade de buscar fontes alternativas de fósforo, bem como desenvolver tecnologias viáveis para recuperação desse nutriente a partir de recursos renováveis [28,29].

3.1.2.2. O fenômeno da eutrofização

A produção de efluentes em larga escala é uma consequência inevitável das sociedades contemporâneas. O crescimento não planejado de atividades industriais, o tratamento insuficiente – ou ainda inexistente – de efluentes domésticos, bem como o manejo inadequado de fertilizantes a base de fósforo têm disponibilizado altas concentrações de nutrientes em corpos hídricos, afetando diretamente o ciclo biogeoquímico natural do fósforo [17,30].

Corpos hídricos naturais possuem baixos níveis de nutrientes dissolvidos, limitando o crescimento dos organismos que ali habitam. Entretanto, quando há um aporte excessivo de nutrientes, em especial o fósforo, intensifica-se a produção indesejada de biomassa em um processo conhecido como eutrofização, colocando em risco a qualidade do ambiente aquático [3,19,31,32]. De acordo com Mota e Von Sperling [33], esse fenômeno causa inúmeros efeitos indesejados, tais como: problemas estéticos e recreacionais, maiores dificuldades e elevação dos custos de tratamento da água, problemas no abastecimento e redução da navegabilidade e capacidade de transporte. A Figura 5 apresenta uma imagem do lago artificial da Represa Mãe d'Água, situado no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no município de Porto Alegre – RS. Esse lago é corriqueiramente receptor de esgotos domésticos advindos do bairro Jardim Universitário, em Viamão – RS, e pode ser observado, além do acúmulo de resíduos sólidos, o crescimento de macrófitas em sua superfície [34]

Figura 5. Imagem do lago artificial da Represa Mãe d'Água, situado no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no município de Porto Alegre – RS. Fonte: Cardoso [34].

Outro efeito reportado, e extremamente crítico, é a eventual redução do oxigênio dissolvido no corpo d'água. Com o aumento da disponibilidade de nutrientes, há um aumento significativo no número de algas e cianobactérias na superfície do corpo hídrico, as quais impedem a troca de gases com a atmosfera e também impedem a penetração da luz solar, dificultando a liberação de O_2 através da fotossíntese realizada pelas plantas enraizadas [33]. O

consumo do pouco O_2 ainda disponível é realizado pelos organismos decompositores quando essas algas começam a morrer, resultando em condições anaeróbias no corpo d'água, degradando-o [35,36].

Conforme Smith e colaboradores [30], a eutrofização é o problema mais difundido no que se refere à qualidade da água. As estratégias de controle comumente empregadas englobam medidas preventivas e corretivas. As primeiras devem ser preferencialmente empregadas e estão relacionadas ao tratamento de esgoto e à drenagem pluvial, enquanto que as segundas se referem à aplicação de processos mecânicos, químicos e/ou biológicos em um corpo hídrico já comprometido [33].

É fato que as atividades antrópicas alteraram significativamente o ciclo biogeoquímico do fósforo. Sendo assim, considerando a escassez das fontes de fósforo para produção de fertilizantes e os problemas ambientais causados pela descarga excessiva de efluentes contendo concentrações significativas desse nutriente em corpos hídricos, faz-se necessária a recuperação do fósforo. Neste viés, as águas residuárias municipais podem ser consideradas como uma fonte de fósforo alternativa e emergente, a fim de reduzir a dependência de um recurso não-renovável, reduzir a poluição da água e aumentar a segurança da demanda de alimentos para a sociedade [16].

3.2. Recuperação de fósforo de águas residuárias municipais

As águas residuárias municipais possuem um grande potencial devido à sua abundância em volume, ainda que contenham concentrações relativamente baixas de fosfato [8]. A valorização desse efluente como fonte de fósforo não é apenas uma questão de minimizar os danos ambientais, como também uma questão econômica, podendo suplementar as fontes cada vez mais escassas desse nutriente.

Normalmente, o objetivo do tratamento de águas residuárias municipais é atender os padrões de lançamento em corpo hídrico previstos em legislação. De acordo com Von Sperling [37], esses sistemas convencionais de tratamento de efluentes sanitários podem ser divididos em 4 etapas: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário. O tratamento preliminar tem como foco a remoção dos sólidos grosseiros através de mecanismos físicos como o gradeamento, peneiramento e caixa de areia. No tratamento

primário predominam os mecanismos físico-químicos, como decantação, sedimentação, coagulação, floculação, flotação e filtração, visando remover os sólidos suspensos e/ou sedimentáveis bem como parte da matéria orgânica [38]. O tratamento secundário, por sua vez, objetiva principalmente remover a matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes como nitrogênio e fósforo, através de processos predominantemente biológicos. Por último, e raramente utilizado no Brasil, o tratamento terciário tem como propósito a remoção de poluentes específicos ou o polimento do produto final empregando técnicas variadas.

Conforme mencionado anteriormente, a remoção de nutrientes é realizada na etapa de tratamento secundário. Em um sistema de tratamento convencional, os sistemas de lodo ativado são as tecnologias mais utilizadas, porém a remoção do fósforo, em especial, é altamente complexa e pouco efetiva [33]. Tendo em vista a ausência do fósforo como padrão de emissão tanto em esfera nacional (Resolução CONAMA 357/2005 [39], alterada pela Resolução 410/2009 [40] e 430/2011 [41]) quanto estadual (Resolução CONSEMA 355/2017 [42]), grandes cargas desse nutriente são despejadas no meio ambiente mesmo após o tratamento, tornando-se ineficiente no controle da eutrofização. Focar na simples remoção do fósforo, além de ser ineficiente, não resolve, a longo prazo, a possível carência desse nutriente nas sociedades modernas, necessitando-se promover a sua recuperação, a fim de suplementar a demanda e preservar as fontes minerais cada vez mais escassas [35,43].

Neste viés, de acordo com inúmeros autores [3,18,29], a recuperação de fósforo nas estações de tratamento de efluentes (ETE) é de suma importância. Nessas estações, o fósforo pode ser recuperado da fase líquida e da fase sólida, a qual compreende o lodo e as cinzas provenientes do processo de incineração desse lodo [4,7], sendo a última prática não recorrente no Brasil. De acordo com Ye e colaboradores [9], a recuperação do fósforo da fase sólida é mais complicada em relação a fase líquida, tendo em vista a geração de subprodutos e a complexa composição do lodo e das suas cinzas pós-incineração, necessitando processos subsequentes para reduzir os riscos ambientais. Sendo assim, os autores consideram a recuperação do fósforo a partir da fase líquida mais simples e economicamente viável, com possibilidade de aplicação em pequena ou grande escala em basicamente toda estação de tratamento de efluentes [7]. Uma das técnicas mais estudadas e promissoras na recuperação desse nutriente é a precipitação/cristalização química em estruvita e hidroxiapatita.

3.2.1. Precipitação/cristalização química

A precipitação/cristalização química é amplamente reconhecida como uma técnica viável para a remoção e recuperação de fósforo de águas residuárias municipais [7,9,18,31,44]. Essa técnica é essencialmente um processo físico-químico [45] e consiste na escolha de um produto químico adequado como precipitante, o qual pode ser adicionado antes, depois ou durante a etapa secundária de tratamento (tratamento biológico) [9]. Cálcio e magnésio são comumente utilizados como precipitantes, os quais reagem com o fosfato presente nas águas residuárias municipais, formando hidroxiapatita [$Ca_5(OH)(PO_4)_3$] e estruvita [$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$], respectivamente, como pode ser observado nas Equações 1 e 2 [7,9,46]. Tanto a hidroxiapatita quanto a estruvita têm sido identificadas como fertilizantes comercialmente aceitos [47]: a primeira com aplicação direta em solo e a segunda reciclada para produção de fertilizantes químicos [9].

$$5Ca^{+} + 3PO_4^{3-} + OH^{-} \rightarrow Ca_5(OH)(PO_4)_3 \quad (1)$$

$$Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^{+} + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \quad (2)$$

Entretanto, a aplicação dessa tecnologia é limitada pela concentração de fósforo presente nas águas residuárias municipais. De acordo com Xie e colaboradores [48], para obter uma boa capacidade de precipitação e, assim, garantir uma boa eficiência, a concentração mínima de fosfato requerida para iniciar o processo é de 0,100 g L^{-1}. A concentração de fosfatos em águas residuárias municipais tende a ser menor que esse valor, variando em uma faixa de 0,004 a 0,040 g L^{-1} [49,50], necessitando uma etapa de pré-concentração.

3.2.2. Técnicas alternativas

Alternativamente, diferentes técnicas têm sido propostas para recuperar, e também pré-concentrar, o fósforo presente nas águas residuárias municipais. Dentre esses processos, são citados em literatura a adsorção [51–54], resinas de troca iônica [55–57], processos biológicos [58–60] e processos de separação por membranas, como a nanofiltração (NF) [61–63], osmose

reversa (OR) [64–66] e a eletrodiálise (ED) [8,67–69]. Esses processos, em especial a eletrodiálise, são sugeridos como possibilidades promissoras na concentração e recuperação de nutrientes de águas residuárias municipais.

3.3. Eletrodiálise

A eletrodiálise é uma técnica de separação por membranas que utiliza campo elétrico como força motriz. As espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas íon-seletivas sob influência de um campo elétrico entre dois eletrodos. As espécies catiônicas se movem em direção ao cátodo passando através da membrana catiônica, a qual permite a passagem somente de espécies com carga positiva e rejeita as espécies com carga negativa. Por sua vez, as espécies negativas são atraídas pelo ânodo, passando através da membrana aniônica, cuja seletividade permite a passagem apenas de íons com carga negativa, rejeitando as espécies carregadas positivamente. A partir desse princípio é possível obter uma solução diluída e outra solução concentrada em espécies iônicas [70] com pouca ou nenhuma utilização de reagentes químicos [71].

Apesar da recente aplicação industrial em larga escala, o princípio da eletrodiálise é conhecido há mais de 100 anos. Os primeiros experimentos com membranas de troca iônica foram descritos em 1890 por Ostwald, o qual relevou a existência de um "potencial de membrana" na camada limite entre uma membrana semipermeável e a solução como consequência da diferença de concentração [72,73]. Anos mais tarde, em 1911, Donnan confirmou essa observação e desenvolveu um modelo matemático para descrever a concentração de equilíbrio, conhecido como "princípio da exclusão de Donnan" [74]. O primeiro estudo a respeito da eletrodiálise publicado em uma revista científica é datado de alguns anos antes, 1903, por Morse e Pierce. Os autores introduziram eletrodos entre duas soluções separadas por uma membrana – longe da ideal, contendo poucos sítios ativos porém não totalmente inerte [75] – e descobriram que a aplicação de um potencial elétrico promove uma remoção mais rápida dos eletrólitos da solução de alimentação [76]. O avanço dos conhecimentos a respeito da química dos polímeros durante e após a Segunda Guerra Mundial permitiu o desenvolvimento de membranas íon-seletivas com melhores propriedades, como baixa resistência elétrica [73]. Com isso, a eletrodiálise rapidamente se destacou como um

processo de interesse industrial, e em 1950 se comercializou o primeiro equipamento baseado nos princípios da ED para dessalinizar águas salobras [74].

Atualmente, a eletrodiálise é uma tecnologia bem estabelecida com inúmeros sistemas operando em todo o mundo. Além da dessalinização de água salobra e água do mar, essa técnica tem sido estudada para tratar efluentes de refinarias de petróleo [77], de curtumes [78], drenagem ácida de minas [79], para recuperação de metais e tratamento dos efluentes de processos galvânicos em geral [70,80–84] e como tratamento terciário em estações de tratamento de efluentes domésticos [38]. Frente a preocupação com a escassez de fósforo, recentes estudos têm apontado a capacidade da eletrodiálise em concentrar e recuperar esse nutriente [8,48,49,85].

3.3.1. Montagem de uma célula de eletrodiálise

Uma célula de eletrodiálise convencional, comumente chamada de *stack*, é composta por um par de eletrodos, membranas íon-seletivas e espaçadores [86]. Em um sistema tipo filtro prensa, as membranas são dispostas alternadamente entre os dois eletrodos, um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo), posicionados nas extremidades da célula. Essas membranas são separadas por espaçadores, os quais formam compartimentos na célula e permitem a circulação das soluções. Quando um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos, os cátions e os ânions presentes em uma solução migram, respectivamente, em direção ao cátodo e ao ânodo da célula. Considerando a seletividade iônica das membranas, os cátions são capazes de permearem a membrana catiônica, porém são retidos pela membrana aniônica. De maneira análoga, os ânions passam apenas através da membrana aniônica, sendo retidos pela membrana catiônica. Assim sendo, obtêm-se diferentes soluções nos compartimentos da célula: uma solução mais concentrada em ânions, uma solução mais concentrada em cátions e outra solução mais diluída em comparação à solução inicial [70]. Na Figura 6 é representada esquematicamente uma célula convencional de eletrodiálise de 5 compartimentos, com membranas íon-seletivas catiônicas (MC) e aniônicas (MA) dispostas alternadamente (+||MC||MA||MC||MA||-).

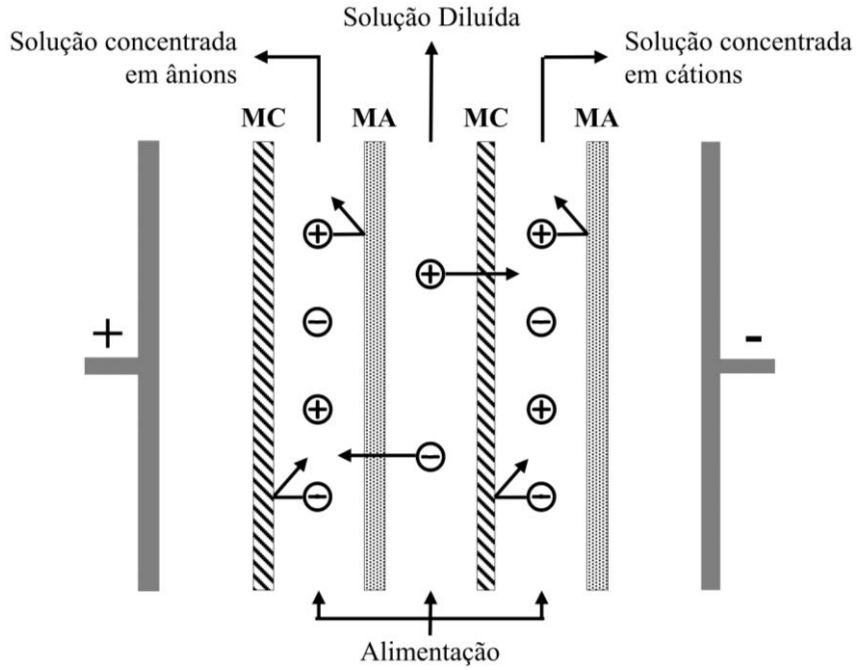

Figura 6. Esquema de uma célula de eletrodiálise convencional com 5 compartimentos e 2 pares de membranas. MA e MC correspondem, respectivamente, à membrana aniônica e membrana catiônica.

As células de eletrodiálise podem conter inúmeros pares de membranas entre os dois eletrodos [14]. Essa configuração foi sugerida pela primeira vez em 1940 por Meyer e Strauss [76] permitindo a desmineralização e/ou a concentração de soluções em inúmeros compartimentos com apenas um par de eletrodos. Teoricamente, de acordo com Marder [72], a inserção de *n* pares de membrana irá aumentar *n* vezes o rendimento do processo, ou seja, aumenta-se a vazão mássica com o aumento da área útil de membranas. Entretanto, as membranas íon-seletivas exercem resistência ao sistema de eletrodiálise e, assim sendo, há a limitação quanto ao número de pares de membranas a serem utilizadas tendo em vista o aumento da resistência elétrica total entre os dois eletrodos. Convencionalmente, a resistência elétrica total do *stack* é mantida em valores economicamente viáveis em termos de consumo de energia.

3.3.1.1. Membranas íon-seletivas

As membranas íon-seletivas podem ser consideradas resinas de troca iônica prensadas em filmes [74]. De acordo com Marder [87], essas membranas consistem em polímeros com

ligações cruzadas com tamanhos de poro de nível molecular, sendo essencialmente impermeáveis à água mesmo sob pressão. No interior desses poros, a presença de grupos funcionais quimicamente ligados à essa matriz polimérica confere carga às paredes internas, o que faz com que as membranas, através de interação eletrostática, permitam o fluxo de íons contidos na solução. Dependendo da carga do grupo funcional ligado à membrana, esta pode ser seletiva a cátions (catiônicas) ou seletiva a ânions (aniônica).

A membrana catiônica apresenta grupos funcionais carregados negativamente em sua estrutura, tais como SO_3^-, COO^-, PO_3^{2-}, HPO_2^-, AsO_3^{2-} e SeO_3^- [88]. Esses ânions fixos estão em equilíbrio elétrico com os cátions móveis nos interstícios da matriz polimérica da membrana, permitindo permeação desses contra-íons. Por outro lado, os ânions presentes na solução, chamados de co-íons, são excluídos da matriz polimérica por apresentarem mesma carga que os grupos funcionais fixos. Sendo assim, essa membrana permite a passagem apenas de cátions. A membrana aniônica, por sua vez, possui grupos funcionais carregados positivamente, como NH_3^+, RNH_2^+ R_2NH^+, R_3N^+, R_3P^+ e R_2S^+ [89]. Em contraste com a membrana catiônica, a membrana aniônica permite a passagem apenas de ânions móveis presentes na solução, retendo os íons carregados positivamente. Esse princípio é conhecido como "exclusão de Donnan", em homenagem ao seu estudo pioneiro [76]. A Figura 7 apresenta esquematicamente a estrutura das membranas íon-seletivas catiônica e aniônica, nas quais os grupos iônicos fixos estão em equilíbrio elétrico com os íons livres.

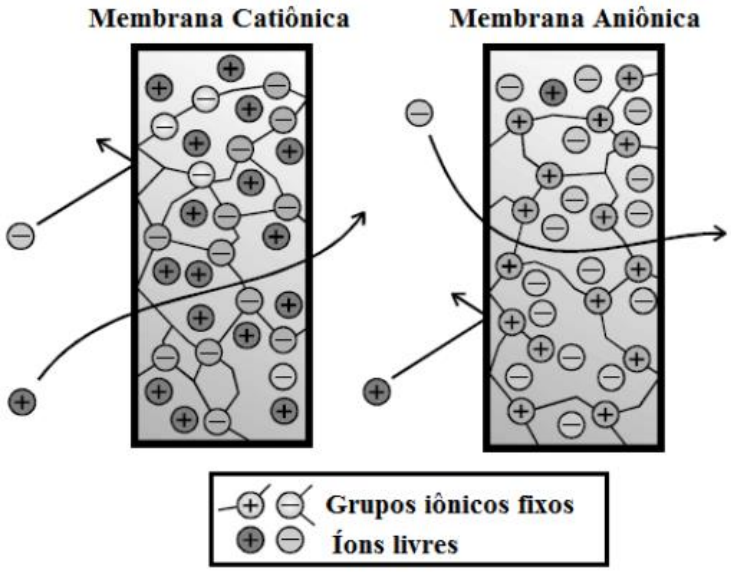

Figura 7. Representação esquemática da estrutura das membranas íon-seletivas catiônica e aniônica. Fonte: Buzzi [88].

As membranas íon-seletivas podem ainda ser divididas em homogêneas e heterogêneas. Nas membranas homogêneas os grupos funcionais estão uniformemente distribuídos ao longo da matriz da membrana, enquanto que nas membranas heterogêneas esses grupos de troca iônica estão distribuídos ao longo de uma matriz inerte [73]. Em geral, ambos tipos de membrana recebem um reforço de material inerte como teflon ou nylon, em forma de rede ou tela, em sua fabricação, conferindo maior estabilidade dimensional e resistência mecânica à membrana [88].

As propriedades das membranas dependem da matriz polimérica e do tipo e concentração das cargas fixas. Normalmente, deseja-se que a membrana apresente: (I) alta permesseletividade, que é a capacidade de ser ao mesmo tempo permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons; (II) baixa resistência elétrica, tendo em vista que a resistência total do sistema deve ser dada principalmente pela diluição da solução do compartimento central; (III) boa estabilidade mecânica e dimensional, a fim de resistirem aos gradientes de pressão decorrentes do bombeamento das soluções e; (IV) alta estabilidade química, que é a capacidade das membranas serem suficientemente inertes, sem sofrer alterações químicas que levem à perda das demais propriedades [76]. O controle dessas propriedades é feito dosando o grau de ligações cruzadas e a concentração das cartas fixas.

As membranas podem ainda apresentar propriedades especiais para atenderem aplicações particulares, como as membranas monosseletivas (MMS) e bipolares (MBP). As membranas monosseletivas, tanto aniônicas quanto catiônicas, são capazes de serem seletivas apenas a íons monovalentes, retendo íons de valência superiores. Já as membranas bipolares, que em suma contém em uma de suas faces uma membrana aniônica e na outra uma membrana catiônica, possibilita a dissociação da água para produção de ácidos e bases a partir de sais [72].

3.3.1.2. Espaçadores

Os espaçadores têm como finalidade conduzir o fluxo das soluções dentro da célula de eletrodiálise. Esses espaçadores são confeccionados, essencialmente, em material inerte – como polipropileno ou polietileno de baixa densidade – e são posicionados entre as membranas íon-seletivas a fim de criar caminhos de fluxo independente de soluções concentradas e diluídas.

3.3.1.3. Eletrodos e suas reações

Os eletrodos das extremidades da célula são responsáveis por conduzir corrente elétrica à célula de ED. Esses eletrodos são usualmente produzidos com material inerte, principalmente devido à natureza oxidativa do ânodo, e devem ser física e quimicamente resistentes a variações de composição, pH e temperatura [74]. As reações que geralmente ocorrem nos compartimentos dos eletrodos de um sistema de eletrodiálise envolvem a formação de H_2 (Equação 3 e 4) no cátodo e O_2 (Equação 5 e 6) no ânodo [76]. Se o meio contiver íons cloreto dissolvidos, pode ocorrer a reação de formação de Cl_2, como pode ser observado na Equação 7 [72].

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2;\ pH < 7 \quad (3)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-;\ pH > 7 \quad (4)$$

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-;\ pH < 7 \quad (5)$$

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-;\ pH > 7 \quad (6)$$

$$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^- \quad (7)$$

As soluções utilizadas nos compartimentos dos eletrodos devem apresentar boa condutividade elétrica e não formar nenhum produto de reação nocivo [86]. Tendo isso em vista, emprega-se normalmente soluções de Na_2SO_4, NaOH e H_2SO_4. A fim de evitar os efeitos das reações que podem ocorrer no cátodo e no ânodo sobre o desempenho do processo, essas soluções são comumente circuladas independentemente e o contato com as soluções de trabalho deve ser evitado [74]. Ainda, para amenizar a acidificação e a alcalinização, pode-se circular em regime fechado a mesma solução em ambos os compartimentos dos eletrodos [72].

3.3.2. Parâmetros de controle e avaliação

Apesar da eletrodiálise ser um método de separação eficiente, alguns fenômenos indesejados podem ser observados, como o *fouling*, *poisoning*, *scaling* e a polarização por

concentração. O *fouling* é geralmente causado pela adsorção ou deposição de macromoléculas orgânicas ou bactérias (*biofouling*) em uma solução sobre a superfície da membrana, sendo a aniônica mais suscetível devido às interações eletrostáticas entre essa membrana e a solução [90]. O *poisoning*, em tradução livre "envenenamento da membrana", pode ser decorrente da intensa fixação, de íons multivalentes ou com raio iônico elevado, aos grupos funcionais da membrana [81,91,92]. O *scaling*, por sua vez, pode ser definido como a formação de precipitados cristalinos de sais inorgânicos normalmente na superfície da membrana catiônica [74]. A ocorrência do *scaling* pode ser intensificada devido à polarização por concentração [93], fenômeno explicado separadamente no item 3.3.2.1 devido a sua importância e complexidade. Esses efeitos podem causar a deterioração das membranas, declínio no fluxo de transporte dos íons e, consequentemente, um aumento na resistência de toda célula, elevando o consumo de energia [94]. Portanto, para garantir um bom funcionamento da eletrodiálise, é fundamental monitorar alguns parâmetros.

O potencial da célula e das membranas, a condutividade elétrica, a concentração e o pH das soluções utilizadas, bem como a densidade de corrente, são parâmetros básicos de controle da ED. Ainda, para garantir condições favoráveis de operação e avaliar a viabilidade técnica do uso dessa tecnologia, sugere-se a avaliação de parâmetros como taxa de desmineralização [95], extração percentual [84], fator de concentração [96] e fluxo iônico [67].

3.3.2.1. Polarização por concentração e densidade de corrente limite

É desejável operar um sistema de eletrodiálise com a máxima densidade de corrente possível, maximizando o transporte de íons por unidade de área de membrana [74]. Entretanto, de acordo com Baker e colaboradores [73], a performance de um sistema de ED é praticamente limitada pela ocorrência da polarização por concentração. Quando o transporte das espécies iônicas através da membrana é muito superior ao transporte dessas espécies do seio da solução para a interface da membrana, gradientes de concentração são observados em regiões adjacentes à membrana, denominadas de camada limite de difusão [74,79,97]. A formação desses gradientes de concentração é devido ao transporte de apenas uma das espécies iônicas através da membrana, o que pode ser observado na Figura 8. No compartimento diluído, a concentração (C_0) dessas espécies diminui ao longo da interface entre a membrana e a solução (ξ) com relação àquela do seio da solução, enquanto que aumenta no compartimento concentrado [73,98].

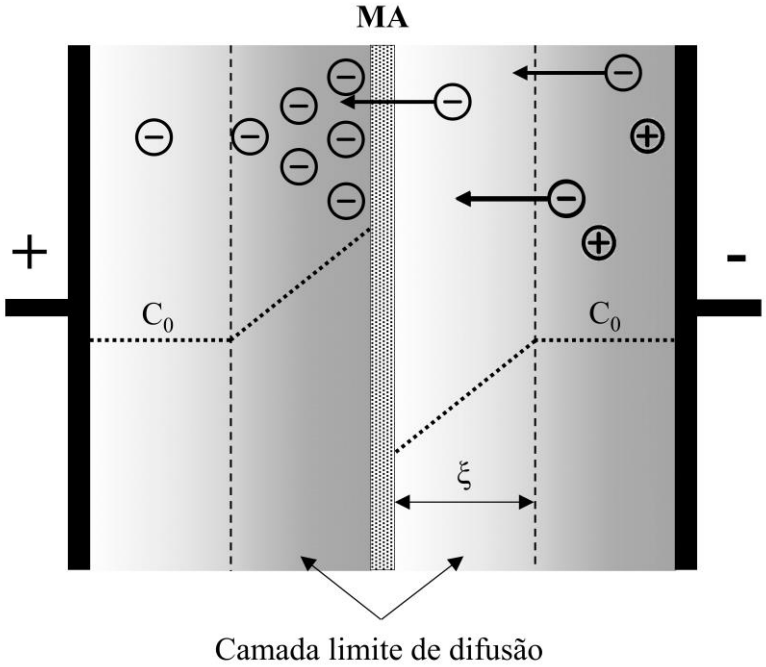

Figura 8. Representação esquemática da polarização por concentração. Adaptado de Bernardes, Zoppas-Ferreira e Rodrigues [74].

Conforme a densidade de corrente aplicada, a concentração dessas espécies na interface membrana/solução diluída pode atingir valores que tendem a zero. A esse valor de densidade de corrente dá-se o nome de densidade de corrente limite (i_{lim}), a qual é definida pela Equação 8 [74,99]:

$$i_{lim} = \frac{C_0 D z_j F}{\xi(t_j^m - t_j^s)} \quad (8)$$

onde C_0 é a concentração iônica no seio da solução, D é o coeficiente de difusão do sal na solução, z_j é a carga do contra-íon, F é a constante de Faraday (96500 C), ξ é a espessura da camada limite de difusão e t_j^m e t_j^s são os números de transporte do contra-íon na membrana e na solução, respectivamente.

Experimentalmente, a i_{lim} é determinada a partir de curvas corrente-potencial. Essas curvas são obtidas relacionando a densidade de corrente aplicada, i, com o potencial das membranas, U_m [98]. Tipicamente, essas curvas apresentam 3 regiões distintas, conforme mostrado na Figura 9, permitindo identificar a polarização por concentração e, assim, determinar o valor da densidade de corrente limite.

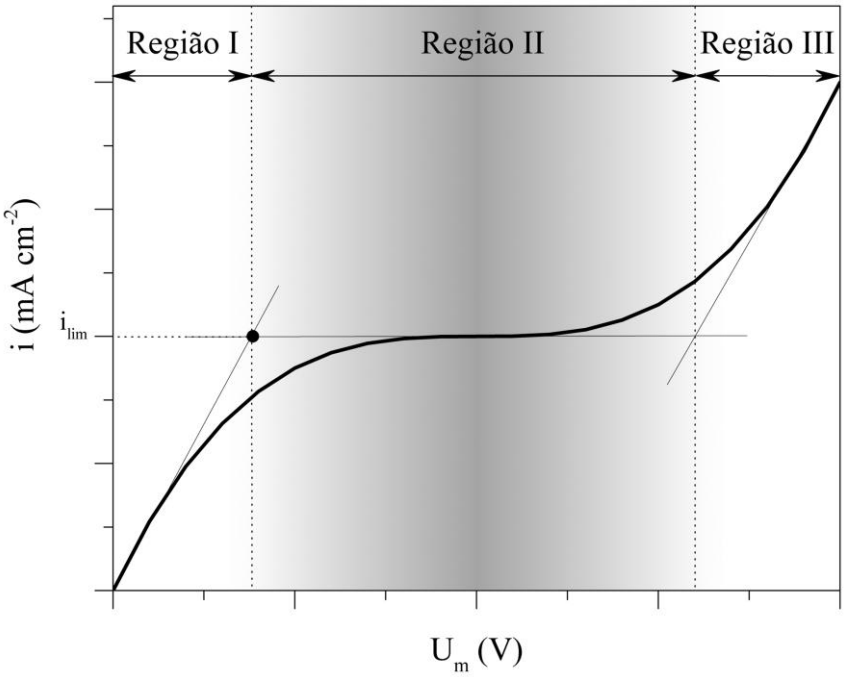

Figura 9. Curva corrente-potencial típica para uma membrana íon-seletiva. Adaptado de Bernardes, Rodrigues e Zoppas-Ferreira [74].

A primeira região (I) apresenta um comportamento quase-ôhmico. Nela, observa-se uma dependência linear entre a densidade de corrente e o potencial da membrana, indicando um estado de quase equilíbrio na interface membrana/solução [100]. A segunda região (II) é caracterizada pela presença de um platô, de onde o valor da densidade de corrente limite (i_{lim}) é derivado. Nessa região, pequenos incrementos de corrente reportam um aumento acentuado no potencial da célula em decorrência da polarização por concentração, em que a concentração das espécies iônicas ao longo da interface membrana/solução diluída atinge valores próximos a zero [98]. A terceira região (III), acima da i_{lim}, caracteriza-se por um novo aumento na densidade de corrente. Esse comportamento pode ser atribuído a fenômenos que acompanham a polarização por concentração, como a dissociação da água ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) na interface da membrana/solução diluída a partir do esgotamento dos íons nesta interface [101–103], e a eletro-convecção. A eletro-convecção é caracterizada pela presença de uma não neutralidade de cargas em uma região da camada limite de difusão, podendo causar a presença de vórtices eletro-convectivos [104,105]. Através da ação de um campo elétrico, esses vórtices (ou buracos) são capazes de desordenar a solução na região de polarização por concentração,

restaurando o transporte de espécies iônicas do seio da solução para a superfície da membrana através de uma destruição parcial da camada limite de difusão [106].

3.3.2.2. Taxa de desmineralização

A taxa de desmineralização (td) indica a quantidade total de íons removidos da solução e é obtida a partir de dados de condutividade utilizando a Equação 9.

$$\text{td}\ (\%) = \left(1 - \frac{\delta_{t,D}}{\delta_{i,D}}\right) \times 100 \qquad (9)$$

onde $\delta_{i,D}$ é a condutividade inicial do reservatório diluído e $\delta_{t,D}$ é a condutividade do reservatório diluído no tempo t, expressa em $\mu S\ cm^{-1}$.

3.3.2.3. Extração percentual

A extração percentual (ep) expressa a quantidade removida de um determinado íon da solução diluída, e é obtida a partir da Equação 10 utilizando dados de concentração iônica.

$$\text{ep}\ (\%) = \left(1 - \frac{C_{t,D}}{C_{i,D}}\right) \times 100 \qquad (10)$$

onde $C_{i,D}$ é a concentração inicial do íon no reservatório diluído ($g\ L^{-1}$) e $C_{t,D}$ é a concentração final do íon no reservatório diluído no tempo t ($g\ L^{-1}$).

3.3.2.4. Fator de concentração

O fator de concentração (fc) pode ser definido como a proporção de íons presentes no concentrado no tempo t em relação à concentração inicial, sendo obtido a partir da Equação 11 empregando dados de concentração iônica.

$$\text{fc (adimensional)} = \left(\frac{C_{t,C}}{C_{i,C}}\right) \qquad (11)$$

onde $C_{i,C}$ é a concentração inicial do íon no compartimento concentrado (g L^{-1}) e $C_{t,C}$ é a concentração do íon no compartimento concentrado no tempo t (g L^{-1}).

3.3.2.5. Fluxo iônico

O fluxo iônico, por sua vez, expressa a taxa em que um determinado íon é transportado através da área efetiva da membrana íon-seletiva. Esse parâmetro pode ser calculado pela Equação 12.

$$J\ (g\ m^{-2}h^{-1}) = \left(\frac{V\times(C_{t,D}-C_{i,D})}{N\times A\times t}\right) \quad (12)$$

onde V é o volume inicial do reservatório diluído (L), $C_{i,D}$ é a concentração inicial do íon no reservatório diluído (g L^{-1}), $C_{t,D}$ é a concentração final do íon no reservatório diluído no tempo t (g L^{-1}), N é o número de pares de membrana, A é a área efetiva da membrana (cm^2) e t é o tempo de ensaio (s).

3.3.3. Recuperação (concentração) de fósforo por eletrodiálise

Conforme discutido anteriormente (item 3.3.1, p. 31), a eletrodiálise possibilita a obtenção de duas soluções: uma mais diluída e outra mais concentrada que a original. Essa característica coloca a eletrodiálise como uma possibilidade promissora na recuperação (concentração) de nutrientes, em especial o fósforo, obtido somente através da mineração de recursos não renováveis. Esse fato tem despertado o interesse de diversos pesquisados na aplicação da ED para recuperar o fósforo a partir da fase sólida [68,107–110] ou da fase líquida de diversos efluentes previamente tratados.

Pronk e colaboradores [96] estudaram a eletrodiálise para recuperar nutrientes de excrementos humanos visando a produção de fertilizantes. Os experimentos foram realizados em uma célula de bancada convencional contendo 5 compartimentos (+||MC||MA||MC||MA||-) e 3 reservatórios. Foram empregadas membranas heterogêneas, com matriz polimérica de polietileno e reforçadas por fibras de polietersulfona (PES) com baixa tendência ao *fouling*, cada uma com uma área efetiva de 49 cm². No reservatório diluído, utilizaram uma solução que

continha, além de outros íons (nitrato, sódio, potássio, cloreto e sulfato), fosfato em uma concentração de 0,230 g L^{-1}. Nos outros reservatórios, soluções de NaCl em diferentes concentrações foram empregadas. Aplicando uma densidade de corrente de aproximadamente 22,5 mA cm^{-2}, foi possível recuperar os nutrientes presentes na urina, atingindo uma taxa de desmineralização de até 99 % e um fator de concentração de fosfato de até 2,7.

Wang e colaboradores [111] investigaram a aplicação da eletrodiálise como uma reformulação de um processo biológico de remoção de fósforo. Dois sistemas de eletrodiálise foram avaliados: um convencional com 6 pares de membranas íon-seletivas (+||MC||MA||MC||MA||MC...MA||-) e outro com 4 pares de membranas íon-seletivas e um par de membranas bipolares (+||MBP||MA||MC||MA...||MC||MBP||-). Todas as membranas possuíam uma área efetiva de 99 cm^2. Nos reservatórios concentrado e diluído foi utilizada uma solução sintética com concentração inicial de fosfato de 0,100 g L^{-1}. Com o sistema de ED utilizando as membranas íon-seletivas catiônica e aniônica, e aplicando uma densidade de corrente de 71,5 mA cm^{-2}, obtiveram uma taxa de recuperação de até 95,8 %, reportando um fator de concentração de fosfato de 4,2. A partir do sistema com as membranas bipolares, o fosfato foi recuperado na forma de ácido fosfórico (H_3PO_4), resultando em um fator de concentração de 16 ao ser aplicada uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2}.

Zhang e colaboradores [85] empregaram membranas monosseletivas, em um processo chamado pelos autores de "*selectrodialysis"* (SED), para melhorar a eficiência de um reator de precipitação química em estruvita. A SED foi implementada de tal forma que o efluente de um digestor anaeróbico de fluxo ascendente (UASB) fosse previamente tratado, obtendo-se uma solução concentrada de fosfato para então ser submetida à precipitação como estruvita. Em uma célula de bancada, empregaram 4 membranas catiônicas, 3 membranas aniônicas e 3 membranas monosseletivas (-||MC||MA||MMS...MC||+) com 64 cm^2 de área efetiva cada uma. Os experimentos foram realizados com uma solução sintética (para avaliar o transporte das espécies iônicas na SED) e um efluente real de um reator UASB com concentração de fosfato de 0,760 g L^{-1} e 0,261 g L^{-1}, respectivamente. Os outros reservatórios foram preenchidos com soluções de NaCl em diferentes concentrações. Obtiveram uma solução 7 vezes mais concentrada que a original após 62 h de tratamento, com um fluxo iônico de 1,519 g m^{-2} h^{-1}, demonstrando uma eficiência considerada satisfatória pelos autores. Os subsequentes experimentos de precipitação em estruvita apresentaram uma recuperação de 93 % do fosfato

presente na solução, demonstrado que a SED foi eficiente para aprimorar a recuperação desse nutriente por precipitação.

Um sistema integrado de eletrodiálise e precipitação de estruvita também foi estudado por Wang e colaboradores [112]. Assim como no estudo anterior, a eletrodiálise foi utilizada para, basicamente, concentrar fosfato e amônia de uma solução sintética simulando um efluente proveniente de um reator anaeróbico com aproximadamente 0,200 g L^{-1} e 0,600 g L^{-1}, respectivamente. Utilizaram uma célula de bancada com 11 pares de membranas íon-seletivas com área efetiva de 80 cm² cada e 3 reservatórios (diluído, concentrado e eletrodos). A solução sintética abasteceu o reservatório diluído e concentrado, enquanto no reservatório dos eletrodos foi circulada uma solução de Na_2SO_4. Os experimentos foram conduzidos em um potencial constante de 62 V. Operando a ED, após 7,5 horas obtiveram um fator de concentração de fosfato de até 10,7 e de amônia de até 12,5, apresentando uma taxa de remoção variando de 86,1 % a 100 %. Após a integração da precipitação, o fosfato foi recuperado efetivamente por precipitação em estruvita, enquanto que a amônia foi recuperada individualmente através de um lavador de gases.

Apesar de haver um número considerável de estudos abordando a recuperação de fósforo, pouca informação está disponível a respeito da aplicação da ED para recuperar (concentrar) esse nutriente de águas residuárias municipais com baixos teores de fosfatos. Liu e colaboradores [67] estudaram a eletrodiálise com membranas monosseletivas para remover e recuperar o fósforo de uma solução sintética simulando uma água residuária previamente tratada por processos biológicos contendo, dentre outros elementos como nitrato e cloreto, fosfato em uma concentração de 0,010 g L^{-1}. Utilizaram uma célula com membranas catiônicas, aniônicas e monosseletivas aniônica (-||MC||MA||MMS...MC||+), cada uma com 25 cm² de área efetiva. Nos outros reservatórios da célula, foram empregadas soluções de NaCl e Na_2SO_4 em diferentes concentrações. Aplicando um potencial de 5 V, obtiveram uma concentração máxima de fosfato de 0,021 g L^{-1}, reportando uma recuperação de 86,5 % desse nutriente. Também realizaram experimentos aplicando 7 V, porém julgaram como não eficiente devido à dissociação da água na interface da membrana monosseletiva/solução, disponibilizando íons H^+ e fazendo com que o fosfato, anteriormente na forma de HPO_4^{2-} devido ao controle de pH (10,2 – 10,5) com NaOH, fosse transformado na forma $H_2PO_4^-$, a qual é capaz de permear a membrana monovalente.

Com base nisso, este trabalho tem como objetivo contribuir para o preenchimento dessa lacuna. Avaliou-se a eletrodiálise conduzida em modo convencional e em condições de densidade de corrente acima da limite para recuperar (concentrar) fósforo a partir de uma solução com baixo teor de fosfato.

4. EXPERIMENTAL

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). No decorrer deste capítulo serão abordados os materiais – reagentes, membranas e célula de eletrodiálise – e as metodologias adotadas.

4.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados no estudo foram de grau analítico. As soluções foram preparadas a partir da dissolução em água destilada e deionizada dos seguintes sais: fosfato dissódico heptahidratado ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, Quimibras®), fosfato monossódico monohidratado ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, Dinamica®) e sulfato de sódio (Na_2SO_4, Dinamica®). A composição foi baseada em uma água residuária municipal previamente tratada por macrófitas (Tabela 1), coletada em uma estação de tratamento de esgotos no município de Novo Hamburgo, RS, e previamente estudada por Benvenuti e colaboradores [113].

Tabela 1. Principais características da água residuária municipal. Fonte: Benvenuti e colaboradores [113]

Parâmetro de controle	Valor
Condutividade (mS cm^{-1})	0,7
pH	7,2
Fluoreto (F^-) (g L^{-1})	< 0,001
Cloreto (Cl^-) (g L^{-1})	0,042
Nitrato (NO_3^-) (g L^{-1})	< 0,001
Fosfato (PO_4^{3-}) (g L^{-1})	0,011
Sulfato (SO_4^{2-}) (g L^{-1})	0,035
Sódio (Na^+) (g L^{-1})	0,065
Amônio (NH_4^+) (g L^{-1})	0,070
Potássio (K^+) (g L^{-1})	0,015
Magnésio (Mg^{2+}) (g L^{-1})	0,008

4.2. Membranas íon-seletivas

Foram utilizadas membranas íon-seletivas heterogêneas de origem chinesa, fornecidas pela Hidrodex® (São Paulo, Brasil), apresentadas na Figura 10. A membrana catiônica, chamada de HDX100, Figura 10(a), possui como grupo funcional $–SO_3^-$, enquanto que a membrana aniônica, chamada de HDX200, Figura 10(b), tem $–NR_3^+$ como grupo funcional. Tanto a membrana aniônica quanto a membrana catiônica apresentam reforço estrutural na forma de rede de nylon em ambos os lados a fim de aumentar a resistência mecânica [114]. Demais características das membranas estão apresentadas na Tabela 2.

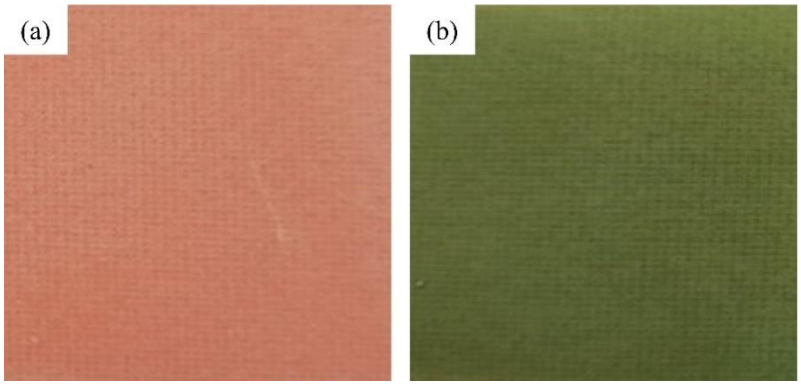

Figura 10. Membranas íon-seletivas (a) catiônica HDX100 e (b) aniônica HDX200.

Tabela 2. Características das membranas HDX100 e HDX200 utilizadas. Adaptado de Bittencourt e colaboradores [84]

Parâmetro	**Unidade**	**HDX100**	**HDX200**
Grupo funcional	-	$-SO_3^-$	$–NR_3^+$
Teor de água	%	35 – 50	30 – 45
Capacidade de troca iônica	mol kg^{-1} (seca)	≥ 2	≥ 1,8
Resistência elétrica (0,1 mol NaCl)	ohm cm^{-2}	≤ 20	≤ 20
Permisseletividade (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	%	≥ 90	≥ 8,9
Tensão de ruptura	MPa	≥ 0,6	≥ 0,6
Deformação (transversal e/ou longitudinal)	%	≤ 2	≤ 2
Permeabilidade hidráulica	mL h^{-1} cm^{-2}	≤ 0,1 (< 0,2 MPa)	≤ 0,2 (< 0,035 MPa)

4.3. Célula de eletrodiálise

Utilizou-se uma célula de eletrodiálise em escala de bancada, do tipo filtro prensa, representada esquematicamente na Figura 11. A célula foi confeccionada em acrílico transparente (Brascril®, Brasil) com cinco compartimentos, cada um deles formados por um espaçador de acrílico e dois espaçadores de borracha com abertura de 16 cm² e uma espessura de 1 e 0,1 cm, respectivamente [84]. Esses compartimentos foram separados por 4 membranas íon-seletivas (item 4.2, p. 45), duas catiônicas (HDX100) e duas aniônicas (HDX200), com 16 cm² de área efetiva e dispostas alternadamente. Como cátodo e ânodo, utilizou-se em cada uma das extremidades da célula um eletrodo comercial de titânio revestido com óxidos de titânio e rutênio ($Ti/70TiO_2 30RuO_2$) com 16 cm² de área geométrica. Ainda, fios de platina foram dispostos em cada uma das interfaces das membranas HDX100 e HDX200 do compartimento diluído, atuando como eletrodos para monitorar o potencial elétrico de cada uma das membranas.

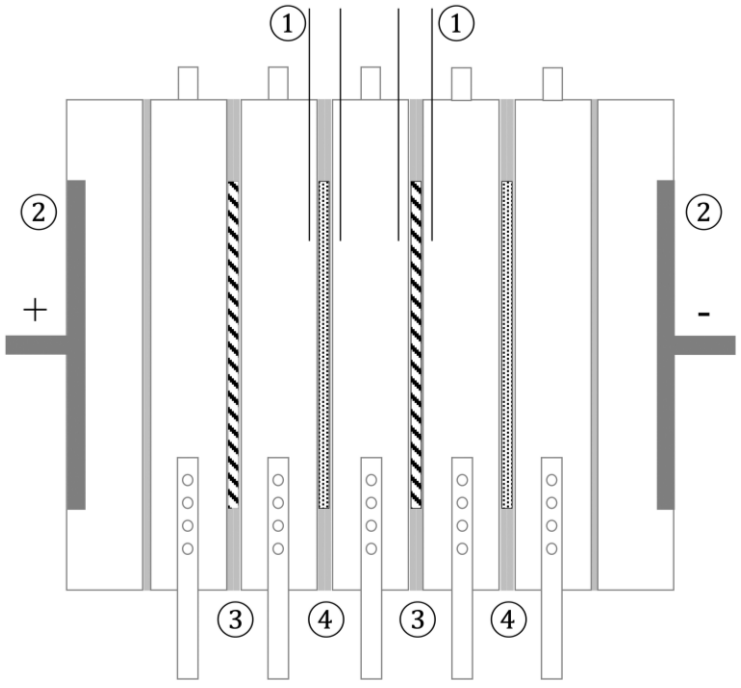

Figura 11. Representação esquemática da célula de eletrodiálise. ① fios de platina. ② eletrodos de $Ti/70TiO_2 30RuO_2$. ③ membrana catiônica (HDX100). ④ membrana aniônica (HDX200).

As soluções foram circuladas nos compartimentos com o auxílio de bombas centrífugas com vazão média de 0,085 m^3 h^{-1}. No interior de cada compartimento haviam prolongações perfuradas para promover um fluxo turbulento das soluções.

4.4. Ensaios de eletrodiálise

Os experimentos de eletrodiálise foram conduzidos na célula de bancada descrita no item anterior (4.3, p. 46) a temperatura ambiente e em modo galvanostático. Os ensaios foram realizados em quatro etapas utilizando diferentes arranjos experimentais, sendo a densidade de corrente aplicada em cada ensaio previamente determinada por curvas corrente-potencial. Assim como nos ensaios de determinação da densidade de corrente, antes da realização dos ensaios de eletrodiálise o sistema composto por célula e bombas era ambientado com soluções similares às empregadas em cada uma das etapas de trabalho por períodos mínimos de 24 horas. Após isso, essas soluções eram retiradas e, então, inseridas as soluções de trabalho [115].

4.4.1. Arranjos experimentais

Conforme mencionado acima, estudou-se a aplicação da eletrodiálise para recuperação de fósforo em quatro etapas. A primeira etapa focou no estudo do transporte do fosfato no sistema de eletrodiálise. A segunda etapa visou a determinação das condições de operação do sistema de ED para remover e concentrar fósforo de uma solução com baixa concentração de fosfato. A terceira etapa, por sua vez, focou na recuperação (concentração) do fósforo presente na solução utilizando as condições de operação determinadas na etapa 2. Por fim, a última etapa avaliou a separação de sulfato e fosfato utilizando condições de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite. Na primeira, segunda e terceira etapa, os ensaios foram realizados em triplicata, enquanto que na terceira etapa os ensaios foram conduzidos em duplicata devido ao longo período de operação dos experimentos.

Os arranjos experimentais, esquematicamente representados na Figura 12, e as soluções utilizadas para a realização dos experimentos em cada uma das etapas são descritos na sequência.

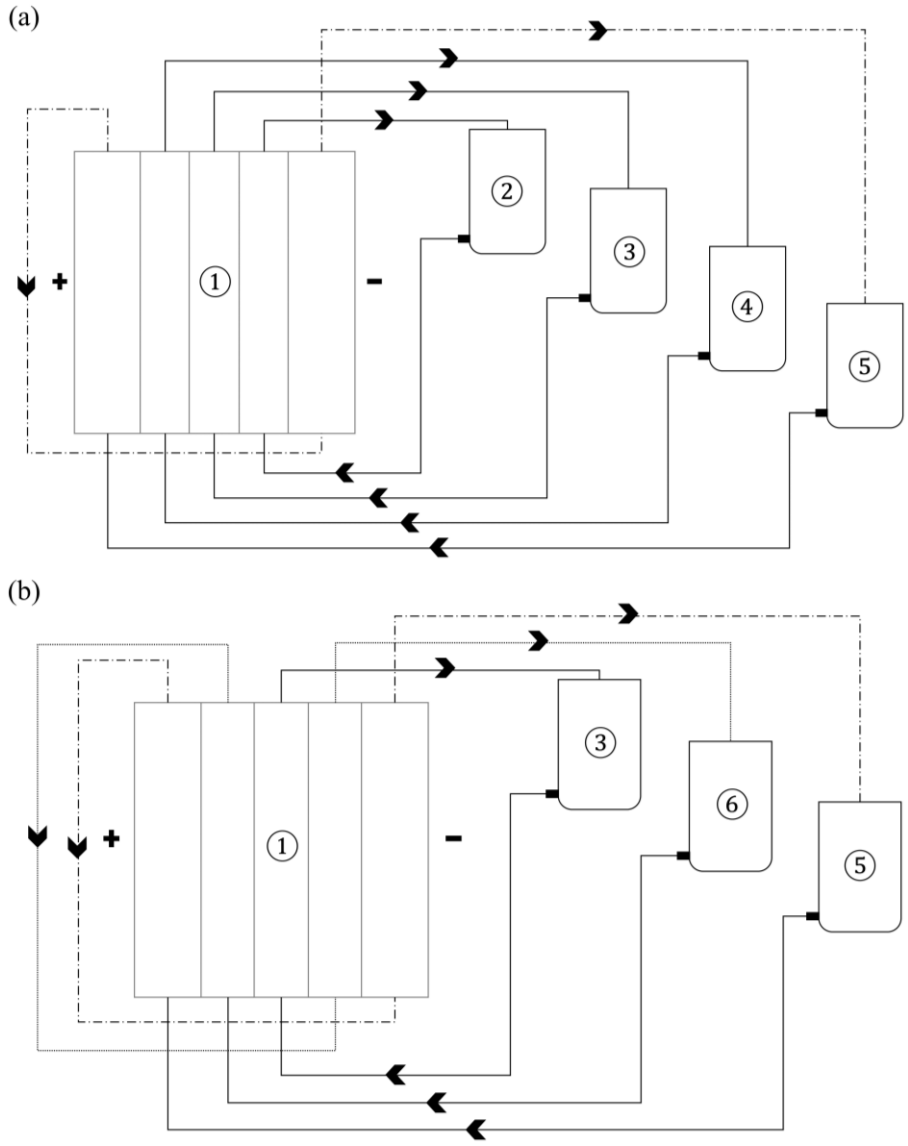

Figura 12. Arranjos experimentais empregados com 4 reservatórios (a) e 3 reservatórios (b). ① célula de eletrodiálise. ② reservatório concentrado de cátions. ③ reservatório diluído. ④ reservatório concentrado de ânions. ⑤ reservatório dos eletrodos. ⑥ reservatório concentrado.

4.4.1.1. Etapa 1: Avaliação do transporte de fosfato por eletrodiálise

Nesta etapa, adotou-se um arranjo experimental contendo 4 reservatórios, conforme demonstrado na Figura 12(a). Em cada um dos reservatórios correspondentes aos compartimentos diluído (1), concentrado de cátions (2) e concentrado de ânions (3), circulou-se independentemente 0,5 L de uma solução com condutividade e pH similares à água residuária municipal previamente tratada por macrófitas [113]. Esta solução foi preparada a partir da

adição de 0,650 g L^{-1} de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ e 0,330 g L^{-1} de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$. O reservatório dos eletrodos (5) foi preenchido com 1 L de uma solução de Na_2SO_4 com concentração de 4,0 g L^{-1}, circulada em circuito fechado abastecendo os compartimentos de ambos os eletrodos, de modo a evitar variações de pH decorrentes das reações que ocorrem nesses eletrodos, conforme apresentado no item 3.3.1.3 (p. 35).

4.4.1.2. Etapa 2: Determinação das condições de operação para recuperação de fósforo

O arranjo experimental e os volumes das soluções utilizados em cada um dos reservatórios foram iguais ao da Etapa 1. Nos reservatórios (2), (3) e (4), empregou-se uma solução com condutividade, pH e concentração de fosfato similares à água residuária municipal previamente tratada por macrófitas [113]. Essa solução foi preparada com 0,022 g L^{-1} de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ e 0,011 g L^{-1} de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$, bem como 0,481 g L^{-1} de Na_2SO_4, o qual foi utilizado para ajustar a condutividade da solução. A escolha do Na_2SO_4 para o ajuste da condutividade da solução se deve ao fato do sulfato (SO_4^{2-}) ser um dos ânions presentes na água residuária municipal avaliada. Estudos posteriores deverão avaliar a influência de outros ânions presentes na água residuária municipal utilizada de referência, como fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-). O reservatório correspondente aos compartimentos dos eletrodos foi abastecido com uma solução de 4,0 g L^{-1} de Na_2SO_4, assim como na Etapa 1.

4.4.1.3. Etapa 3: Obtenção de uma solução concentrada em $H_xPO_4^{3-x}$

A partir desta etapa, o arranjo experimental foi modificado, passando a contar com 3 reservatórios, como pode ser observado na Figura 12(b). O compartimento concentrado de cátions e o compartimento concentrado de ânions foram combinados em um só reservatório, chamado apenas de concentrado (6), sendo a solução circulada em regime fechado. As soluções foram preparadas da mesma forma descrita na Etapa 2, empregando-se 0,5 L e 1 L da solução contendo fosfato no reservatório diluído (3) e no reservatório concentrado (6), respectivamente. Para o reservatório dos eletrodos (5), dobrou-se a concentração de Na_2SO_4 empregada na etapa anterior, sendo assim empregado 1 L de uma solução de 8,0 g L^{-1} de Na_2SO_4.

4.4.1.4. Etapa 4: Separação de sulfato e fosfato

Nesta etapa, adotou-se o arranjo experimental esquematicamente representado na Figura 12(b). No reservatório correspondente ao compartimento central (3), utilizou-se 0,5 L de uma solução preparada com os sais $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ e Na_2SO_4 em concentrações idênticas às da solução presente no reservatório concentrado ao final dos ensaios da Etapa 3. Os reservatórios (5) e (6) receberam, respectivamente, soluções de Na_2SO_4 com concentração de 8,0 g L^{-1} e 5,2 g L^{-1} circuladas em circuito fechado.

4.4.2. Determinação da densidade de corrente

Para as Etapas 1, 2 e 3, empregou-se valores de densidade de corrente correspondentes a 70 a 80 % da densidade de corrente limite (i_{lim}), conduzindo os experimentos em modo convencional ($i < i_{lim}$). Para a Etapa 4, o valor de densidade de corrente foi relativo a 125 % da i_{lim} determinada nessa etapa, ou seja, operou-se o sistema sob condições de densidade de corrente acima da i_{lim} ($i > i_{lim}$).

A densidade de corrente limite foi determinada a partir de curvas corrente-potencial, em duplicata. Utilizou-se o mesmo arranjo experimental descrito para cada etapa, porém alterando o volume de solução no reservatório diluído (de 0,5 L para 2 L) e nos reservatórios concentrados, preenchidos com 1 L de solução. As curvas corrente-potencial foram obtidas aplicando incrementos graduais de corrente de 2 mA a cada 30 segundos [116].

Para a aplicação da corrente, tanto na determinação da i_{lim} quanto nos ensaios de ED, fez-se uso de fontes de corrente contínua. Nas três primeiras etapas do trabalho, empregou-se uma fonte de corrente contínua independente, marca ICEL Manaus®, modelo PS-7000, 3 A – 36 V. Na quarta etapa foi utilizada uma fonte de corrente contínua ligada em série, da marca ICEL Manaus® e modelo PS-5000, 5 A – 32 V. A corrente aplicada foi monitorada por um multímetro digital (Skill-Tec®, SKMD-100) ligado em série à fonte de corrente e ao cátodo da célula. A diferença de potencial das membranas (U_m) foi reportada por multímetros digitais (Skill-Tec®, SKMD-100) conectados aos fios de platina dispostos nas interfaces de cada uma dessas membranas, aniônica e catiônica, do compartimento diluído da célula. O esquema da montagem experimental para a determinação da i_{lim} é apresentado na Figura 13.

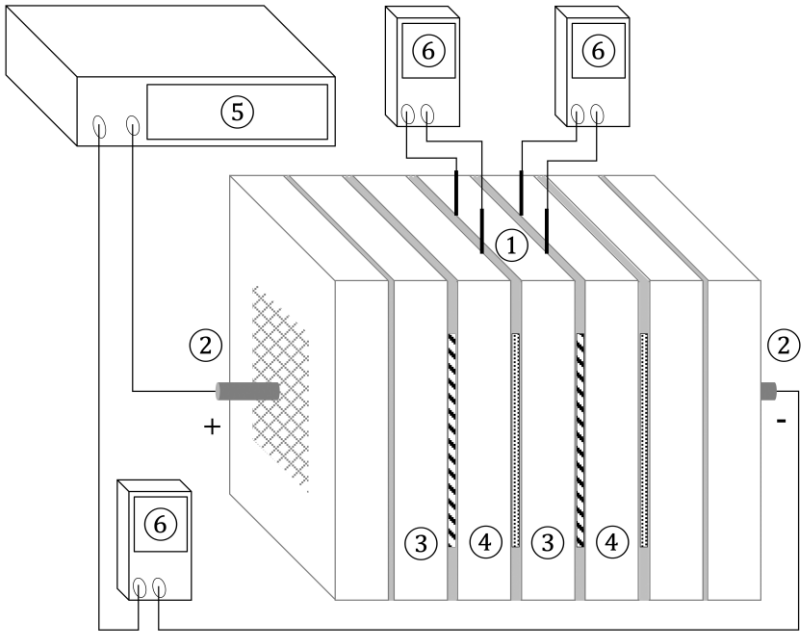

Figura 13. Representação esquemática da montagem experimental para determinação da i_{lim}. ① fios de platina. ② eletrodos. ③ membrana catiônica. ④ membrana aniônica. ⑤ fonte de corrente. ⑥ multímetros digitais.

4.4.3. Parâmetros de avaliação e controle

O desempenho da eletrodiálise foi avaliado de acordo com os parâmetros previamente discutidos (item 3.3.2, p. 35), como a taxa de desmineralização (Equação 9), extração percentual (Equação 10), fator de concentração (Equação 11) e fluxo iônico (Equação 12). Ao longo dos ensaios, monitorou-se condutividade e pH das soluções de todos os reservatórios, o potencial da célula e das membranas aniônica e catiônica do compartimento diluído bem como a concentração dos íons presentes em solução.

4.4.3.1. Condutividade

A condutividade das soluções foi medida com um condutivímetro portátil AZ Instruments®, modelo AZ8361 previamente calibrado com uma solução padrão com condutividade de 1,413 mS cm^{-1}.

4.4.3.2. pH

Para todas as soluções, o pH foi determinado pelo método potenciométrico. Empregou-se um pHmetro de bancada da marca PHTEK®, modelo PHS-3B, previamente calibrado com soluções tampão padrão. Os valores de pH determinados correspondem ao pH no seio da solução, e não necessariamente ao pH da interface membrana/solução.

4.4.3.3. Potencial da célula e das membranas

O potencial da célula foi monitorado a partir do valor reportado pelo visor da fonte de corrente empregada. Os valores de potencial das membranas aniônica e catiônica foi averiguado com o auxílio de dois multímetros digitais conectados em paralelo aos fios de platina dispostos nas interfaces de cada uma das membranas, semelhante aos ensaios de curva corrente-potencial (item 4.4.2, p. 50).

4.4.3.4. Concentração dos íons

As concentrações de sódio, sulfato e fosfato presentes na solução foram determinadas por cromatografia iônica. Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas eram coletadas de todos os reservatórios do sistema de ED e diluídas com água deionizada (Millipore® Milli-Q). Essas amostras diluídas eram colocadas em *vials* de polipropileno, fechados com tampas sem filtro, e, então, analisadas em um cromatógrafo iônico marca Dionex®, modelo ICS-3000, equipado com colunas de troca iônica da marca IonPac® modelos AS23 para cátions (solução eluente 11 mM de H_2SO_4) e CS12A para ânions (solução eluente composta por 4,5 mM Na_2CO3 e 0,8 mM de $NaHCO_3$).

4.4.4. Caracterização das membranas por FT-IR/HATR

Após os experimentos da etapa 4, as membranas aniônicas foram caracterizadas a fim de identificar possíveis alterações estruturais. Empregou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada horizontal (FT-IR/HATR) [117]. A preparação das amostras e as análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LAPOL), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A preparação constituiu

na remoção da umidade em um dessecador a vácuo com aquecimento, marca Selecta® e modelo Vacuo-Temp 4000474, a uma temperatura de 40 °C sob vácuo de -40 cmHg durante 5 horas. Para obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrofotômetro FT-IR da marca Perkin Elmer®, modelo Spectrum 1000, em temperatura e umidade controladas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do presente trabalho serão apresentados e discutidos conforme as etapas descritas no item 4.4.1 (p. 47). Devido a questões analíticas e dada a complexidade de estabelecer as espécies de fosfato que estão presentes ao longo dos ensaios, e em função das alterações de pH e concentração (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4), os dados relacionados ao fosfato são apresentados como $H_xPO_4^{3-x}$ no decorrer do trabalho, conforme também apresentado por Zhang e colaboradores [118].

5.1. Etapa 1: Avaliação do transporte de fosfato por eletrodiálise

Esta primeira etapa do trabalho teve por objetivo obter informações a respeito do transporte de fosfato em um sistema de eletrodiálise. Para isso, utilizou-se uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} que apresenta condutividade e pH similares a uma água residuária municipal previamente tratada por processo biológico. São apresentadas as curvas corrente-potencial das membranas aniônica e catiônica, bem como o comportamento da condutividade, concentração e pH das soluções nos reservatórios do sistema de ED e os valores de potencial da célula.

5.1.1. Curvas corrente-potencial

As curvas corrente-potencial obtidas para a solução $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} estão demonstradas nas Figuras 14 e 15. Como pode ser observado na Figura 14, a curva corrente-potencial da membrana catiônica HDX100 apresentou um comportamento típico [97,98,119] com três regiões e uma densidade de corrente limite, $i_{lim,MC}$ (ponto 1). Para a membrana aniônica (Figura 15), o formato da curva corrente-potencial diferiu do convencional ao apresentar duas densidades de corrente limite: $i_{lim,MA1}$ no ponto 1 e $i_{lim,MA2}$ no ponto 2.

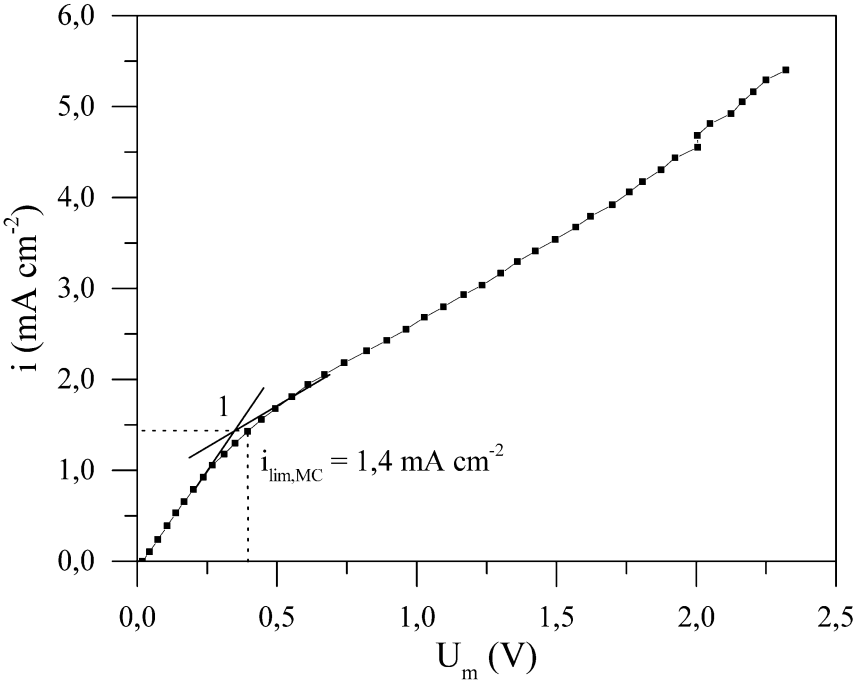

Figura 14. Curva corrente-potencial da membrana catiônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}.

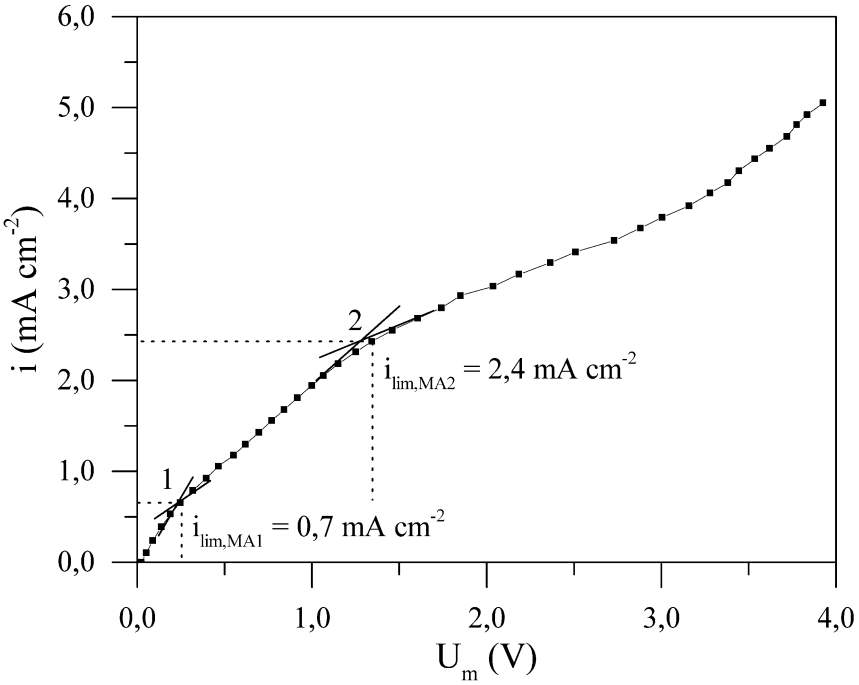

Figura 15. Curvas corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}.

A presença de duas densidades de corrente limite em curvas corrente-potencial para membranas aniônicas em contato com soluções contendo fosfato também foram reportadas por Pismenskaya e colaboradores [120] e Belashova e colaboradores [121]. De acordo com os

autores, esse comportamento pode ser relacionado às diferentes espécies de fosfato que podem ser formadas na solução, na membrana e/ou na interface da solução diluída/membrana de acordo com as condições de pH, o que pode ser observado no diagrama de distribuição das espécies de $H_xPO_4^{3-x}$ (Figura 16), calculado e plotado usando o software DataBase-SPANA® [122].

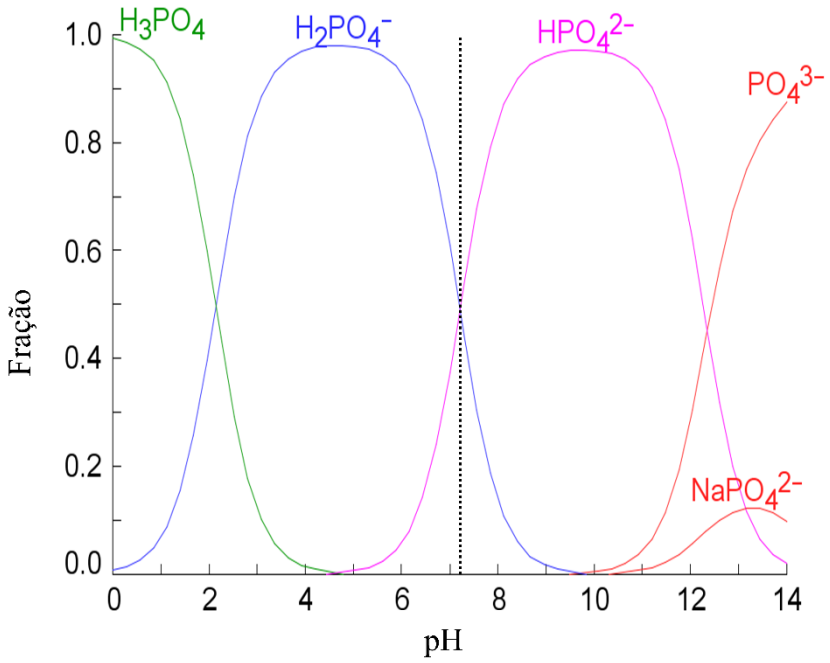

Figura 16. Diagrama de distribuição das espécies de $H_xPO_4^{3-x}$ presentes na solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} em diferentes valores de pH. Calculado e plotado utilizando o software DataBase-SPANA® [122]. A linha pontilhada indica a condição inicial de pH da solução.

Uma vez que $i_{lim,MA1} < i_{lim,MC} < i_{lim,MA2}$, os ensaios de eletrodiálise dessa etapa do trabalho (apresentados em sequência) foram conduzidos com base na $i_{lim,MA1}$.

5.1.2. Eletrodiálise

De acordo com Chandramowleeswaran e Palanivelu [123] e Buzzi e colaboradores [79], sugere-se aplicar uma densidade de corrente correspondente a 70 – 80 % do valor da densidade de corrente limite. Considerando o ponto 1 ($i_{lim,MA1}$) da curva corrente-potencial da membrana aniônica como a densidade de corrente limite do sistema, os ensaios de eletrodiálise foram

conduzidos aplicando uma densidade de corrente de 0,5 mA cm^{-2} (75 % da $i_{lim,MA1}$). Os experimentos foram realizados durante 15 h, sendo esse o tempo necessário para que a condutividade da solução do reservatório diluído reportasse valores de condutividade ≤ 0,2 mS cm^{-1}, correspondente a condutividade aproximada da água de abastecimento local [82].

Os valores médios de condutividade nos reservatórios do arranjo experimental da ED reportados ao longo do tempo de ensaio estão mostrados na Figura 17. Observou-se um decréscimo da condutividade da solução do reservatório diluído simultaneamente em que os valores desse parâmetro aumentaram nos reservatórios concentrados.

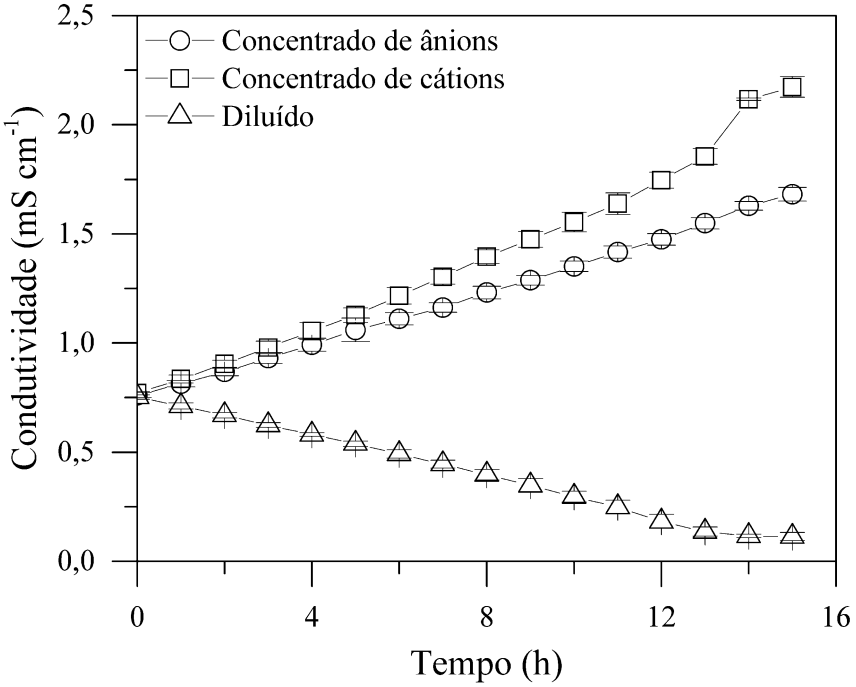

Figura 17. Comportamento da condutividade da solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído em função do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

O decréscimo da condutividade está associado à transferência dos íons $H_xPO_4^{3-x}$ e Na^+ da solução diluída para as soluções dos compartimentos concentrados [8,80]. O aumento dos valores de condutividade no reservatório concentrado de ânions, portanto, é relacionado ao transporte dos íons $H_xPO_4^{3-x}$ através da membrana aniônica provindos do compartimento diluído, bem como de íons Na^+ derivados do compartimento dos eletrodos do lado do ânodo. No reservatório concentrado de cátions, por sua vez, o aumento da condutividade se deve à

remoção dos íons Na^+ do reservatório diluído e SO_4^{2-} do compartimento dos eletrodos (lado do cátodo). O transporte dos íons presentes nas soluções através das membranas íon-seletivas da célula de ED é esquematizado na Figura 18.

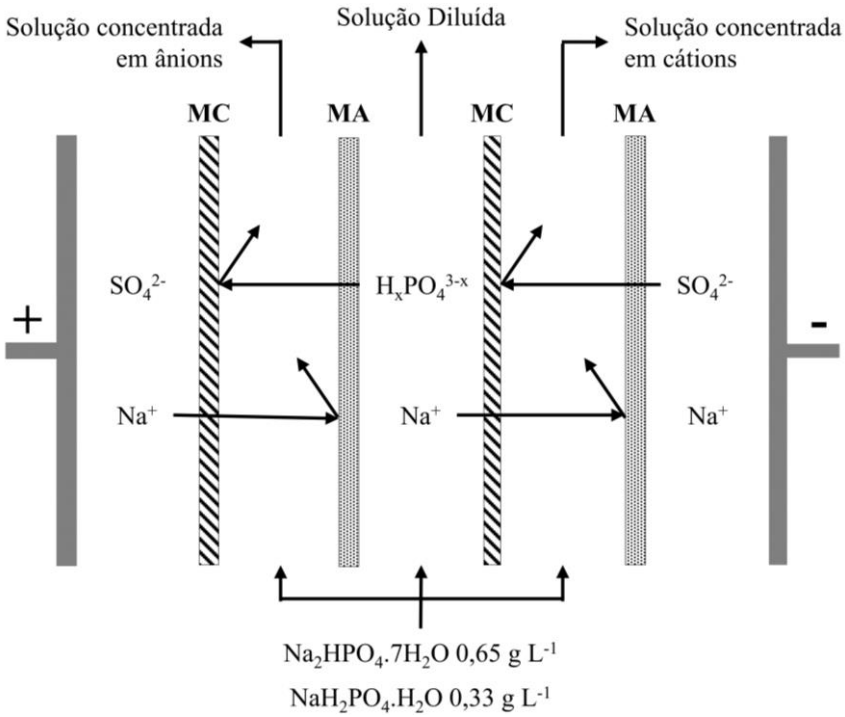

Figura 18. Representação esquemática do transporte dos íons em solução ($Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}) sob efeito de um campo elétrico. $H_xPO_4^{3-x}$ para $1 \leq x \leq 3$. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

A remoção dos íons Na^+ e $H_xPO_4^{3-x}$ da solução do compartimento diluído é evidenciada pelos seus respectivos valores de concentração. A Figura 19 apresenta o comportamento da concentração de Na^+ ao longo do tempo de ensaio. Pode-se constatar que a concentração desses íons diminuiu na solução do compartimento diluído e aumentou na solução do compartimento concentrado de cátions, indicando a extração de Na^+. Ainda, pode-se verificar um aumento da concentração desses íons na solução do compartimento concentrado de ânions, possivelmente devido ao transporte de Na^+ oriundos do compartimento do eletrodo que atua como ânodo, de acordo com esquema apresentado na Figura 18.

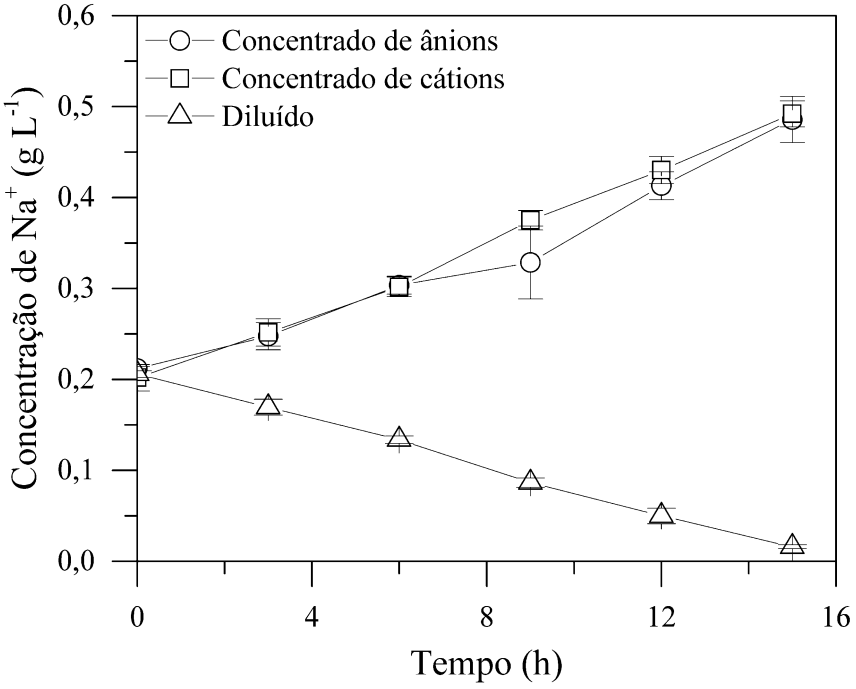

Figura 19. Valores médios da concentração de íons Na^+ presentes na solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Com relação ao $H_xPO_4^{3-x}$, a concentração desses íons ao longo do tempo de ensaio é expressa na Figura 20. Observa-se que os valores de concentração permanecem praticamente inalterados no reservatório concentrado de cátions, diminuindo na solução presente no reservatório diluído ao mesmo passo em que aumentam na solução do reservatório concentrado de ânions. Esse comportamento aproximadamente espelhado da concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ nos compartimentos diluído e concentrado de ânions pode indicar a ausência de um fenômeno conhecido como envenenamento da membrana [81,91,92], abordado no item 3.3.2 (p. 35).

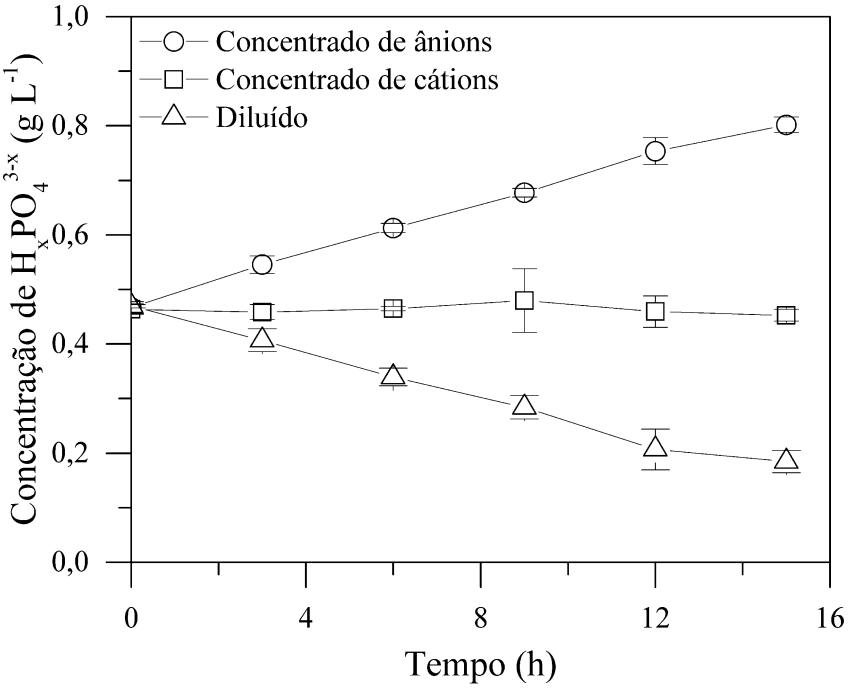

Figura 20. Valores médios da concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ presentes na solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

O comportamento dos valores de pH medidos nos reservatórios da célula de ED em função do tempo é apresentado na Figura 21. Observa-se que o pH da solução do reservatório diluído diminuiu ao longo do ensaio, possivelmente relacionado à polarização por concentração.

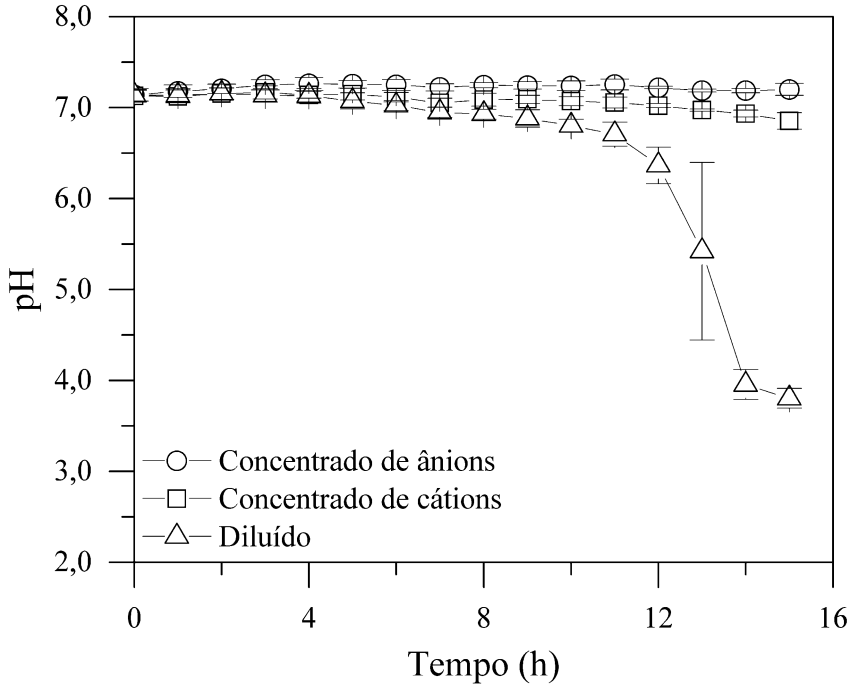

Figura 21. Valores médios de pH da solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1} nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Uma vez que foi aplicada uma densidade de corrente constante (0,5 mA cm^{-2}) durante 15 h, e considerando o esgotamento dos íons da solução no compartimento diluído, o sistema pode ter alcançado ou até excedido os valores das densidades de corrente ($i_{lim,MA1}$ e $i_{lim,MA2}$), levando à formação de íons H^+ e OH^- devido à dissociação da água (Equação 13) [80]. Os íons OH^- são transportados através da membrana aniônica em direção ao compartimento concentrado de ânions, onde não se observou alterações nos valores de pH possivelmente devido à capacidade tamponante do fosfato [7]. Os íons H^+, por sua vez, podem deslocar o equilíbrio para a formação de H_3PO_4, como pode ser observado no diagrama de distribuição das espécies de espécies de $H_xPO_4^{3-x}$ (Figura 16) e nas reações de equilíbrio representadas pelas Equações 14-16. A formação de íons H^+ a partir da dissociação das espécies de fosfato também pode ser considerada para o decréscimo do pH.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (13)$$

$$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \quad (14)$$

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- \quad (15)$$

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 \quad (16)$$

O potencial da célula (U_c) monitorado ao longo do ensaio é apresentado na Figura 22. Observa-se que os valores de U_c aumentaram ao longo do ensaio, possivelmente devido à remoção dos íons disponíveis no compartimento diluído, intensificando a resistência elétrica da solução que circula nesse compartimento. Além disso, quando as Figuras 21 e 22 são comparadas, pode-se constatar que o aumento na resistência da célula de ED acompanha o decréscimo dos valores de pH da solução do reservatório diluído. O aumento do potencial da célula é possivelmente relacionado, também, a uma polarização por concentração na interface da membrana aniônica para com a solução diluída. Esse fenômeno pode conduzir à formação da espécie de fosfato não carregada, H_3PO_4 (Figura 16 e Equações 13 a 15) e/ou a formação de PO_4^{3-} pela dissociação das espécies de fosfato.

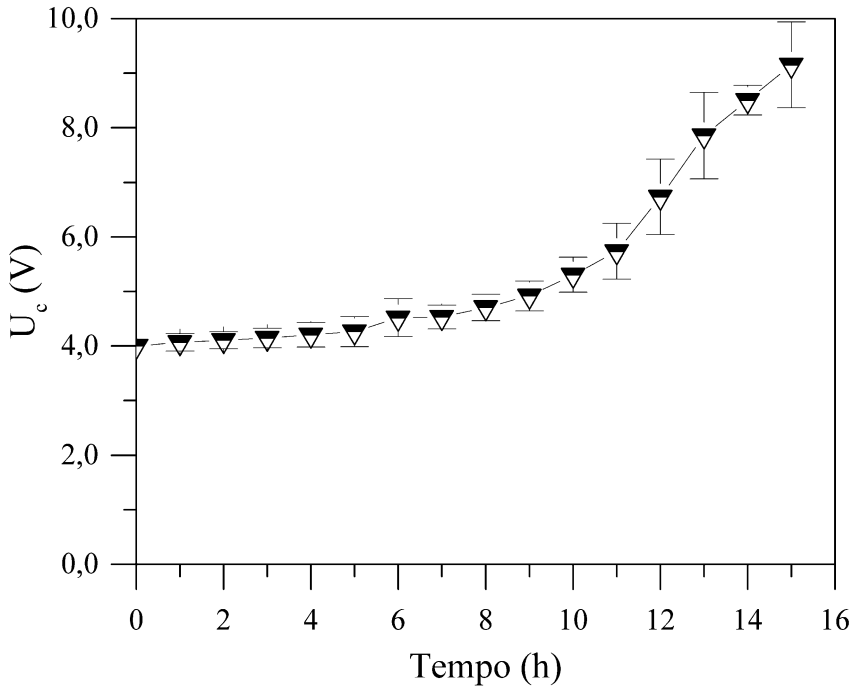

Figura 22. Evolução do potencial da célula de eletrodiálise ao longo do tempo de experimento utilizando uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,5 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

As modificações nas condições de pH no compartimento diluído também podem ter afetado a remoção de $H_xPO_4^{3-x}$. Quando analisadas conjuntamente as Figuras 19 e 20, pode-se perceber que a remoção dos íons $H_xPO_4^{3-x}$ foi menos efetiva que a remoção de Na^+ ao final do ensaio. A concentração de Na^+ no reservatório diluído diminuiu de (0,206 ± 0,003) g L^{-1} para (0,016 ± 0,002) g L^{-1}, apresentando uma extração percentual (ep, calculada pela Equação 10) superior a 92,0 %. Já para os íons $H_xPO_4^{3-x}$, a concentração reduziu de (0,469 ± 0,003) g L^{-1} para (0,184 ± 0,021) g L^{-1}, reportando uma ep na ordem de 60,0 %. Esse valor pode ter sido limitado pela formação de PO_4^{3-} pela dissociação das espécies de fosfato, cujo transporte através da membrana aniônica pode ser dificultado devido à elevada carga e raio iônico [49]. Ainda, a redução dos valores de pH pode indicar a presença de H_3PO_4 na interface membrana aniônica/solução, a qual não migra para os outros compartimentos sob aplicação de um campo elétrico, formando uma espécie de "efeito barreira" na interface da membrana aniônica/solução diluída [124–127].

A dissociação das espécies de fosfato, bem como o "efeito barreira", são esquematicamente representados na Figura 23. Quando a densidade de corrente aplicada ao sistema de ED excede o valor da i_{lim}, a dissociação da água decorrente da polarização por concentração, ou mesmo a dissociação das espécies de fosfato, pode levar à formação de íons H^+ na interface membrana aniônica/solução diluída, como expresso na Figura 23(b), diminuindo os valores de pH nessa região. Os íons $H_xPO_4^{3-x}$, ao adentrarem essa região por meio da ação de um campo elétrico, podem ser transformados em uma espécie de fosfato sem carga, H_3PO_4, conforme expresso nas Equações 13-15 e na Figura 16, sendo a espécie de maior disponibilidade em valores de pH < 2. Em decorrência disso, a remoção de íons $H_xPO_4^{3-x}$ da solução presente no compartimento diluído da célula de ED pode ser limitada.

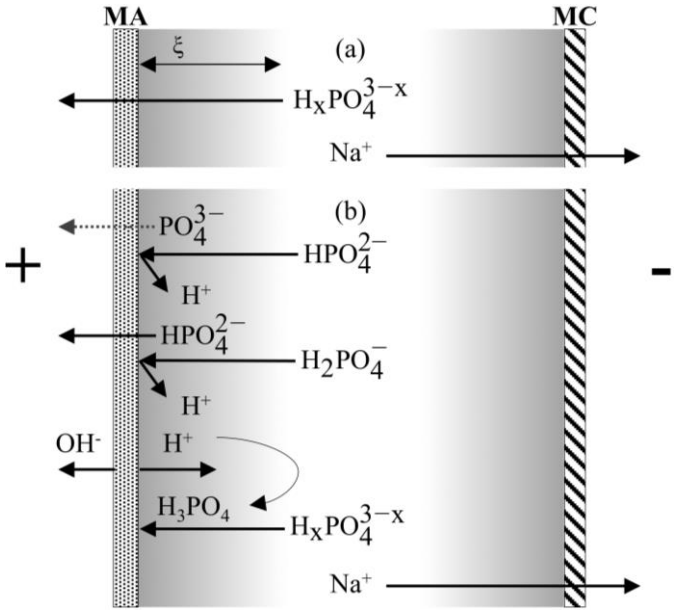

Figura 23. Representação esquemática do efeito barreira em (a) $i < i_{lim}$ e (b) $i > i_{lim}$. Adaptado de Shaposhnik e Eliseeva [125].

5.2. Etapa 2: Determinação das condições de operação para recuperação de fósforo

Uma vez obtidas informações a respeito do transporte do fosfato em um sistema de eletrodiálise, buscou-se determinar as condições experimentais de um sistema de ED para recuperar (concentrar) fósforo de uma solução com concentração, pH e condutividade similares a uma água residuária municipal. Para isso utilizou-se uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. São apresentadas as curvas corrente-potencial da membrana aniônica e catiônica e dados a respeito da taxa de desmineralização (td), extração percentual (ep), pH das soluções e potencial da célula e das membranas.

5.2.1. Curvas corrente-potencial

As curvas corrente-potencial para esta etapa são mostradas nas Figuras 24 e 25. Como pode ser observado, para ambas as membranas as curvas apresentaram formatos similares ao obtido na Etapa 1. A membrana catiônica (Figura 24) apresentou um comportamento típico [98], com 3 regiões e uma densidade de corrente limite, $i_{lim,MC}$ no ponto 1, de 1,4 mA cm^{-2}. Já a membrana aniônica (Figura 25) reportou um formato diferente do convencional, com duas

densidades de corrente limite, $i_{lim,MA1}$ = 0,9 mA cm^{-2} e $i_{lim,MA2}$ = 2,4 mA cm^{-2} nos pontos 1 e 2, respectivamente.

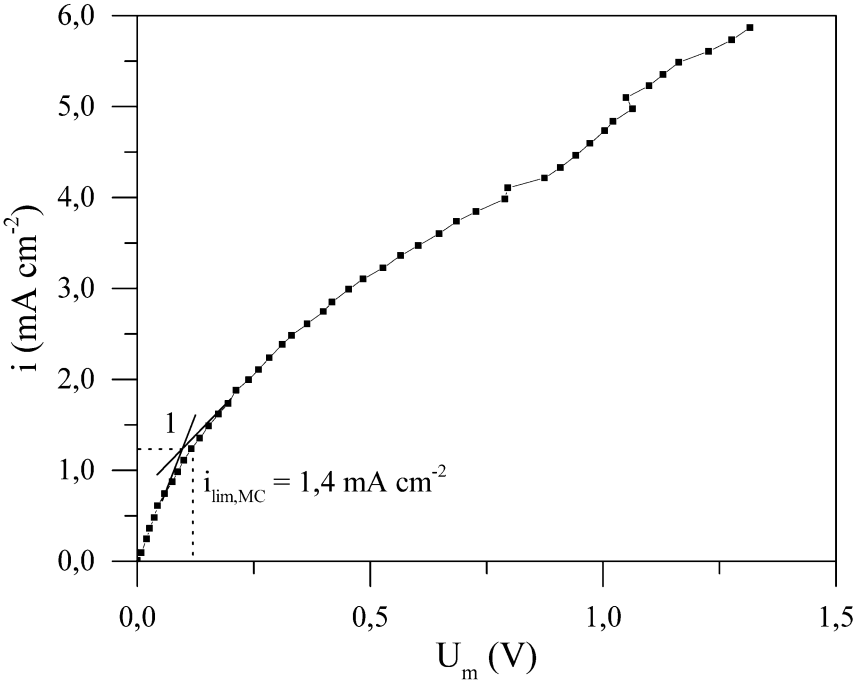

Figura 24. Curva corrente-potencial da membrana catiônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}.

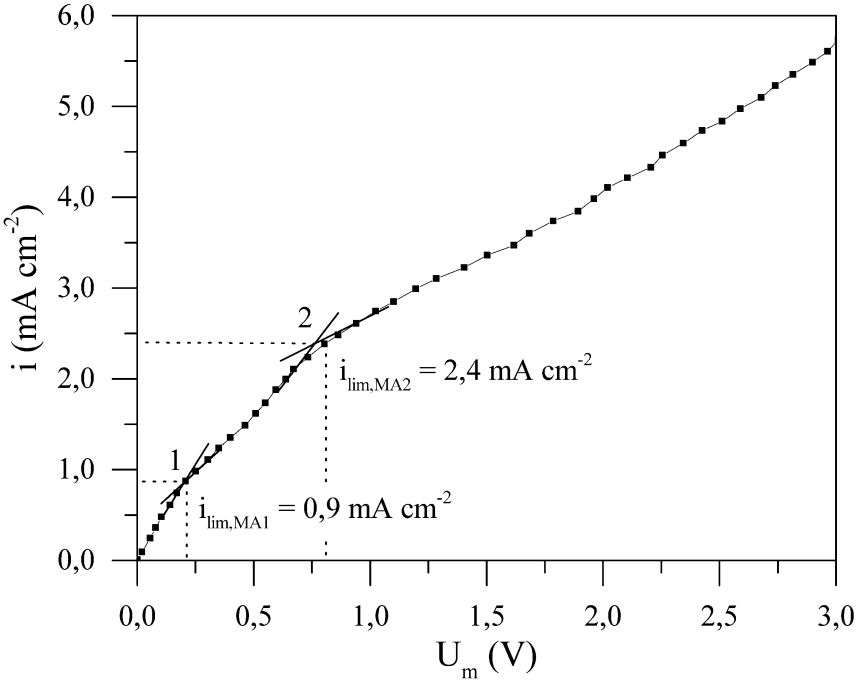

Figura 25. Curva corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}.

Assim como o fosfato, diferentes espécies de sulfato podem ser formadas na solução do compartimento diluído, na membrana ou, ainda, na interface entre a membrana aniônica e a solução de acordo com as condições de pH (Figura 26). Benvenuti *et al*. [128] indicam que o comportamento não convencional observado para a membrana aniônica pode corresponder ao transporte dos íons SO_4^{2-} e HSO_4^-, o qual é formado quando valores de pH < 4,7. Com a redução do pH, aumenta a fração de HSO_4^- na solução, na membrana ou na interface membrana/solução, aumentando o transporte dessa espécie.

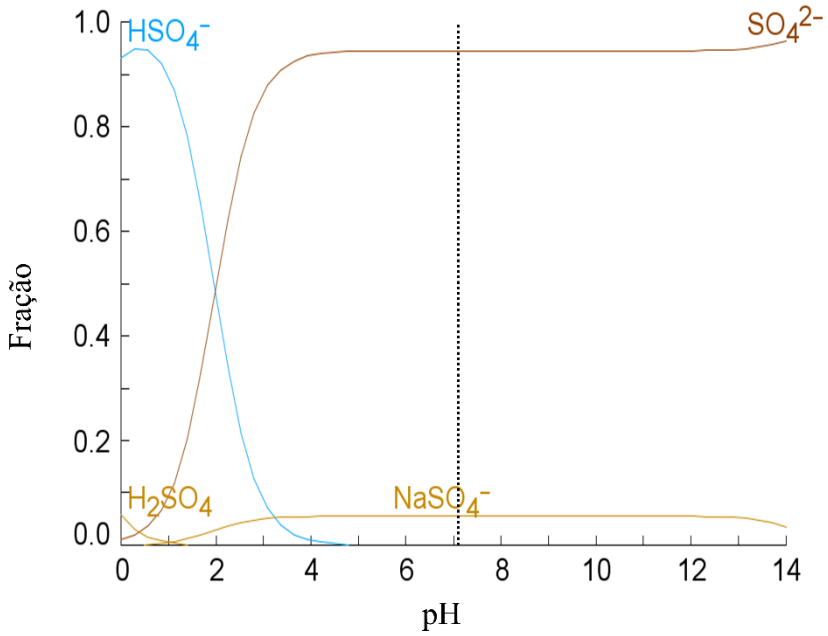

Figura 26. Diagrama de distribuição das espécies de SO_4^{2-} presentes na solução em diferentes valores de pH. Calculado e plotado utilizando o software DataBase-SPANA® [122]. A linha pontilhada indica a condição inicial de pH da solução.

A presença de fosfato na solução também poderia ter influência na curva corrente-potencial. Entretanto, os íons $H_xPO_4^{3-x}$ estão presentes em uma concentração muito menor que os íons sulfato, possivelmente não apresentando significância relativa na alteração do formato da curva corrente-potencial para a membrana aniônica. Para confirmar essa suposição, ensaios de curva corrente-potencial foram realizados, em duplicata, utilizando uma solução com os mesmos valores de condutividade, pH e concentração de $H_xPO_4^{3-x}$, porém empregando 0,372 g L^{-1} de cloreto de sódio (NaCl) para ajuste da condutividade. A curva corrente-potencial

obtida para a membrana aniônica é apresentada na Figura 27, podendo-se observar um comportamento convencional com 3 regiões e uma densidade de corrente limite, $i_{lim,MA}$ no ponto 1, de 2,4 mA cm^{-2}. Diferentemente do sulfato e do fosfato, o cloreto não apresenta uma mudança de espécies em função do pH, evidenciando assim a influência dos íons SO_4^{2-} na alteração do formato da curva corrente-voltagem apresentada na Figura 25, e não dos íons $H_xPO_4^{3-x}$ como poderia se esperar.

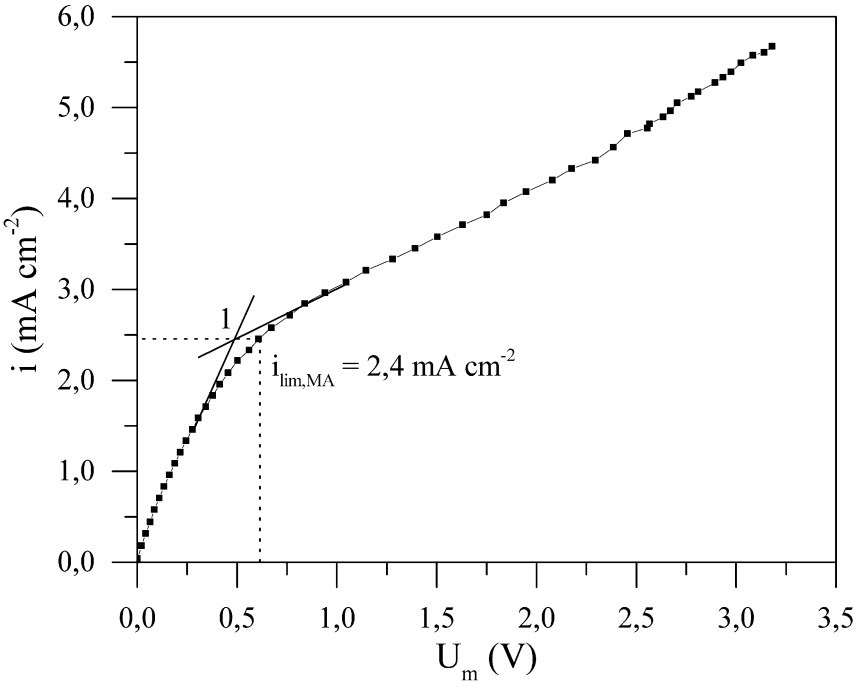

Figura 27. Curva corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de Na2HPO4.7H2O 0,021 g L^{-1} + NaH2PO4.H2O 0,011 g L^{-1} + NaCl 0,372 g L^{-1}.

Assim como na Etapa 1, uma vez que $i_{lim,MA1} < i_{lim,MC} < i_{lim,MA2}$, os ensaios de eletrodiálise (apresentados em sequência no item 5.2.2) foram conduzidos com base na $i_{lim,MA1}$.

5.2.2. Eletrodiálise

Após a determinação da i_{lim}, as condições de operação foram determinadas com base em parâmetros de controle e operação de um sistema de ED. A densidade de corrente aplicada foi de 0,7 mA cm^{-2}, aproximadamente 75 % do valor da $i_{lim,MA1}$ obtida nos ensaios de curva

corrente-potencial apresentados no item 5.2.1. Os experimentos foram conduzidos por 12 horas, sendo esse o tempo necessário para que a condutividade da solução do reservatório diluído reportasse valores de condutividade ≤ 0,2 mS cm^{-1} [82].

A eficiência da ED foi investigada em função de dois parâmetros de avaliação: a taxa de desmineralização (td) e a extração percentual (ep). A Figura 28 apresenta a evolução da td, calculada pela Equação 9 (p. 39), em função do tempo de tratamento. Como pode ser observado, após 12 horas de ensaio, obteve-se uma td de (91,2 ± 1,2) %, valor semelhante ao obtido por Liu e colaboradores [67], os quais trataram uma solução sintética simulando uma água residuária secundária com baixo teor de fosfato através da aplicação de ED com membranas monosseletivas.

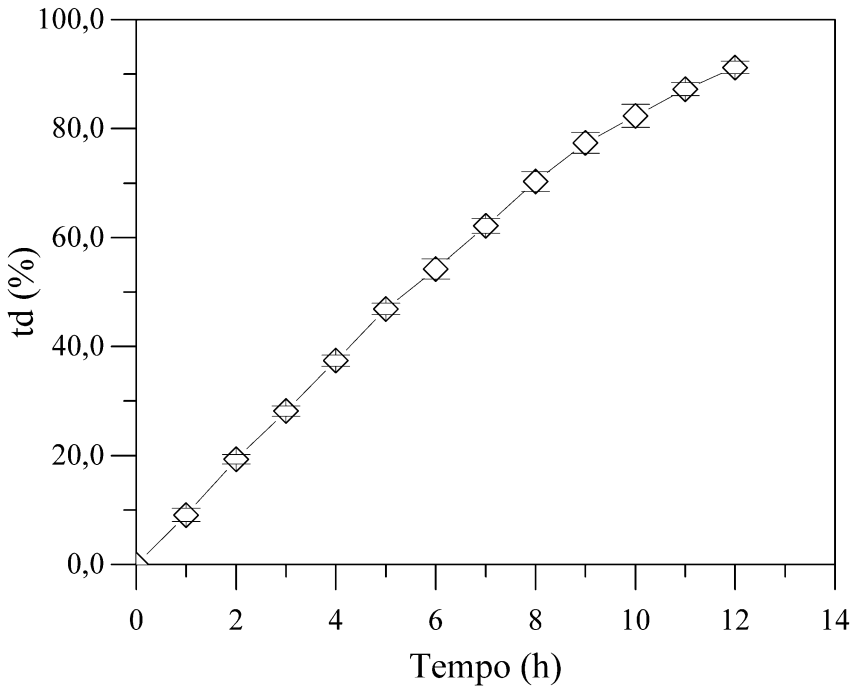

Figura 28. Evolução da td ao longo do tempo de tratamento de uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

A Figura 29 apresenta os dados referentes à extração percentual (ep) dos íons na solução do reservatório diluído, calculada pela Equação 10 (p. 39). O perfil das curvas da ep de sulfato e fosfato pode indicar a preferência na remoção do SO_4^{2-}, como apontado por Tran e colaboradores [49], aumentando-se a taxa de extração de $H_xPO_4^{3-x}$ após 9 h de ensaio. Para a taxa de desmineralização atingida ao final do tratamento, observou-se que a ep para os íons

Na^+, $H_xPO_4^{3-x}$ e SO_4^{2-} foi de (96,9 ± 0,9) %, (86,8 ± 5,8) % e (83,6 ± 5,4) %, respectivamente. O valor de extração percentual de $H_xPO_4^{3-x}$ obtido é próximo aos valores apresentados por Wang e colaboradores [111,112], utilizando soluções com concentração de fosfato de 0,100 g L^{-1} e 0,200 g L^{-1}.

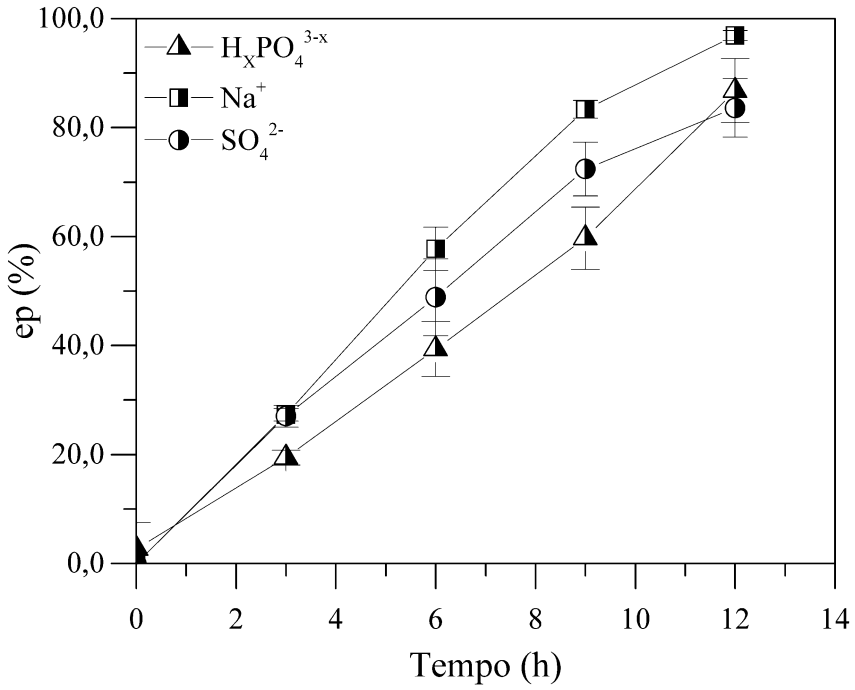

Figura 29. Comportamento da ep dos íons $H_xPO_4^{3-x}$, Na^+ e SO_4^{2-} ao longo do tempo de tratamento utilizando uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

O comportamento do potencial da célula de ED (U_c) juntamente com os valores de potencial registrados para as membranas aniônica e catiônica dispostas no compartimento central (U_m) são apresentados na Figura 30. Nota-se que o potencial da célula aumentou expressivamente a partir de 7 horas de tratamento, possivelmente devido à desmineralização da solução contida no compartimento diluído, podendo representar um aumento no consumo energético a partir desse ponto e, consequentemente, reduzindo a eficiência do processo [95]. O aumento no potencial da célula pode indicar, ainda, uma possível polarização por concentração no sistema de eletrodiálise.

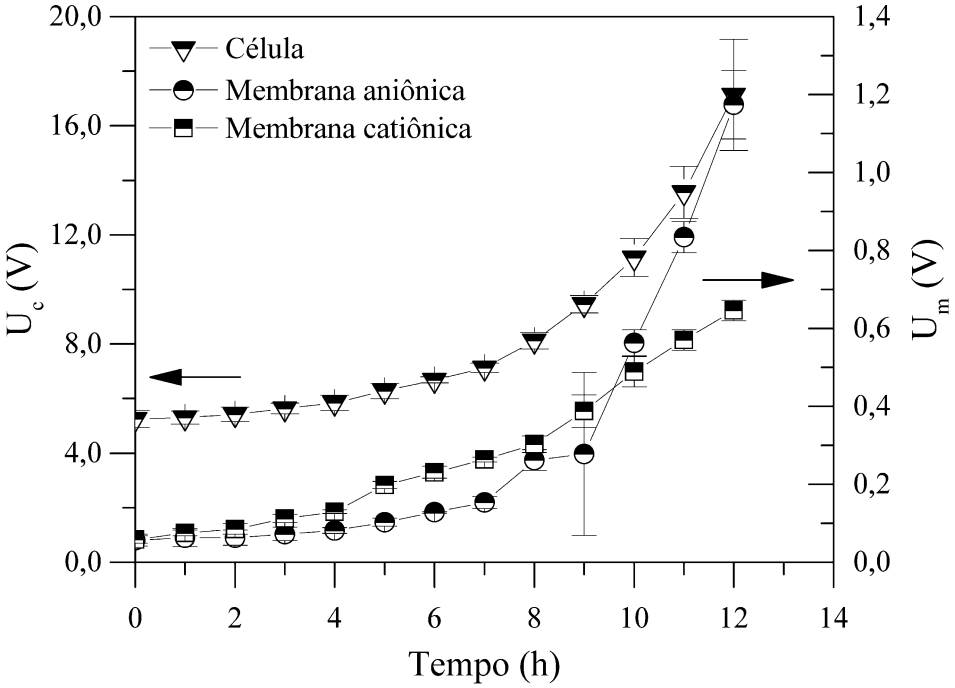

Figura 30. Comportamento do potencial da célula de ED (U_c) e das membranas aniônica e catiônica dispostas no compartimento central (U_m) empregando uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Na Figura 30, observam-se ainda incrementos de potencial nas membranas íon-seletivas do compartimento diluído. Para a membrana aniônica é possível constatar um aumento dos valores de U_m a partir de 7 h de tratamento, enquanto que para a membrana catiônica já se percebe alterações no comportamento de U_m após 4 h. A evolução dos valores de U_m pode ser associada à escassez de íons nas interfaces dessas membranas para com a solução diluída, remetendo-se à polarização por concentração [8,129].

A ocorrência desse fenômeno pode ser evidenciada pelo comportamento do pH das soluções dos reservatórios da célula [101]. Os valores de pH das soluções dos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ao longo do experimento são expressos na Figura 31. Como pode ser constatado, o pH da solução no reservatório concentrado de ânions aumentou após 8 h de tratamento, período semelhante ao qual foi reportado um aumento nos valores de potencial da membrana aniônica (Figura 30). Possivelmente, esse comportamento é devido a geração de íons OH^- decorrentes da dissociação da água na interface membrana aniônica/solução diluída, os quais migram através da membrana e alcalinizam a solução contida no reservatório concentrado de ânions, ou ainda como função do transporte de espécies de fosfato.

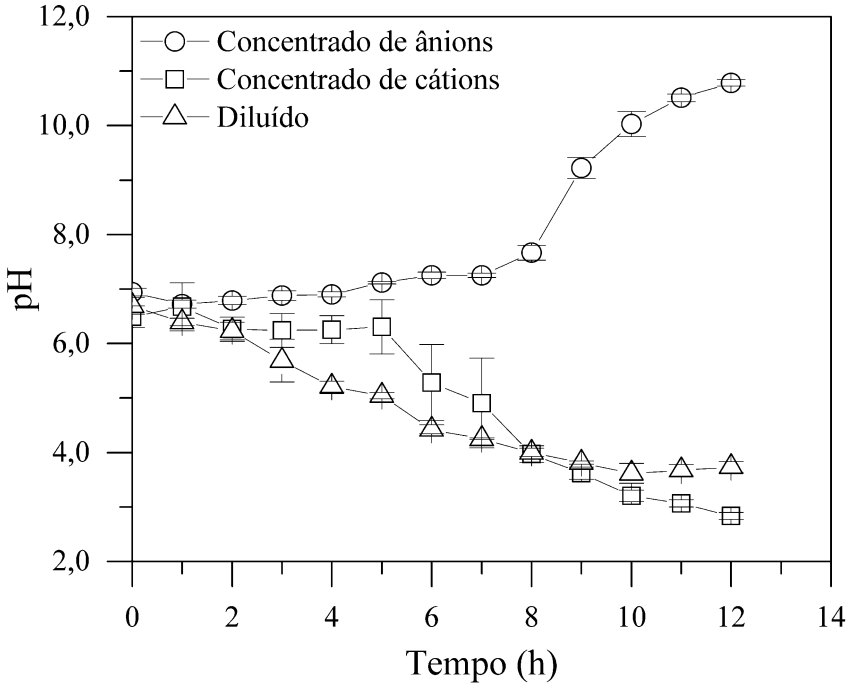

Figura 31. Comportamento dos valores de pH medidos no seio das soluções presentes nos reservatórios concentrado de ânions, concentrado de cátions e diluído ($Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Observou-se, ainda, um decréscimo nos valores de pH para a solução do reservatório concentrado de cátions a partir de 5 h. A acidificação da solução contida nesse reservatório pode ser devida à formação de íons H^+ a partir da dissociação da água também na interface da membrana catiônica para com a solução diluída, corroborando com o aumento de potencial a partir de 4 h, conforme apresentado na Figura 30. Também se verificou a acidificação da solução do compartimento diluído ao longo do tratamento, possivelmente devido a disponibilidade de íons H^+ decorrentes da dissociação da água na interface da solução diluída/membrana aniônica e das espécies de fosfato. Após 5 h, valores de pH inferiores a 5 foram atingidos, o que poderia inviabilizar o descarte dessa solução tratada por ED em corpos hídricos de acordo com padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430 [41].

Aparentemente, a acidificação da solução do reservatório diluído e/ou interface membrana aniônica/solução não influenciou de maneira significativa na extração de $H_xPO_4^{3-x}$ (Figura 29) como ocorrido na Etapa 1. Isso pode ser devido à baixa concentração de íons $H_xPO_4^{3-x}$ disponíveis na solução em relação aos íons SO_4^{2-}, bem como uma dissociação de água pouco intensa na interface membrana aniônica/solução. Sendo assim, os íons H^+ disponíveis

podem ter deslocado o equilíbrio para a formação de HSO_4^-, espécie transportadora de carga, em detrimento da formação de H_3PO_4.

A fim de manter o sistema operando em condições que não sejam observadas alterações significativas no sistema que podem vir a comprometer a eficiência do processo, o tratamento pode ser conduzido até uma td aproximada de 50 %. Com essa taxa de desmineralização, é possível obter uma extração percentual aproximada de Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ de 48,0 %, 41,0 % e 36,0 %, respectivamente. Também, para essa taxa de desmineralização, foram reportados valores de potencial da célula de (6,3 ± 0,3) V e valores de pH de 5,2 ± 0,1 no reservatório diluído, de 6,9 ± 0,1 no reservatório concentrado de ânions e de 6,2 ± 0,3 no reservatório concentrado de cátions.

5.3. Etapa 3: Obtenção de uma solução concentrada em $H_xPO_4^{3-x}$

A presente etapa buscou obter uma solução concentrada em íons $H_xPO_4^{3-x}$ a partir de uma solução com baixa concentração de fosfato. Considerando o que foi observado na Etapa 2, aplicou-se uma densidade de corrente constante de 0,7 mA cm^{-2} durante 5 h, correspondendo ao tempo necessário para se atingir uma td = 50 %. A fim de obter uma solução concentrada em $H_xPO_4^{3-x}$, trocou-se sucessivamente a solução presente no reservatório diluído após o intervalo de tempo pré-estabelecido, sendo esse procedimento chamado de "ciclo". Os íons Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$, por sua vez, foram concentrados em um único reservatório, chamado de "reservatório concentrado", cuja solução foi mantida ao longo dos ensaios de concentração.

Os experimentos foram conduzidos durante 75 h, correspondendo a 15 ciclos de 5 h. O desempenho da ED, bem como o cumprimento dos parâmetros de operação, foi avaliado em função da taxa de desmineralização (td) e da extração percentual (ep). Os valores médios da taxa de desmineralização ao longo do tempo de tratamento, calculados ao final de cada ciclo, são mostrados na Figura 32. Como pode ser observado, os valores se mantiveram relativamente constantes e próximos ao valor pré-estabelecido (td = 50 %, linha pontilhada), apresentando uma taxa de desmineralização média de (52,0 ± 2,9) %, indicada pela linha sólida.

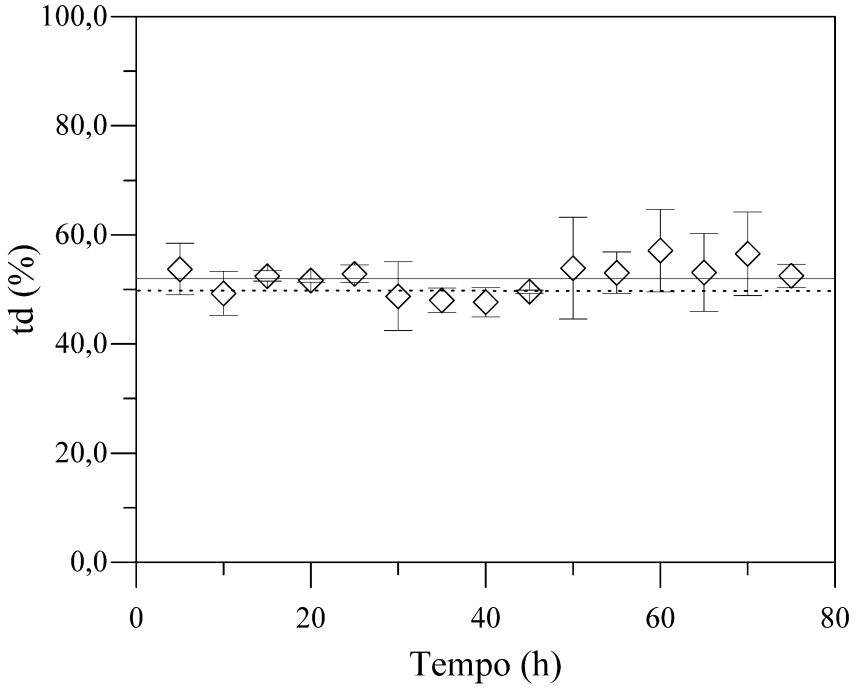

Figura 32. Valores médios da taxa de desmineralização ao final de cada ciclo. Linha sólida indica td = (52,0 ± 2,9) %. Linha pontilhada indica td = 50 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Para o valor médio de taxa de desmineralização, obteve-se uma extração percentual média dos íons Na^+ de (49,8 ± 3,0) %, dos íons SO_4^{2-} de (46,7 ± 3,5) % e dos íons $H_xPO_4^{3-x}$ de (42,6 ± 12,2) %. O comportamento da extração percentual destes íons ao longo das 75 h de ED pode ser observado nas Figuras 33, 34 e 35, respectivamente, para o Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$. Assim como para a taxa de desmineralização, ao considerar o desvio padrão dos valores médios de ep apresentados (linha sólida), pode-se assumir que os experimentos obedeceram às condições de operação recomendadas no item 5.2.2, p. 67 (ep Na^+ = 48,0 %, ep SO_4^{2-} = 41,0 % e ep $H_xPO_4^{3-x}$ = 36,0 %) – representadas pelas linhas pontilhadas.

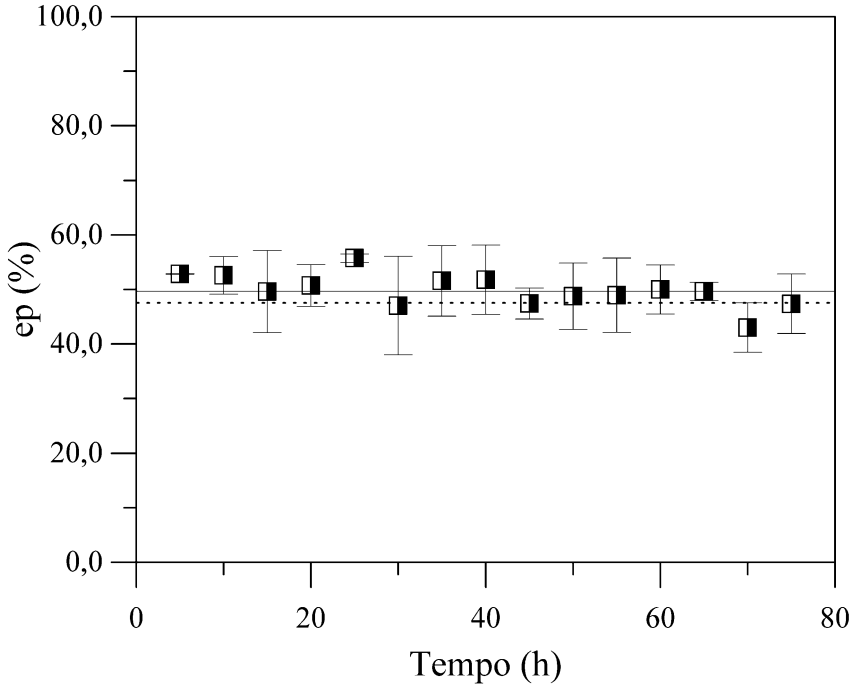

Figura 33. Valores médios da extração percentual de Na^+ ao final de cada ciclo de 5 h de tratamento. Linha sólida indica ep Na^+ = (49,8 ± 3,0) %. Linha pontilhada indica ep Na^+ = 48,0 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

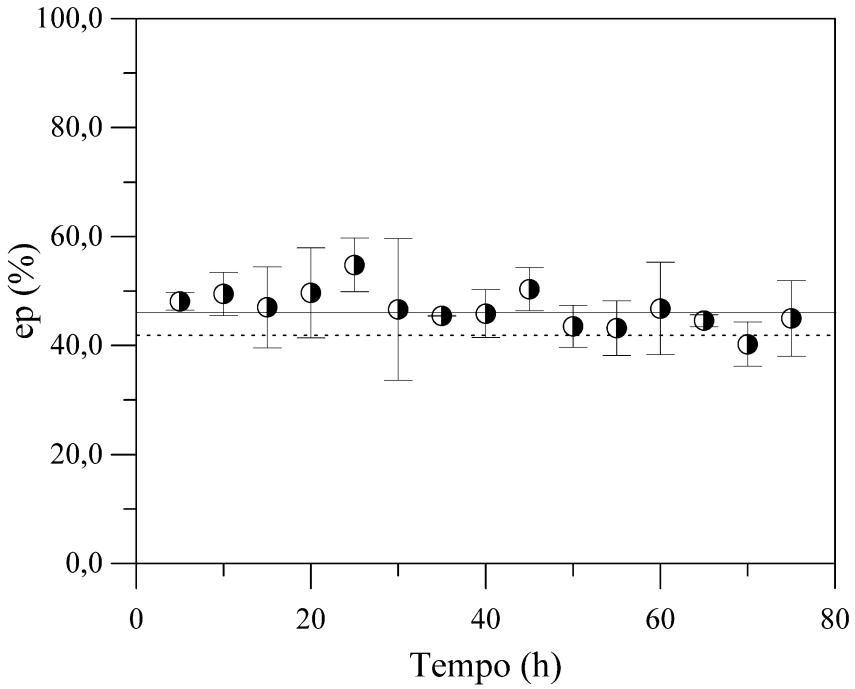

Figura 34. Valores médios da extração percentual de SO_4^{2-} ao final de cada ciclo de 5 h de tratamento. Linha sólida indica ep SO_4^{2-} = (46,7 ± 3,5) %. Linha pontilhada indica ep SO_4^{2-} = 41,0 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

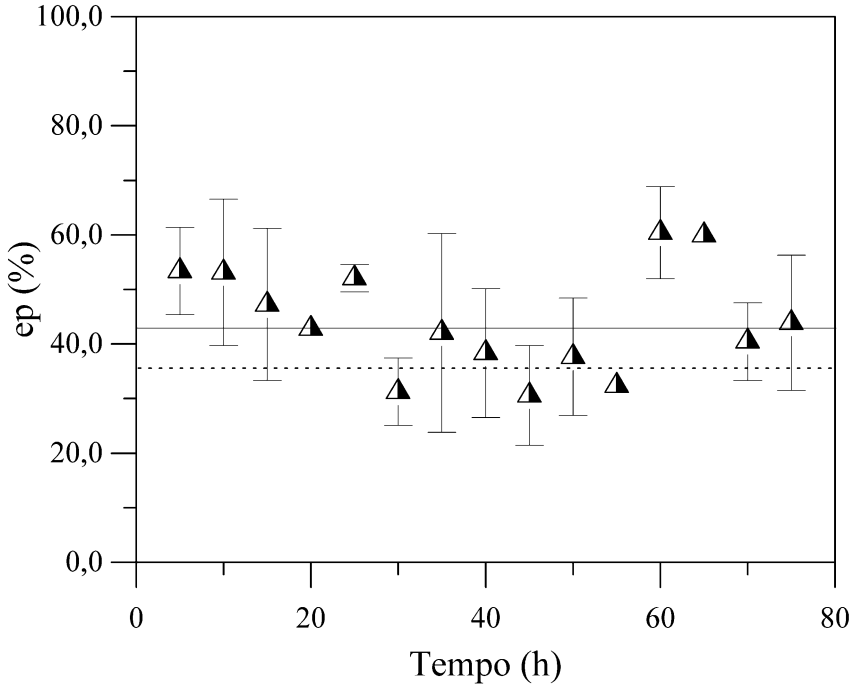

Figura 35. Valores médios da extração percentual de $H_xPO_4^{3-x}$ ao final de cada ciclo de 5 h de tratamento. Linha sólida indica ep $H_xPO_4^{3-x}$ = (42,6 ± 12,2) %. Linha pontilhada indica ep $H_xPO_4^{3-x}$ = 36,0 % (recomendado na Etapa 2). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Além da taxa de desmineralização e da extração percentual, também foram monitorados ao longo do tratamento o potencial da célula de ED e o pH das soluções dos reservatórios diluído e concentrado. O comportamento desses parâmetros é apresentado nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente. Observa-se que a média dos valores iniciais e finais (indicados pelas linhas sólidas nas figuras) estão em consonância com os valores reportados no item 5.2.2, p. 67, ilustrados pelas linhas pontilhadas nas figuras e apresentados na Tabela 3. Esse fato indica que nenhuma alteração significativa, que pudesse comprometer a eficiência do processo de concentração, foi constatada no decorrer das 75 h de ED.

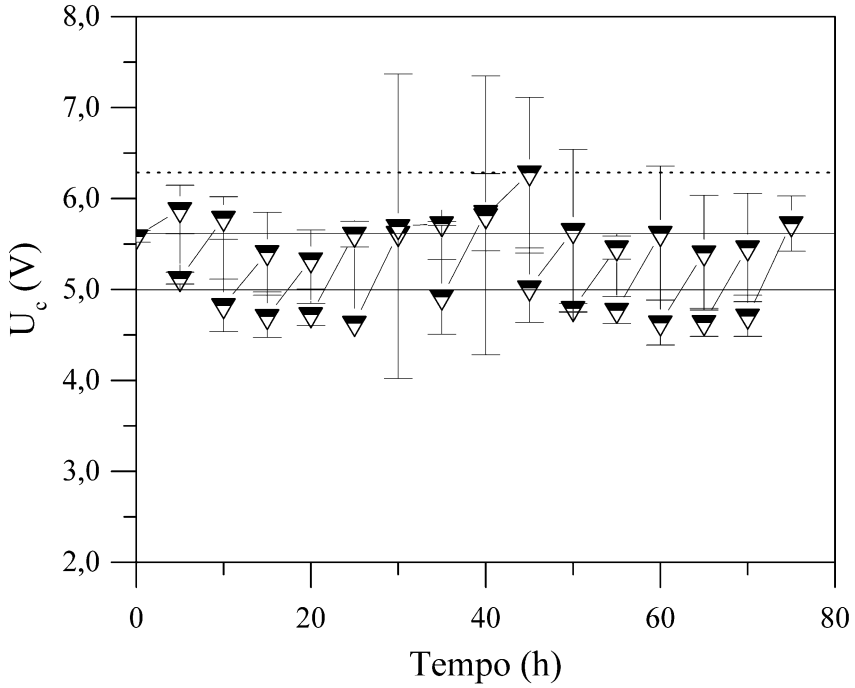

Figura 36. Comportamento dos valores médios de potencial da célula (U_c) em função do tempo de ED. Linha pontilhada indica U_c = (6,3 ± 0,3) V (recomendado na Etapa 2). Linha sólida superior indica U_c final, enquanto que a inferior indica U_c inicial (Tabela 3). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

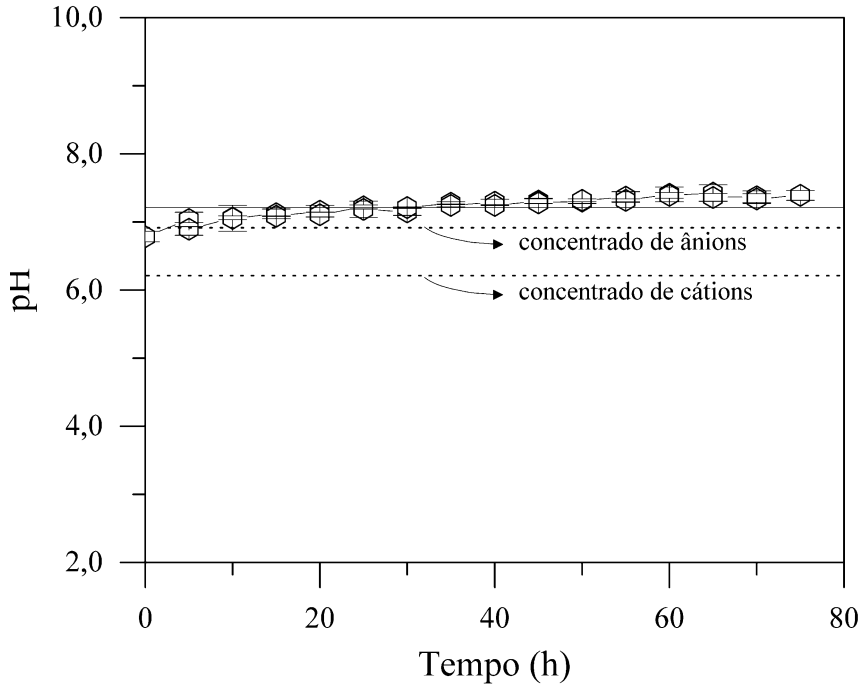

Figura 37. Valores médios de pH no reservatório concentrado em função do tempo de ED. Linhas pontilhadas indicam valores recomendados na Etapa 2. Linha sólida indica média dos valores de pH reportados (Tabela 3). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

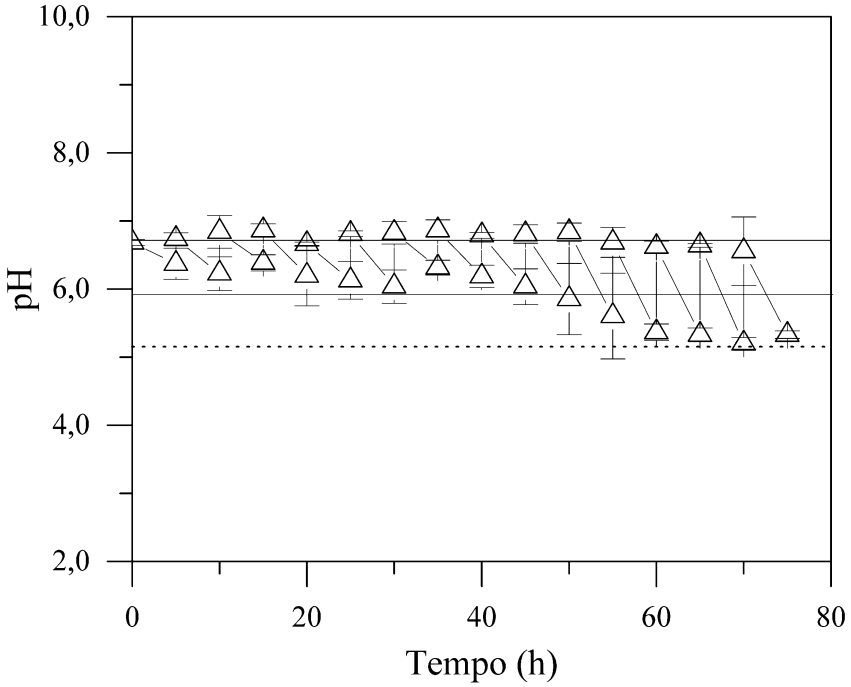

Figura 38. Comportamento dos valores médios de pH no reservatório diluído em função do tempo de ED. Linha pontilhada indica o valor médio recomendado na Etapa 2. A linha sólida superior indica a média dos valores inicias de pH, enquanto que a inferior indica a média dos valores finais (Tabela 3). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Tabela 3. Valores médios dos parâmetros reportados, bem como os valores recomendados na Etapa 2.

Parâmetro	Valor médio	Recomendado Etapa 2
td	(52,0 ± 2,9) %	50,0 %
ep Na^+	(49,8 ± 3,0) %	48,0 %
ep SO_4^{2-}	(46,7 ± 3,5) %	41,0 %
ep $H_xPO_4^{3-x}$.	(42,6 ± 12,2) %	36,0 %
U_c inicial	(5,0 ± 0,4) V	(6,3 ± 0,3) V
U_c final	(5,6 ± 0,2) V	
pH diluído inicial	6,7 ± 0,1	5,2 ± 0,1
pH diluído final	5,9 ± 0,4	
pH concentrado inicial	7,2 ± 0,2	6,9 ± 0,1 (concentrado de ânions)
pH concentrado final	7,3 ± 0,1	6,2 ± 0,3 (concentrado de cátions)

Conforme abordado no item 3.2.1 (p. 29), a precipitação de cristais de estruvita e/ou hidroxiapatita somente é efetiva quando a concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ é superior a 0,100 g L^{-1} [48,130,131]. A evolução da concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ ao longo do ensaio é exposta na Figura 39. Como pode ser visto, o valor mínimo de concentração necessário para que o processo de precipitação apresente eficiência satisfatória (0,100 g L^{-1}, linha pontilhada) é atingido após 65 h de experimento, obtendo-se uma concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ no reservatório concentrado igual a (0,103 ± 0,004) g L^{-1}.

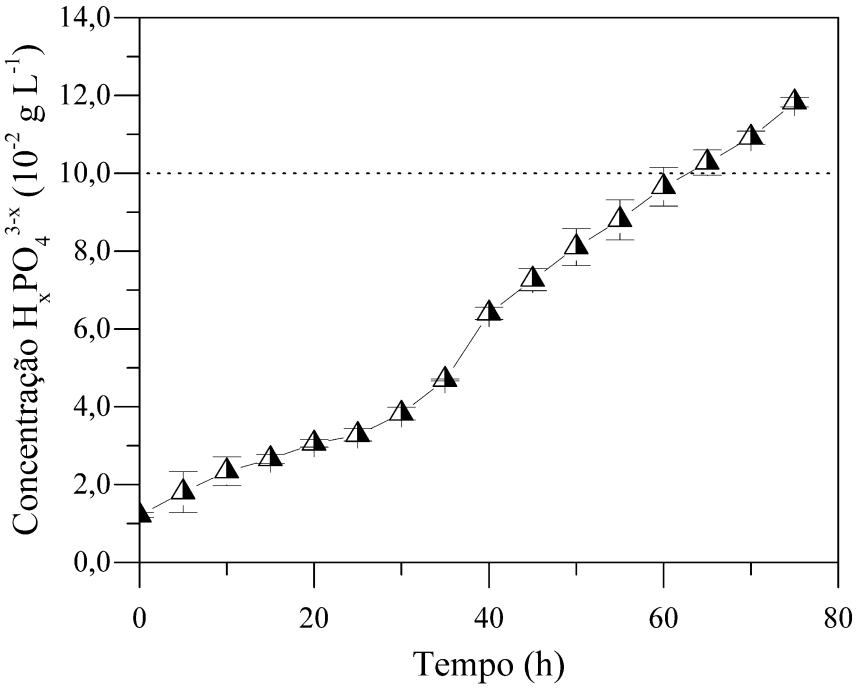

Figura 39. Concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório concentrado em função do tempo de experimento. A linha pontilhada indica o valor mínimo de concentração necessário para garantir uma precipitação/cristalização eficiente (0,100 g L^{-1}). Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

Os valores iniciais e finais da concentração de $H_xPO_4^{3-x}$, Na^+ e SO_4^{2-}, bem como seus respectivos fatores de concentração após 75 h de ED são apresentados na Tabela 4. O fator de concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ obtido ao final do ensaio, calculado pela Equação 11 (p. 39), é superior ao reportado por Wang e colaboradores [111], os quais obtiveram um fator de concentração igual a 4,2 após um período de até 5 h de ED aplicando uma densidade de corrente de 71,5 mA cm^{-2} em uma célula convencional com 6 pares de membranas aniônicas e catiônicas, cada uma com uma área efetiva de 99 cm². É superior, também, ao fator de

concentração apresentado por Zhang e colaboradores [85] (fc = 7) após 62 h de ED utilizando membranas monosseletivas com uma área total ativa de 192 cm² e uma densidade de corrente aplicada de 3,1 mA cm^{-2}.

Tabela 4. Concentração inicial e final de Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ no compartimento concentrado, bem como os respectivos valores de fator de concentração (fc).

Espécie Iônica	Concentração (g L^{-1})		Fator de concentração
	Inicial	Final	
Na^+	0,170 ± 0,001	1,931 ± 0,085	11,3 ± 0,6
SO_4^{2-}	0,264 ± 0,048	3,720 ± 0,165	14,2 ± 1,9
$H_xPO_4^{3-x}$	0,012 ± 0,001	0,118 ± 0,001	9,7 ± 0,4

Verdadeiramente, tal valor de fator de concentração só pode ser obtido após um longo período de operação. Esse fato pode ser atribuído à utilização de uma célula de eletrodiálise de bancada com baixa área efetiva de membrana (16 cm² de área efetiva cada membrana) [85]. Sendo assim, esse tempo pode ser substancialmente reduzido a partir da utilização de uma célula de ED próxima à aplicada em escala industrial. Para realizar essa projeção, calculou-se o fluxo (J) de $H_xPO_4^{3-x}$ ao longo do ensaio através da Equação 12 (p. 40), resultando em um valor médio de J = (- 0,4 ± 0,2) g m^{-2} h^{-1}, cerca de 10 vezes maior que o obtido por Liu *et al*. [67]. Considerando esse valor, para um sistema piloto de ED com 5 pares de membrana – cada uma com uma área efetiva de 172 cm² – e capacidade de tratar 2,5 L de solução, o tempo de operação de cada ciclo poderia ser reduzido de 5 h para 0,44 h (≈ 26 minutos), totalizando aproximadamente 6,5 h.

Assim como o $H_xPO_4^{3-x}$, o sódio e o sulfato também foram concentrados ao longo do ensaio (Tabela 4). O aumento dos valores de concentração de Na^+ e SO_4^{2-} pode ser observado nas Figuras 40 e 41, respectivamente. De acordo com diversos estudos [9,44,46,132–134], a presença desses íons pode afetar negativamente um posterior processo de precipitação/cristalização, aumentando o tempo de indução (tempo em que os primeiros sinais de precipitação são observados) e, consequentemente, retardando a recuperação de fosfato em estruvita e/ou hidroxiapatita. Sendo assim, convém a separação dos íons $H_xPO_4^{3-x}$ de outros íons coexistentes, como o Na^+ e, principalmente, o SO_4^{2-}.

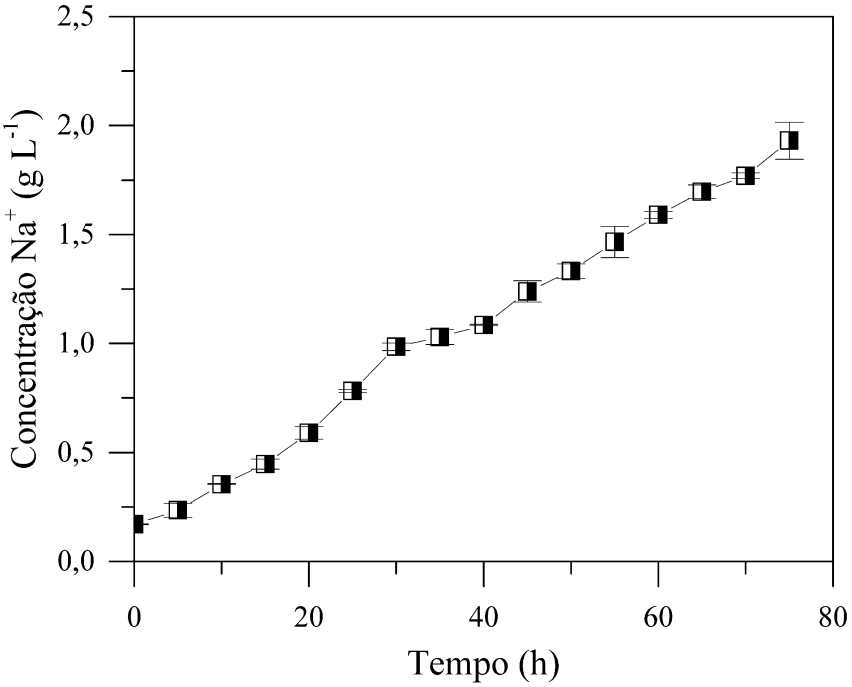

Figura 40. Concentração de Na^+ na solução do reservatório concentrado em função do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

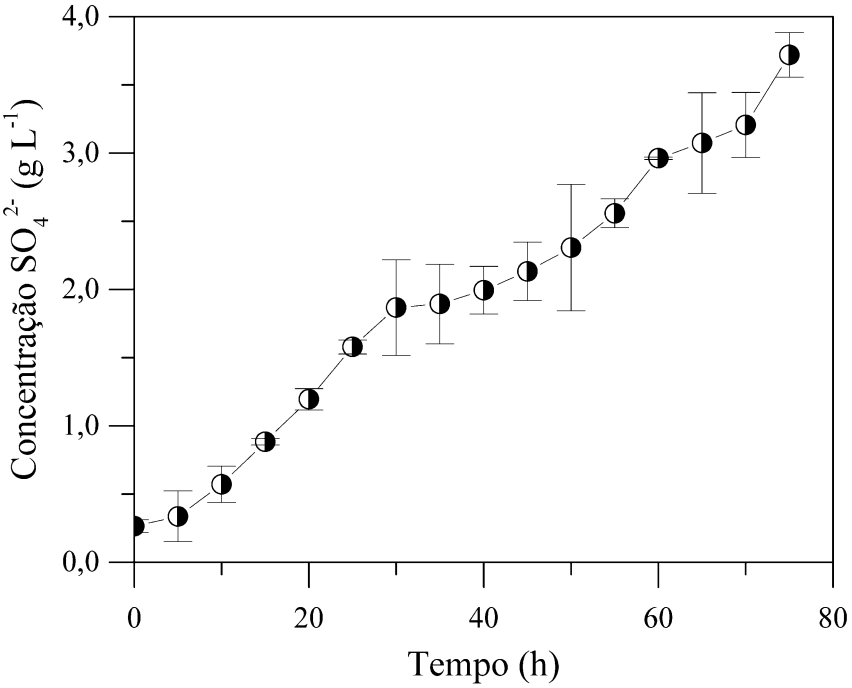

Figura 41. Concentração de SO_4^{2-} na solução do reservatório concentrado em função do tempo de experimento. Densidade de corrente = 0,7 mA cm^{-1} (75% da $i_{lim,MA1}$).

5.4. Etapa 4: Separação de sulfato e fosfato

Tendo em vista que o sódio e o fosfato apresentam, respectivamente, cargas elétricas positivas e negativas, a separação desses íons poderia ser atingida empregando a ED em condições convencionais de corrente ($i < i_{lim}$). Entretanto, a aplicação de densidades de corrente abaixo da limite seria ineficiente na separação de sulfato e fosfato, uma vez que ambos os íons são carregados negativamente. Sendo assim, esta etapa teve por objetivo avaliar a separação de sulfato e fosfato utilizando condições de densidade de corrente acima da limite. Para isso, empregou-se no reservatório diluído uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}, com condutividade (≈ 7,5 mS cm^{-1}), pH (≈ 7,0) e concentração de Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ (Tabela 3) similares às da solução concentrada obtida na etapa anterior. A curvas corrente-potencial obtidas para as membranas aniônica e catiônica são apresentadas, bem como a remoção de Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ da solução do reservatório diluído, a concentração $H_xPO_4^{3-x}$ no reservatório concentrado, o comportamento do potencial da célula e das membranas e os valores de pH das soluções dos reservatórios diluído e concentrado. A caracterização das membranas utilizadas também é discutida.

5.4.1. Curvas corrente-potencial

As curvas corrente-potencial obtidas para a membrana catiônica e aniônica são respectivamente apresentadas nas Figuras 42 e 43. Como pode ser observado, o formato de ambas as curvas é semelhante ao obtido na Etapa 2. A membrana catiônica apresentou um formato convencional [98], com 3 regiões e uma densidade de corrente limite, $i_{lim,MC}$ no ponto 1, de 8,7 mA cm^{-2}. A membrana aniônica, por sua vez, reportou um formato não convencional, com duas densidades de corrente limite, $i_{lim,MA1}$ = 5,0 mA cm^{-2} (ponto 1) e $i_{lim,MA2}$ = 20,6 mA cm^{-2} (ponto 2), sendo esse comportamento já discutido no item 5.2.1 (p. 64).

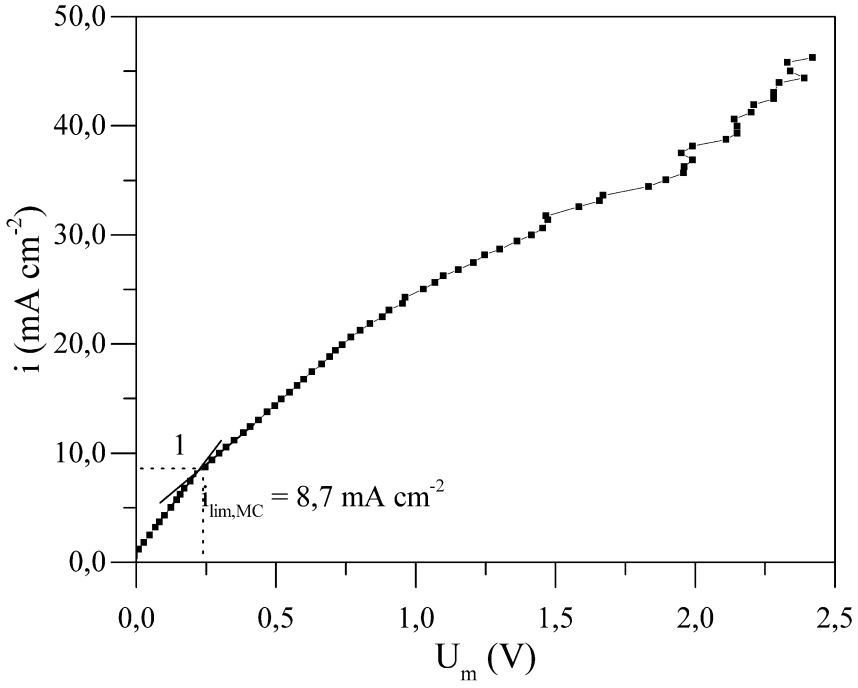

Figura 42. Curva corrente-potencial da membrana catiônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}.

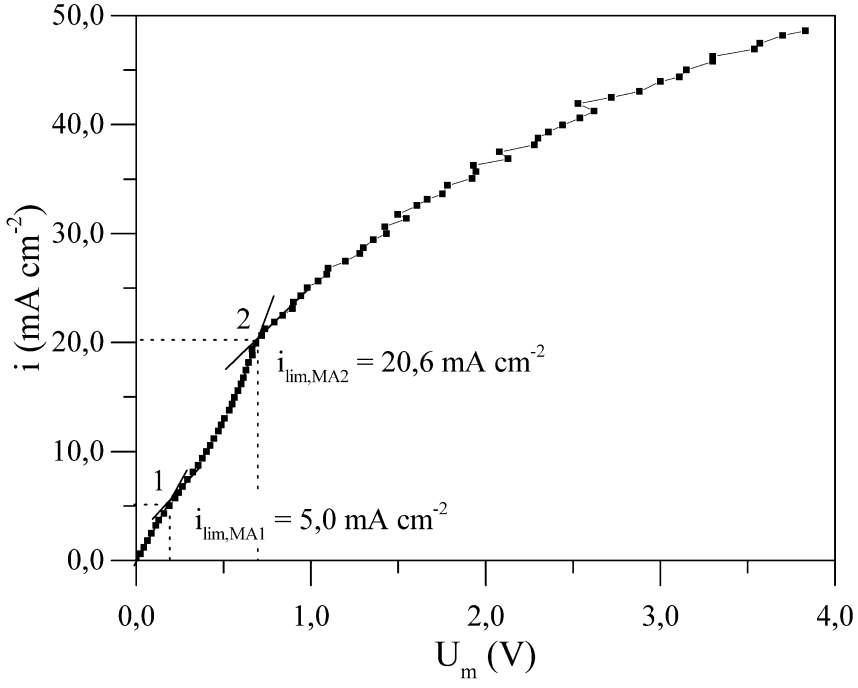

Figura 43. Curva corrente-potencial da membrana aniônica em contato com a solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}.

Considerando que nessa etapa é estudada a aplicação de densidades de corrente acima da limite para separar sulfato e fosfato, os ensaios de eletrodiálise (apresentados na sequência) foram realizados aplicando uma densidade de corrente acima da $i_{lim,MA2}$.

5.4.2. Eletrodiálise

Com base nas curvas corrente-potencial obtidas (item 5.4.1), aplicou-se ao longo dos ensaios de ED uma densidade de corrente de 25 mA cm^{-2}, correspondendo a aproximadamente 125 % da $i_{lim,MA2}$. Os experimentos foram conduzidos por 4 horas, tendo em vista que a partir desse tempo o valor máximo de potencial da fonte de corrente foi atingido.

O decréscimo da concentração dos íons Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório diluído é apresentado na Figura 44. Como pode ser observado, a concentração dos íons Na^+ diminuiu ao longo do tratamento, de (1,947 ± 0,026) g L^{-1} para (0,042 ± 0,010) g L^{-1}, conferindo um valor médio de remoção de (97,7 ± 0,1) %. Para o SO_4^{2-}, observou-se um comportamento semelhante ao Na^+, com um decréscimo nos valores de concentração de (3,630 ± 0,239) g L^{-1} para (0,201 ± 0,080) g L^{-1}, representando uma remoção média de (94,2 ± 0,1) %. Com relação à concentração de $H_xPO_4^{3-x}$, constatou-se a diminuição de seus valores na primeira meia hora de eletrodiálise, permanecendo aproximadamente constante após esse período. Ao final do ensaio, reportou-se uma remoção de fosfato de (18,7 ± 0,1) %, reduzindo a sua concentração no reservatório diluído de (0,127 ± 0,009) g L^{-1} para (0,105 ± 0,001) g L^{-1} – valor considerado satisfatório para um possível processo posterior de precipitação/cristalização (item 3.2.1, p. 29).

Como pode ser visto na Figura 45, os íons $H_xPO_4^{3-x}$ removidos do compartimento diluído foram transportados para o compartimento concentrado. No reservatório diluído, conforme abordado anteriormente, constatou-se uma remoção média de (0,022 ± 0,010) g L^{-1} de $H_xPO_4^{3-x}$ ao final do ensaio, enquanto que no reservatório concentrado se reportou uma concentração desse íon de (0,019 ± 0,004) g L^{-1}. Considerando o desvio padrão dos valores médios apresentados, evidencia-se a ausência de um possível envenenamento da membrana aniônica, conforme discutido no item 3.3.2 (p. 35).

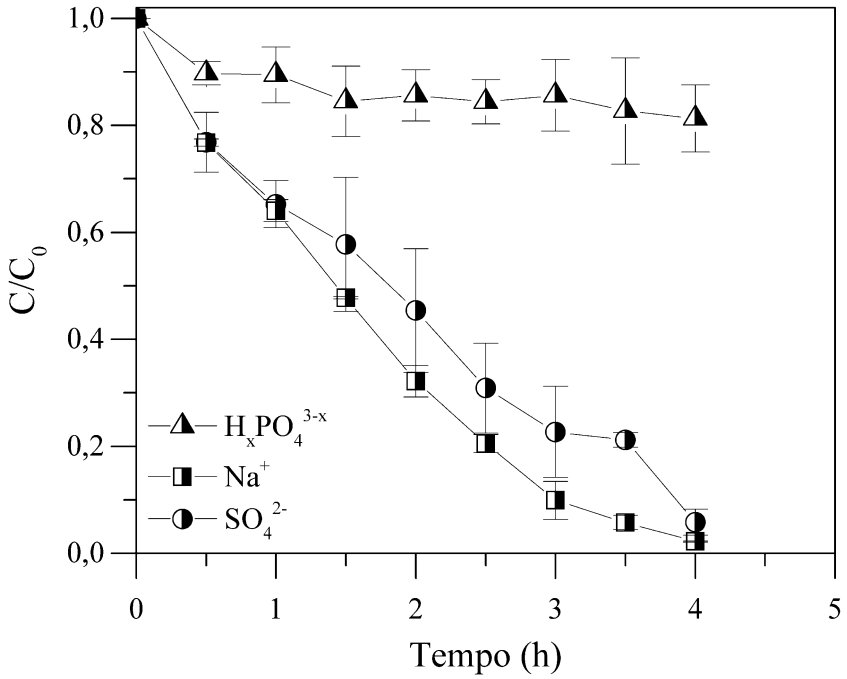

Figura 44. Decréscimo da concentração dos íons Na^+, SO_4^{2-} e $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório diluído ao longo dos experimentos de eletrodiálise. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$).

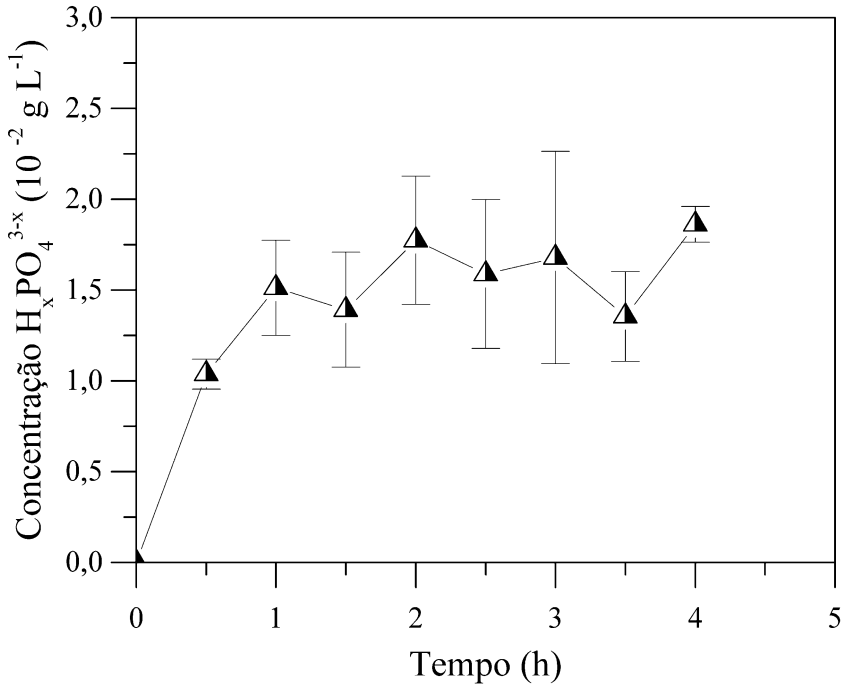

Figura 45. Concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ na solução do reservatório concentrado ao longo dos experimentos de eletrodiálise (limite detecção $H_xPO_4^{3-x}$ = 0,002 g L^{-1}). Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$).

A redução na concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ apenas nos primeiros instantes de ED pode ser associada à aplicação de uma densidade de corrente acima da $i_{lim,MA2}$. A utilização de tal condição de densidade de corrente possivelmente acarreta em um rápido decréscimo da concentração de íons na interface membrana aniônica/solução diluída. Esse comportamento é evidenciado pelos valores de potencial dessa membrana (Figura 46), os quais aumentam significativamente logo no início do ensaio, permanecendo praticamente constante após esse período [135–137]. Na Figura 46 também se observa que o potencial da célula aumenta sutilmente entre o início do ensaio e 0,5 h, possivelmente devido à polarização por concentração na interface membrana aniônica/solução diluída. Após esse período, seus valores aumentam gradativamente, assim como para a membrana catiônica, provavelmente em decorrência da desmineralização da solução no compartimento diluído.

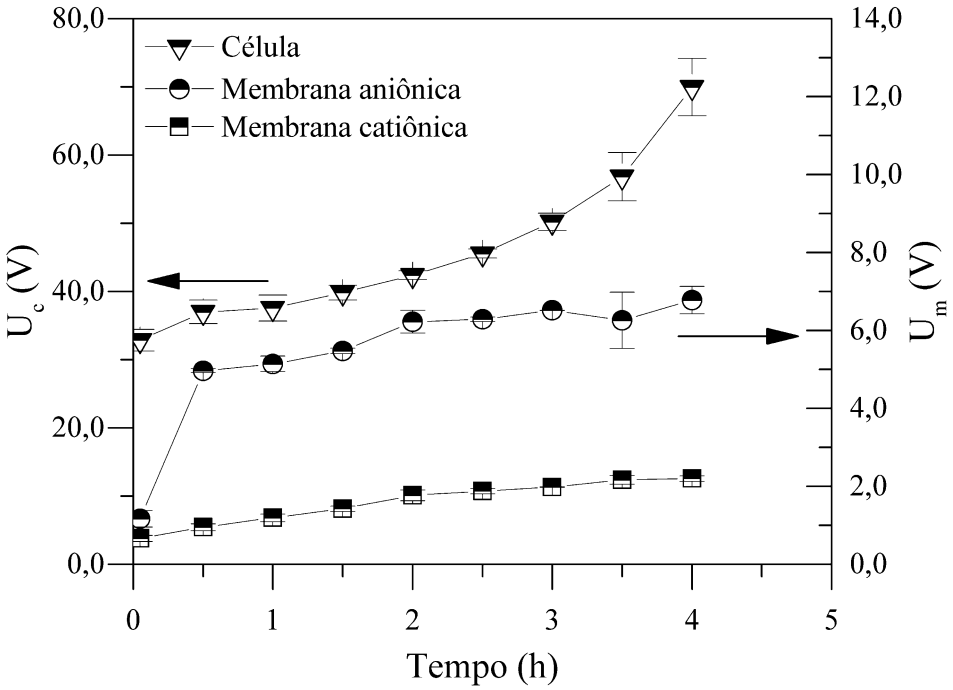

Figura 46. Comportamento do potencial da célula de ED (U_c) e das membranas aniônica e catiônica dispostas no compartimento central (U_m) empregando uma solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$).

A aplicação de tal condição de densidade de corrente permite promover intensa dissociação de água na interface membrana aniônica/solução diluída. Juntamente de uma possível dissociação das espécies de $H_xPO_4^{3-x}$, esse fato acarreta na abundância de íons H^+ e OH^- nessa região (Equação 13, p. 60). Os íons OH^- e/ou $H_xPO_4^{3-x}$ são transportados através da

membrana aniônica em direção ao compartimento concentrado, alcalinizando a solução ali contida, como pode ser observado na Figura 47. Já os íons H^+ são possivelmente acumulados na interface membrana aniônica/solução diluída, bem como na solução adjacente, reduzindo os valores de pH da solução no reservatório diluído (Figura 47).

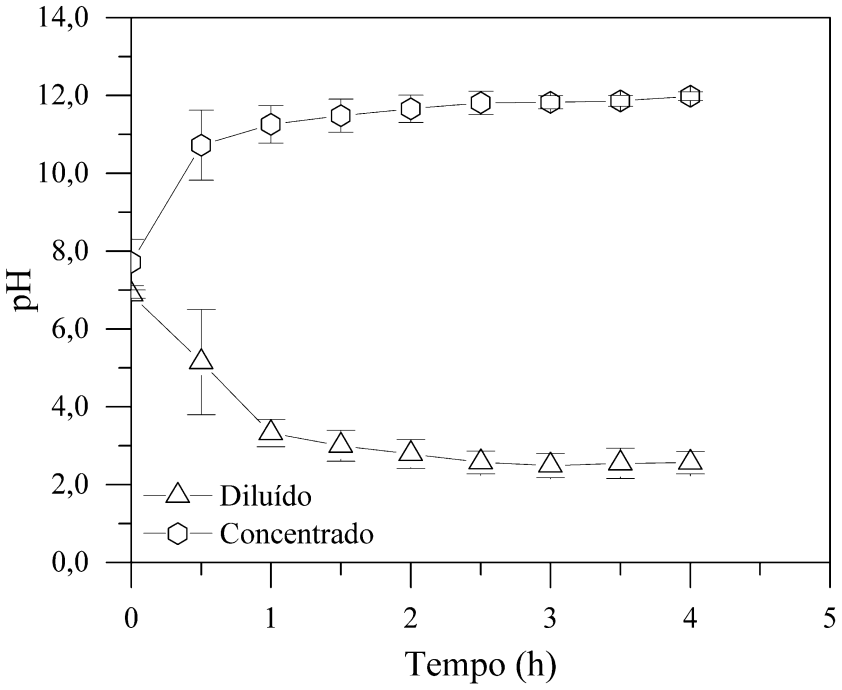

Figura 47. Valores médios de pH da solução no reservatório diluído e no reservatório concentrado ao longo do tempo de ensaio. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$).

O acúmulo de íons H^+ na interface membrana aniônica/solução diluída pode formar uma espécie de "efeito barreira", conforme já abordado no item 5.1.2 (p. 56). Ao adentrarem essa região em direção ao compartimento concentrado, os íons $H_xPO_4^{3-x}$ têm seu equilíbrio deslocado para a formação de H_3PO_4 por meio da ação dos H^+ (Equações 14-16, p. 60-61). Como consequência, esse fenômeno possibilita a separação dos íons SO_4^{2-} e/ou HSO_4^- do fosfato, cujo transporte através da membrana aniônica é impedido, podendo explicar a restrição na remoção desses íons a partir da primeira meia hora de tratamento. Por outro lado, a separação entre esses íons poderia ser explicada pela possível formação de PO_4^3 (abordado também no item 5.1.2, p. 56), resultado da dissociação das espécies de $H_xPO_4^{3-x}$.

De maneira análoga ao discutido no item 5.3 (p. 72), o tempo de operação pode ser reduzido ao utilizar uma célula de ED próxima à aplicada em escala industrial. Considerando o

mesmo sistema piloto abordado anteriormente (5 pares de membrana, cada uma com 172 cm^2 de área efetiva, e capacidade de tratar 2,5 L de solução), pode-se projetar o tempo de operação a partir do cálculo do fluxo (J) de sulfato, através da Equação 11 (p. 40). O fluxo médio reportado para esse íon foi de (- 26,1 ± 8,7) g m^{-2} h^{-1}, obtendo-se, assim, um tempo médio de operação de aproximadamente 0,46 h (≈ 28 minutos).

5.4.3. Caracterização da membrana aniônica por FT-IR/HATR

Ao final dos ensaios, a célula de eletrodiálise foi desmontada e as membranas empregadas nessa etapa foram analisadas. A Figura 48 apresenta a imagem das membranas catiônica e aniônica que estavam dispostas no compartimento central da célula. Comparando com a imagem das membranas virgens, apresentadas na Figura 10 (item 4.2, p. 45), pode-se observar na Figura 48(a) que a membrana catiônica permaneceu intacta, sem apresentar variação em sua cor ou estrutura. Entretanto, com relação à membrana aniônica, Figura 48(b), constatou-se uma mudança significativa na sua coloração na parte superior da membrana possivelmente devido a condições hidrodinâmicas da célula de ED, podendo indicar alguma alteração em sua estrutura, o que limitaria a sua aplicação nessas condições de tratamento.

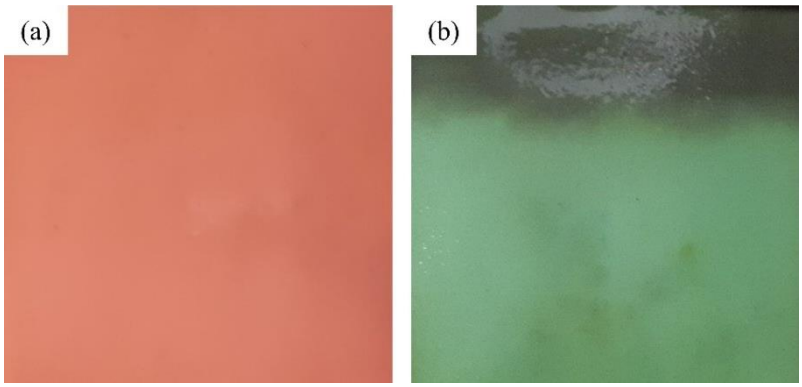

Figura 48. Imagem das membranas (a) catiônica e (b) aniônica após os ensaios de eletrodiálise em condições de densidade de corrente acima da limite e utilizando uma solução de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}. Densidade de corrente = 25 mA cm^{-1} (125% da $i_{lim,MA2}$).

A fim de avaliar uma possível alteração estrutural, a membrana aniônica foi analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada horizontal (FT-IR/HATR). Os espectros FT-IR/HATR obtidos para uma membrana aniônica virgem e para a empregada nos experimentos de ED são apresentados na Figura 49. Como pode ser observado na Figura 49(b), o espectro da membrana usada reportou a presença de um pico de absorção na região de 1050 cm^{-1}, não observado no espectro da membrana virgem, Figura 49(a), podendo indicar a presença de aminas terciárias em sua estrutura após o tratamento [117,138]. Estudos apontam que os grupos funcionais $–NR_3^+$ presentes na estrutura de uma membrana aniônica podem ser transformados em aminas terciárias devido a alcalinização da solução na interface membrana/solução concentrada, comumente observada quando condições de densidade de corrente acima da i_{lim} são empregadas [117,124,139,140].

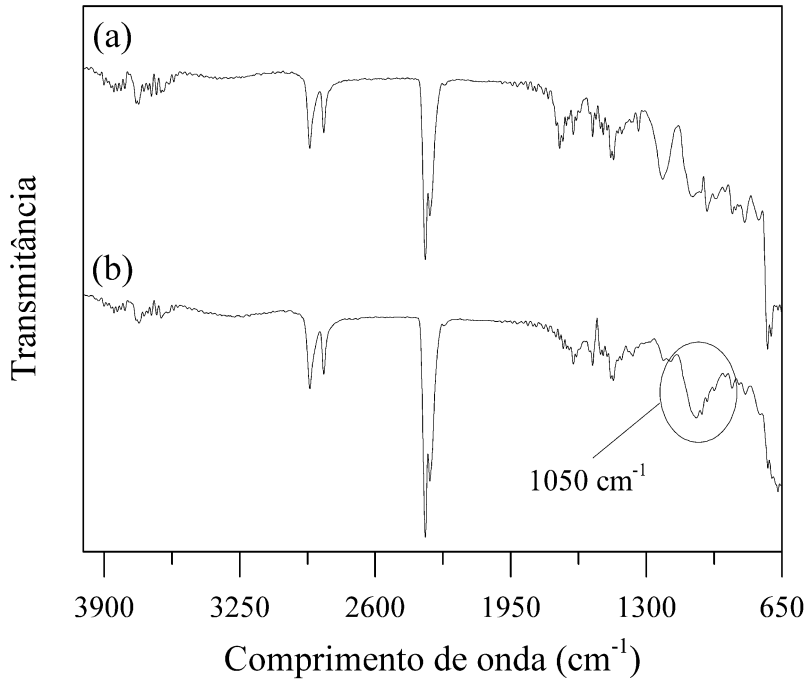

Figura 49. Espectros FT-IR/HATR obtidos para (a) membrana aniônica virgem e (b) membrana aniônica empregada nos ensaios de ED em condições de densidade de corrente acima da limite (25 mA cm^{-1}, 125% da $i_{lim,MA2}$).

De fato, essa provável alteração na estrutura da membrana é um entrave na operação da ED em condições de densidade de corrente acima da limite. Para superar essa limitação, recomenda-se o estudo de membranas aniônicas resistentes a meios alcalinos, como reportado por Yang e colaboradores [141]. Ainda, a utilização de membranas mais resistentes permitiria

a aplicação de densidades de corrente ainda maiores, possibilitando a diminuição da porcentagem de íons $H_xPO_4^{3-x}$ que são transportados do compartimento diluído para o compartimento concentrado no início dos experimentos.

5.5. Proposta de recuperação de fósforo usando a eletrodiálise em dois estágios

Com base nos resultados discutidos ao longo do trabalho, sugere-se a aplicação de um sistema experimental de eletrodiálise em dois estágios para recuperação de fósforo de águas residuárias municipais com baixo teor de fosfato, representado esquematicamente na Figura 50. O primeiro estágio, Figura 50(a), consiste na obtenção de uma solução concentrada em íons $H_xPO_4^{3-x}$ a partir de uma água residuária municipal com baixo teor de fosfato. Para isso, sugere-se operar o sistema de ED em condições convencionais de densidade de corrente ($i < i_{lim}$), trocando sucessivamente a solução do reservatório diluído (respeitando uma taxa de desmineralização de 50 %) até que fosse obtida uma concentração de $H_xPO_4^{3-x} \geq 0{,}120$ g L^{-1} no reservatório concentrado.

O segundo estágio, Figura 50(b), fundamenta-se na separação de ânions coexistentes nas águas residuárias municipais, como o sulfato, do fosfato em condições de densidade de corrente acima da limite ($i > i_{lim}$). A partir da solução concentrada obtida no estágio anterior, aplica-se uma densidade de corrente suficientemente elevada que promova a dissociação da água, possibilitando a formação de H_3PO_4 no compartimento diluído e impedindo o transporte do fosfato através da membrana aniônica – essa obrigatoriamente resistente à meios alcalinos.

O tempo total de operação pode ser obtido a partir dos dados de fluxo calculados nos itens 5.3 e 5.4.2. Considerando a utilização do mesmo sistema de ED – uma planta de eletrodiálise em escala piloto, com 5 pares de membranas íon-seletivas com área efetiva de 172 cm^2 cada e capacidade de tratar 2,5 L de solução –, o tempo total de operação seria de aproximadamente 7 h (6,5 h para o primeiro estágio e 0,5 h para o segundo estágio).

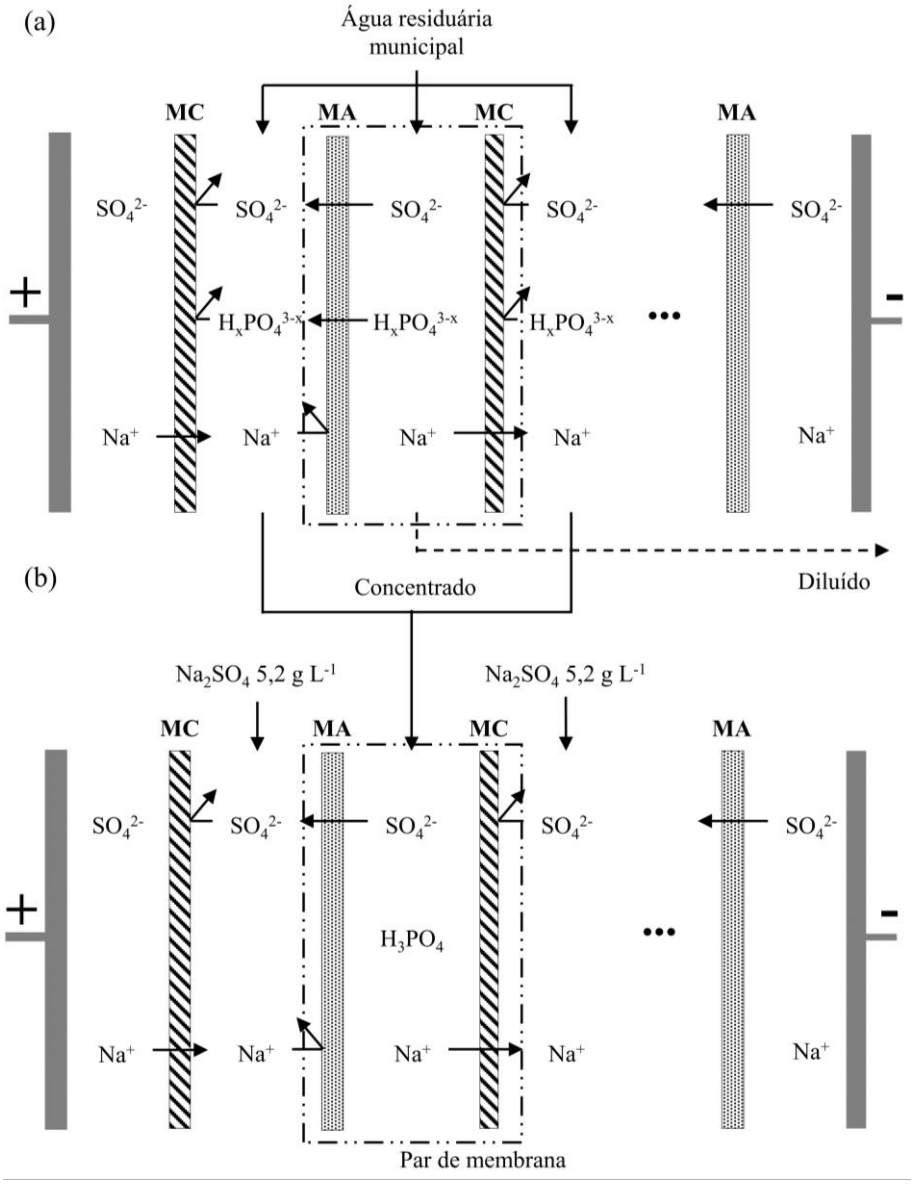

Figura 50. Representação esquemática do sistema experimental de eletrodiálise em dois estágios para recuperar fósforo a partir de águas residuárias municipais com baixo teor de fosfato.

6. CONCLUSÕES

Este estudo permitiu avaliar o emprego de um sistema de eletrodiálise no tratamento de uma solução com baixo teor de fosfato visando a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais. Na primeira etapa do trabalho, realizada com uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,65 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,33 g L^{-1}, foi possível observar que a curva corrente-potencial da membrana aniônica apresentou um formato não convencional, com duas densidades de corrente limite, possivelmente devido à disponibilidade de diferentes espécies de fosfato na solução, na membrana e/ou na interface membrana/solução de acordo com condições de pH. Nos ensaios de eletrodiálise, foi reportada uma extração percentual de íons $H_xPO_4^{3-x}$ por volta de 60,0 %, valor possivelmente restringido devido à dissociação das espécies de fosfato, levando a formação de PO_4^{3-}, ou ainda pela disponibilidade de H_3PO_4, decorrente das alterações dos valores de pH na interface membrana/solução e possibilitando a formação de uma espécie de "efeito barreira".

Na segunda etapa do trabalho, realizada com uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}, a curva corrente-potencial da membrana aniônica também apresentou duas densidades de corrente limite, o que pode ser explicado pela presença de diferentes espécies de sulfato na solução e/ou na interface membrana/solução. Os experimentos de eletrodiálise reportaram uma taxa de desmineralização superior a 90,0 %, valor no qual foram obtidas extrações percentuais para os íons Na^+, $H_xPO_4^{3-x}$ e SO_4^{2-} maiores que 80,0 %. Entretanto, ao exceder uma taxa de desmineralização de 50,0 %, foram percebidas alterações no sistema que pudessem comprometer a eficiência do tratamento, recomendando-se a sua interrupção e limitando a extração percentual dos íons em solução a valores < 48,0 %.

Na terceira etapa, também realizada com uma solução de $Na_2HPO_4.7H_2O$ 0,021 g L^{-1} + $NaH_2PO_4.H_2O$ 0,011 g L^{-1} + Na_2SO_4 0,481 g L^{-1}, obteve-se uma solução concentrada em fosfato trocando sucessivamente a solução do reservatório diluído após atingir uma taxa de desmineralização de 50,0 %. Observou-se que as condições de operação estabelecidas na segunda etapa foram obedecidas no decorrer dos ensaios de eletrodiálise, sendo possível atingir o valor mínimo necessário de concentração de $H_xPO_4^{3-x}$ para que um posterior processo de precipitação apresente eficiência satisfatória. Ainda, foi possível obter fatores de concentração de Na^+, $H_xPO_4^{3-x}$ e SO_4^{2-} superiores a 9,7.

Na quarta etapa, a aplicação de uma densidade de corrente acima da limite possibilitou promover a separação do sulfato e fosfato da solução concentrada ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 0,116 g L^{-1} + $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 0,085 g L^{-1} + Na_2SO_4 5,2 g L^{-1}) obtida na etapa anterior. Observou-se que a concentração de fosfato no reservatório diluído decresceu apenas no início do tratamento, transportando um valor inferior a 19,0 % de sua concentração inicial para o reservatório concentrado ao final da eletrodiálise. Esse comportamento é possivelmente associado à dissociação das espécies de fosfato e/ou da água na interface membrana/solução, podendo levar a formação de PO_4^{3-} e/ou H_3PO_4 nessa região, permitindo assim a separação entre sulfato e fosfato.

Ao final dos ensaios desta quarta etapa, observaram-se alterações estruturais na membrana aniônica, limitando o seu uso em condições de eletrodiálise acima da densidade de corrente limite. Espectros FT-IR/HATR indicaram a transformação dos grupos funcionais $-NR_3^+$ em aminas terciárias, possivelmente devido à alcalinização no lado concentrado da membrana em decorrência dos íons OH^- resultados na dissociação da água. Para superar essa limitação, sugere-se a utilização de membranas resistentes a meios alcalinos.

Com base nos resultados discutidos, é proposto um sistema experimental de eletrodiálise em dois estágios visando a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais com baixo teor de fosfato. O primeiro estágio consiste na obtenção de uma solução concentrada em fosfato, aplicando uma $i < i_{lim}$ e trocando sucessivamente a solução do reservatório diluído (respeitando uma taxa de desmineralização de 50 %) até que seja obtida uma concentração de $H_xPO_4^{3-x} \geq$ 0,120 g L^{-1} no reservatório concentrado. A partir da utilização de membranas resistentes a meios alcalinos, o segundo estágio se fundamenta na utilização de condições de densidade de corrente acima da limite, possibilitando assim a separação de ânions coexistentes nas águas residuárias municipais, como o sulfato, do fosfato.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o processo de eletrodiálise empregando membranas resistentes a meio alcalino;
- Com o emprego de membranas resistentes a meio alcalino, avaliar a aplicação de densidades de corrente mais elevadas;
- Avaliar o processo de separação de sulfato e fosfato utilizando solução com pH inicial inferior a 3;
- Testar outras configurações de célula de eletrodiálise utilizando o mesmo arranjo experimental;
- Avaliar o comportamento do sistema de eletrodiálise empregando uma solução com outros ânions presentes no efluente real;
- Testar o sistema de eletrodiálise utilizando efluente real;
- Avaliar o transporte das espécies de fosfato a partir da cronopotenciometria;
- Estudar a recuperação de fósforo por precipitação/cristalização a partir da solução concentrada obtida na eletrodiálise.

8. REFERÊNCIAS

[1] D.E. Canfield, E. Kristensen, B. Thamdrup, The phosphorus cycle, Advances in Marine Biology. 48 (2005) 419–440.

[2] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, Biologia molecular da célula (5a. ed.)., Grupo A - Artmed, 2000. http://public.eblib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=3234125 (accessed November 29, 2017).

[3] D.L. Childers, J. Corman, M. Edwards, J.J. Elser, Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle, BioScience. 61 (2011) 117–124. doi:10.1525/bio.2011.61.2.6.

[4] P. Cornel, C. Schaum, Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, Water Science & Technology. 59 (2009) 1069. doi:10.2166/wst.2009.045.

[5] D.L. Nelson, M.M. Cox, A.L. Lehninger, C. Termignoni, Princípios de bioquímica de Lehninger, 2014.

[6] J.J. Elser, M.E.S. Bracken, E.E. Cleland, D.S. Gruner, W.S. Harpole, H. Hillebrand, J.T. Ngai, E.W. Seabloom, J.B. Shurin, J.E. Smith, Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems, Ecology Letters. 10 (2007) 1135–1142. doi:10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x.

[7] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, B. Meesschaert, Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 45 (2014) 336–384. doi:10.1080/10643389.2013.866531.

[8] B. Ebbers, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus, Electrochimica Acta. 181 (2015) 90–99. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.097.

[9] Y. Ye, H.H. Ngo, W. Guo, Y. Liu, J. Li, Y. Liu, X. Zhang, H. Jia, Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater, Science of The Total Environment. 576 (2017) 159–171. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.078.

[10] R.E. Aduan, M. de F. Vilela, F.B. dos R. Júnior, Os Grandes Ciclos Biogeoquímicos do Planeta., (2004). http://www.cpac.embrapa.br/download/339/t (accessed November 27, 2017).

[11] W.H. Schlesinger, E.S. Bernhardt, Biogeochemistry: an analysis of global change, Third edition, Elsevier/Academic Press, Amsterdam ; Boston, 2013.

[12] Y. Liu, J. Chen, Phosphorus Cycle, in: Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, 2014. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.09043-6.

[13] D.P. Van Vuuren, A.F. Bouwman, A.H.W. Beusen, Phosphorus demand for the 1970–2100 period: A scenario analysis of resource depletion, Global Environmental Change. 20 (2010) 428–439. doi:10.1016/j.gloenvcha.2010.04.004.

[14] C.M. Mehta, W.O. Khunjar, V. Nguyen, S. Tait, D.J. Batstone, Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 45 (2015) 385–427. doi:10.1080/10643389.2013.866621.

[15] A.E. Ulrich, E. Frossard, On the history of a reoccurring concept: Phosphorus scarcity, Science of The Total Environment. 490 (2014) 694–707. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.050.

[16] K. Ashley, D. Cordell, D. Mavinic, A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse, Chemosphere. 84 (2011) 737–746. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.03.001.

[17] G. Pantano, G.M. Grosseli, A.A. Mozeto, P.S. Fadini, SUSTAINABILITY IN PHOSPHORUS USE: A QUESTION OF WATER AND FOOD SECURITY, Química Nova. (2016). doi:10.5935/0100-4042.20160086.

[18] D. Cordell, J.-O. Drangert, S. White, The story of phosphorus: Global food security and food for thought, Global Environmental Change. 19 (2009) 292–305. doi:10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.

[19] R.W. Scholz, A.E. Ulrich, M. Eilittä, A. Roy, Sustainable use of phosphorus: A finite resource, Science of The Total Environment. 461–462 (2013) 799–803. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.05.043.

[20] S.J. Van Kauwenbergh, World phosphate rock reserves and resources, IFDC, Muscle Shoals, AL, 2010.

[21] D. Cordell, S. White, Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security, Sustainability. 3 (2011) 2027–2049. doi:10.3390/su3102027.

[22] D.A. Buckingham, S.M. Jasinski, Historical statistics for mineral and material commodities in the United States, Phosphate Rock Statistics, 2012. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ds140-phosp.pdf.

[23] P. Walan, S. Davidsson, S. Johansson, M. Höök, Phosphate rock production and depletion: Regional disaggregated modeling and global implications, Resources, Conservation and Recycling. 93 (2014) 178–187. doi:10.1016/j.resconrec.2014.10.011.

[24] J. Cooper, R. Lombardi, D. Boardman, C. Carliell-Marquet, The future distribution and production of global phosphate rock reserves, Resources, Conservation and Recycling. 57 (2011) 78–86. doi:10.1016/j.resconrec.2011.09.009.

[25] U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Virgínia, 2017. https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf.

[26] O.F. Schoumans, F. Bouraoui, C. Kabbe, O. Oenema, K.C. van Dijk, Phosphorus management in Europe in a changing world, AMBIO. 44 (2015) 180–192. doi:10.1007/s13280-014-0613-9.

[27] European Commission, The European Critical Raw Materials review, Brussels, 2014.

[28] S. Hukari, L. Hermann, A. Nättorp, From wastewater to fertilisers — Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling, Science of The Total Environment. 542 (2016) 1127–1135. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.09.064.

[29] P.M. Melia, A.B. Cundy, S.P. Sohi, P.S. Hooda, R. Busquets, Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater, Chemosphere. 186 (2017) 381–395. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.07.089.

[30] V.H. Smith, G.D. Tilman, J.C. Nekola, Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems, Environmental Pollution. 100 (1999) 179–196.

[31] L.E. de-Bashan, Y. Bashan, Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003), Water Research. 38 (2004) 4222–4246. doi:10.1016/j.watres.2004.07.014.

[32] E.D. Roy, Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review, Ecological Engineering. 98 (2017) 213–227. doi:10.1016/j.ecoleng.2016.10.076.

[33] S.B. Mota, M. Von Sperling, Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção, 1st ed., ABES, Rio de Janeiro, 2009.

[34] A.R. Cardoso, Evolução urbana e o enriquecimento de sedimentos por metais-traço na barragem Mãe d'Água, sub-bacia do Arroio Dilúvio, RMPA/RS, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. http://hdl.handle.net/10183/33785 (accessed January 29, 2018).

[35] Y. Liu, G. Villalba, R.U. Ayres, H. Schroder, Global Phosphorus Flows and Environmental Impacts from a Consumption Perspective, Journal of Industrial Ecology. 12 (2008) 229–247. doi:10.1111/j.1530-9290.2008.00025.x.

[36] P.H. Raven, L.R. Berg, D.M. Hassenzahl, Environment, Wiley, Hoboken, NJ, 2011.

[37] M. Von Sperling, Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, 4ª, Editora UFMG, Minas Gerais, 2014.

[38] L.L. Albornoz, Eletrodiálise como tratamento terciário em uma estação de tratamento de efluentes de um Campus Universitário visando o reúso de água, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017. http://hdl.handle.net/10183/158235 (accessed December 6, 2017).

[39] BRASIL, Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005. http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459 (accessed December 10, 2017).

[40] BRASIL, Resolução CONAMA nº 410, de 04 de maio de 2009. Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, e no Art. 3o da Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008, 2009. http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=603 (accessed December 10, 2017).

[41] BRASIL, Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2011. http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf (accessed July 3, 2017).

[42] RIO GRANDE DO SUL, RESOLUÇÃO CONSEMA N º 355, de 13 de julho de 2017., 2017. http://www.laboratoriogreenlab.com.br/images/pdf_gerais/Consema_355-2017.pdf (accessed March 7, 2018).

[43] Z. Bradford-Hartke, J. Lane, P. Lant, G. Leslie, Environmental Benefits and Burdens of Phosphorus Recovery from Municipal Wastewater, Environmental Science & Technology. 49 (2015) 8611–8622. doi:10.1021/es505102v.

[44] A.T.K. Tran, Y. Zhang, D. De Corte, J.-B. Hannes, W. Ye, P. Mondal, N. Jullok, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated selectrodialysis/crystallization process, Journal of Cleaner Production. 77 (2014) 140–151. doi:10.1016/j.jclepro.2014.01.069.

[45] G.K. Morse, S.W. Brett, J.A. Guy, J.N. Lester, Phosphorus removal and recovery technologies, Science of the Total Environment. 212 (1998) 69–81.

[46] Warmadewanthi, J.C. Liu, Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater, Separation and Purification Technology. 64 (2009) 368–373. doi:10.1016/j.seppur.2008.10.040.

[47] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 39 (2009) 433–477. doi:10.1080/10643380701640573.

[48] M. Xie, H.K. Shon, S.R. Gray, M. Elimelech, Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction, Water Research. 89 (2016) 210–221. doi:10.1016/j.watres.2015.11.045.

[49] A.T.K. Tran, Y. Zhang, J. Lin, P. Mondal, W. Ye, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, Phosphate pre-concentration from municipal wastewater by selectrodialysis: Effect of competing components, Separation and Purification Technology. 141 (2015) 38–47. doi:10.1016/j.seppur.2014.11.017.

[50] K. Zhou, M. Barjenbruch, C. Kabbe, G. Inial, C. Remy, Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective, Journal of Environmental Sciences. 52 (2017) 151–159. doi:10.1016/j.jes.2016.04.010.

[51] K. Furuya, A. Hafuka, M. Kuroiwa, H. Satoh, Y. Watanabe, H. Yamamura, Development of novel polysulfone membranes with embedded zirconium sulfate-surfactant micelle mesostructure for phosphate recovery from water through membrane filtration, Water Research. 124 (2017) 521–526. doi:10.1016/j.watres.2017.08.005.

[52] D. Jiang, Y. Amano, M. Machida, Removal and recovery of phosphate from water by a magnetic Fe 3 O 4 @ASC adsorbent, Journal of Environmental Chemical Engineering. 5 (2017) 4229–4238. doi:10.1016/j.jece.2017.08.007.

[53] J.A. Marshall, B.J. Morton, R. Muhlack, D. Chittleborough, C.W. Kwong, Recovery of phosphate from calcium-containing aqueous solution resulting from biochar-induced calcium phosphate precipitation, Journal of Cleaner Production. 165 (2017) 27–35. doi:10.1016/j.jclepro.2017.07.042.

[54] J. Wan, C. Zhu, J. Hu, T.C. Zhang, D. Richter-Egger, X. Feng, A. Zhou, T. Tao, Zirconium-loaded magnetic interpenetrating network chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogels for phosphorus recovery from the aquatic environment, Applied Surface Science. 423 (2017) 484–491. doi:10.1016/j.apsusc.2017.06.201.

[55] M. Kumar, M. Badruzzaman, S. Adham, J. Oppenheimer, Beneficial phosphate recovery from reverse osmosis (RO) concentrate of an integrated membrane system using polymeric ligand exchanger (PLE), Water Research. 41 (2007) 2211–2219. doi:10.1016/j.watres.2007.01.042.

[56] R.S.S. Wu, K.H. Lam, J.M.N. Lee, T.C. Lau, Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin, Chemosphere. 69 (2007) 289–294. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.04.022.

[57] F. Zhang, J. Li, Z. He, A new method for nutrients removal and recovery from wastewater using a bioelectrochemical system, Bioresource Technology. 166 (2014) 630–634. doi:10.1016/j.biortech.2014.05.105.

[58] B. Valverde-Pérez, J.M. Fuentes-Martínez, X. Flores-Alsina, K.V. Gernaey, J.K. Huusom, B.G. Plósz, Control structure design for resource recovery using the enhanced biological phosphorus removal and recovery (EBP2R) activated sludge process, Chemical Engineering Journal. 296 (2016) 447–457. doi:10.1016/j.cej.2016.03.021.

[59] H. Zou, Y. Wang, Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization, Bioresource Technology. 211 (2016) 87–92. doi:10.1016/j.biortech.2016.03.073.

[60] S. Johansson, M. Ruscalleda, J. Colprim, Phosphorus recovery through biologically induced precipitation by partial nitritation-anammox granular biomass, Chemical Engineering Journal. 327 (2017) 881–888. doi:10.1016/j.cej.2017.06.129.

[61] N. Couto, P. Guedes, E.P. Mateus, C. Santos, M. Ribau Teixeira, L.M. Nunes, H.K. Hansen, C. Gutierrez, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, Phosphorus Recovery from a Water Reservoir–Potential of Nanofiltration Coupled to Electrodialytic Process, Waste and Biomass Valorization. 4 (2013) 675–681. doi:10.1007/s12649-012-9194-7.

[62] C. Niewersch, A.L. Battaglia Bloch, S. Yüce, T. Melin, M. Wessling, Nanofiltration for the recovery of phosphorus — Development of a mass transport model, Desalination. 346 (2014) 70–78. doi:10.1016/j.desal.2014.05.011.

[63] T. Schütte, C. Niewersch, T. Wintgens, S. Yüce, Phosphorus recovery from sewage sludge by nanofiltration in diafiltration mode, Journal of Membrane Science. 480 (2015) 74–82. doi:10.1016/j.memsci.2015.01.013.

[64] D. Dolar, K. Košutić, B. Vučić, RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory — removal of fluoride and phosphate, Desalination. 265 (2011) 237–241. doi:10.1016/j.desal.2010.07.057.

[65] X.-X. Wang, Y.-H. Wu, T.-Y. Zhang, X.-Q. Xu, G.-H. Dao, H.-Y. Hu, Simultaneous nitrogen, phosphorous, and hardness removal from reverse osmosis concentrate by microalgae cultivation, Water Research. 94 (2016) 215–224. doi:10.1016/j.watres.2016.02.062.

[66] S. Jiang, Y. Li, B.P. Ladewig, A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies, Science of The Total Environment. 595 (2017) 567–583. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.235.

[67] R. Liu, Y. Wang, G. Wu, J. Luo, S. Wang, Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment, Chemical Engineering Journal. (2017). doi:10.1016/j.cej.2017.03.149.

[68] R. Parés Viader, P.E. Jensen, L.M. Ottosen, J. Ahrenfeldt, H. Hauggaard-Nielsen, Sequential electrodialytic recovery of phosphorus from low-temperature gasification ashes of chemically precipitated sewage sludge, Waste Management. 60 (2017) 211–218. doi:10.1016/j.wasman.2016.11.030.

[69] L. Shi, Y. Hu, S. Xie, G. Wu, Z. Hu, X. Zhan, Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electrodialysis, Chemical Engineering Journal. 334 (2018) 134–142. doi:10.1016/j.cej.2017.10.010.

[70] L. Marder, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system, Separation and Purification Technology. 37 (2004) 247–255. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.011.

[71] C.-V. Gherasim, J. Křivčík, P. Mikulášek, Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal. 256 (2014) 324–334. doi:10.1016/j.cej.2014.06.094.

[72] L. Marder, Emprego da técnica de eletrodiálise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. http://hdl.handle.net/10183/2785 (accessed December 7, 2017).

[73] R.W. Baker, Membrane technology and applications, J. Wiley, Chichester; New York, 2004. http://www.123library.org/book_details/?id=20233 (accessed December 9, 2017).

[74] A.M. Bernardes, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, eds., Electrodialysis and Water Reuse, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-642-40249-4.

[75] V.A. Shaposhnik, K. Kesore, An early history of electrodialysis with permselective membranes, Journal of Membrane Science. 136 (1997) 35–39.

[76] C.A.C. Sequeira, Environmental Oriented Electrochemistry., Elsevier, Burlington, 1994. http://www.123library.org/book_details/?id=40825 (accessed December 9, 2017).

[77] M. de B. Machado, Avaliação do processo de eletrodiálise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. http://hdl.handle.net/10183/28928.

[78] M.A.S. Rodrigues, F.D.R. Amado, J.L.N. Xavier, K.F. Streit, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, Application of photoelectrochemical–electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents, Journal of Cleaner Production. 16 (2008) 605–611. doi:10.1016/j.jclepro.2007.02.002.

[79] D.C. Buzzi, L.S. Viegas, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis, Minerals Engineering. 40 (2013) 82–89. doi:10.1016/j.mineng.2012.08.005.

[80] L. Marder, G.O. Sulzbach, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, Removal of cadmium and cyanide from aqueous solutions through electrodialysis, Journal of the Brazilian Chemical Society. 14 (2003) 610–615.

[81] L. Marder, S.D. Bittencourt, J. Zoppas Ferreira, A.M. Bernardes, Treatment of molybdate solutions by electrodialysis: The effect of pH and current density on ions transport behavior, Separation and Purification Technology. 167 (2016) 32–36. doi:10.1016/j.seppur.2016.04.047.

[82] T. Benvenuti, R.S. Krapf, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira, Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis, Separation and Purification Technology. 129 (2014) 106–112. doi:10.1016/j.seppur.2014.04.002.

[83] T. Benvenuti, M.A. Siqueira Rodrigues, A.M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira, Closing the loop in the electroplating industry by electrodialysis, Journal of Cleaner Production. 155 (2017) 130–138. doi:10.1016/j.jclepro.2016.05.139.

[84] S.D. Bittencourt, L. Marder, T. Benvenuti, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes, Analysis of different current density conditions in the electrodialysis of zinc electroplating process

solution, Separation Science and Technology. (2017) 1–11. doi:10.1080/01496395.2017.1310896.

[85] Y. Zhang, E. Desmidt, A. Van Looveren, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen, Phosphate Separation and Recovery from Wastewater by Novel Electrodialysis, Environmental Science & Technology. 47 (2013) 5888–5895. doi:10.1021/es4004476.

[86] T. Benvenuti, Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012. http://hdl.handle.net/10183/60652.

[87] L. Marder, Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria, Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. http://hdl.handle.net/10183/10327.

[88] D.C. Buzzi, Aplicação da eletrodiálise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico., Tese, Universidade de São Paulo, 2012. http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-19072013-111743/pt-br.php.

[89] K.F. Streit, Estudo da aplicação da técnica de eletrodiálise no tratamento de efluentes de curtume, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. http://hdl.handle.net/10183/8391.

[90] W. Wang, R. Fu, Z. Liu, H. Wang, Low-resistance anti-fouling ion exchange membranes fouled by organic foulants in electrodialysis, Desalination. 417 (2017) 1–8. doi:10.1016/j.desal.2017.05.013.

[91] K.-E. Bouhidel, M. Rumeau, Ion-exchange membrane fouling by boric acid in the electrodialysis of nickel electroplating rinsing waters: generalization of our results, Desalination. 167 (2004) 301–310. doi:10.1016/j.desal.2004.06.139.

[92] B. Van der Bruggen, A. Koninckx, C. Vandecasteele, Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration, Water Research. 38 (2004) 1347–1353. doi:10.1016/j.watres.2003.11.008.

[93] M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren, Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis, Journal of Membrane Science. 520 (2016) 176–186. doi:10.1016/j.memsci.2016.07.013.

[94] H.-J. Lee, M.-K. Hong, S.-D. Han, S.-H. Cho, S.-H. Moon, Fouling of an anion exchange membrane in the electrodialysis desalination process in the presence of organic foulants, Desalination. 238 (2009) 60–69. doi:10.1016/j.desal.2008.01.036.

[95] Y. Wang, Z. Zhang, C. Jiang, T. Xu, Recovery of gamma-aminobutyric acid (GABA) from reaction mixtures containing salt by electrodialysis, Separation and Purification Technology. 170 (2016) 353–359. doi:10.1016/j.seppur.2016.07.002.

[96] W. Pronk, M. Biebow, M. Boller, Electrodialysis for Recovering Salts from a Urine Solution Containing Micropollutants, Environmental Science & Technology. 40 (2006) 2414–2420. doi:10.1021/es051921i.

[97] V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sistat, G. Pourcelly, Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, Desalination. 342 (2014) 85–106. doi:10.1016/j.desal.2014.01.008.

[98] T. Scarazzato, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, D.C.R. Espinosa, Current-voltage curves for treating effluent containing HEDP: determination of the limiting

current, Brazilian Journal of Chemical Engineering. 32 (2015) 831–836. doi:10.1590/0104-6632.20150324s00003511.

[99] H.-J. Lee, H. Strathmann, S.-H. Moon, Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity, Desalination. 190 (2006) 43–50. doi:10.1016/j.desal.2005.08.004.

[100] R. Valerdi-Perez, J. Ibáñez-Mengual, Current—voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents, Desalination. 141 (2001) 23–37.

[101] Y. Tanaka, Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane, Journal of Membrane Science. 350 (2010) 347–360. doi:10.1016/j.memsci.2010.01.010.

[102] Y. Tanaka, Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis, Journal of Membrane Science. 203 (2002) 227–244. doi:10.1016/S0376-7388(02)00011-X.

[103] H. Strathmann, J.. Krol, H.-J. Rapp, G. Eigenberger, Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes, Journal of Membrane Science. 125 (1997) 123–142. doi:10.1016/S0376-7388(96)00185-8.

[104] V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko, M.K. Urtenov, K.A. Lebedev, V.V. Bugakov, Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes, Russian Journal of Electrochemistry. 48 (2012) 692–703. doi:10.1134/S102319351206016X.

[105] M.K. Urtenov, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Vasil'eva, P. Sistat, G. Pourcelly, Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells, Journal of Membrane Science. 447 (2013) 190–202. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.033.

[106] A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko, Effect of electroconvection during pulsed electric field electrodialysis. Numerical experiments, Electrochemistry Communications. 51 (2015) 1–5. doi:10.1016/j.elecom.2014.11.021.

[107] L.M. Ottosen, P.E. Jensen, G.M. Kirkelund, Phosphorous recovery from sewage sludge ash suspended in water in a two-compartment electrodialytic cell, Waste Management. 51 (2016) 142–148. doi:10.1016/j.wasman.2016.02.015.

[108] P. Guedes, N. Couto, L.M. Ottosen, A.B. Ribeiro, Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process, Waste Management. 34 (2014) 886–892. doi:10.1016/j.wasman.2014.02.021.

[109] H. Herzel, O. Krüger, L. Hermann, C. Adam, Sewage sludge ash — A promising secondary phosphorus source for fertilizer production, Science of The Total Environment. 542 (2016) 1136–1143. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.059.

[110] P. Guedes, C. Magro, N. Couto, A. Mosca, E.P. Mateus, A.B. Ribeiro, Potential of the electrodialytic process for emerging organic contaminants remediation and phosphorus separation from sewage sludge, Electrochimica Acta. 181 (2015) 109–117. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.167.

[111] X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, H. Feng, C. Li, T. Xu, Phosphate Recovery from Excess Sludge by Conventional Electrodialysis (CED) and Electrodialysis with Bipolar Membranes (EDBM), Industrial & Engineering Chemistry Research. 52 (2013) 15896–15904. doi:10.1021/ie4014088.

[112] X. Wang, X. Zhang, Y. Wang, Y. Du, H. Feng, T. Xu, Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor, Journal of Membrane Science. 490 (2015) 65–71. doi:10.1016/j.memsci.2015.04.034.

[113] T. Benvenuti, C.R. Gally, C.S. Bitencourt, A.M. Bernardes, J. Zoppas-Ferreira, Application of advanced oxidation processes and membrane technologies for tertiary treatment of domestic sewage, in: United Kingdom, 2016. http://www.ioa-ea3g.org/publications/proceeding-and-books.html.

[114] M.C. Martí-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions, Journal of Membrane Science. 466 (2014) 45–57. doi:10.1016/j.memsci.2014.04.033.

[115] T. Scarazzato, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, D.C. Romano Espinosa, Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis, Journal of Cleaner Production. 91 (2015) 241–250. doi:10.1016/j.jclepro.2014.12.046.

[116] C. Mahendra, P.M. Satya Sai, C. Anand Babu, Current–voltage characteristics in a hybrid electrodialysis–ion exchange system for the recovery of cesium ions from ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile, Desalination. 353 (2014) 8–14. doi:10.1016/j.desal.2014.08.025.

[117] J.-H. Choi, S.-H. Moon, Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties, Journal of Colloid and Interface Science. 265 (2003) 93–100. doi:10.1016/S0021-9797(03)00136-X.

[118] Y. Zhang, B. Van der Bruggen, L. Pinoy, B. Meesschaert, Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis, Journal of Membrane Science. 332 (2009) 104–112. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.030.

[119] N. Káňavová, L. Machuča, D. Tvrzník, Determination of limiting current density for different electrodialysis modules, Chemical Papers. 68 (2014). doi:10.2478/s11696-013-0456-z.

[120] N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly, Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes: current–voltage characteristics, Journal of Membrane Science. 189 (2001) 129–140.

[121] E.D. Belashova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, P. Sistat, G. Pourcelly, Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment, Journal of Membrane Science. 542 (2017) 177–185. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.002.

[122] I. Puigdomenech, DataBase (Hydrochemical Equilibrium- Constant Database) and SPANA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) Programs, School of Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Sweden, 2015. https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254.

[123] M. Chandramowleeswaran, K. Palanivelu, Treatability studies on textile effluent for total dissolved solids reduction using electrodialysis, Desalination. 201 (2006) 164–174. doi:10.1016/j.desal.2005.10.042.

[124] M. Persico, S. Mikhaylin, A. Doyen, L. Firdaous, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, L. Bazinet, Prevention of peptide fouling on ion-exchange membranes during electrodialysis

in overlimiting conditions, Journal of Membrane Science. 543 (2017) 212–221. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.039.

[125] V.. Shaposhnik, T.. Eliseeva, Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes, Journal of Membrane Science. 161 (1999) 223–228. doi:10.1016/S0376-7388(99)00114-3.

[126] A. Bukhovets, T. Eliseeva, N. Dalthrope, Y. Oren, The influence of current density on the electrochemical properties of anion-exchange membranes in electrodialysis of phenylalanine solution, Electrochimica Acta. 56 (2011) 10283–10287. doi:10.1016/j.electacta.2011.09.025.

[127] V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko, Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature, Journal of Membrane Science. 479 (2015) 28–38. doi:10.1016/j.memsci.2015.01.015.

[128] T. Benvenuti, M. García-Gabaldón, E.M. Ortega, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, J. Zoppas-Ferreira, Influence of the co-ions on the transport of sulfate through anion exchange membranes, Journal of Membrane Science. 542 (2017) 320–328. doi:10.1016/j.memsci.2017.08.021.

[129] B. Ebbers, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, Comparison of two different electrodialytic cells for separation of phosphorus and heavy metals from sewage sludge ash, Chemosphere. 125 (2015) 122–129. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.013.

[130] A. Guadie, S. Xia, W. Jiang, L. Zhou, Z. Zhang, S.W. Hermanowicz, X. Xu, S. Shen, Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor, Journal of Environmental Sciences. 26 (2014) 765–774. doi:10.1016/S1001-0742(13)60469-6.

[131] Y.-H. Song, G.-L. Qiu, P. Yuan, X.-Y. Cui, J.-F. Peng, P. Zeng, L. Duan, L.-C. Xiang, F. Qian, Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions, Journal of Hazardous Materials. 190 (2011) 140–149. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.03.015.

[132] Y.-J. Shih, R.R.M. Abarca, M.D.G. de Luna, Y.-H. Huang, M.-C. Lu, Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions, Chemosphere. 173 (2017) 466–473. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.01.088.

[133] I. Kabdaszli, S.A. Parsons, O. Tünaya, Effect of major ions on induction time of struvite precipitation, Croatica Chemica Acta. 79 (2006) 243–251.

[134] X. Chen, H. Kong, D. Wu, X. Wang, Y. Lin, Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal, Journal of Environmental Sciences. 21 (2009) 575–580. doi:10.1016/S1001-0742(08)62310-4.

[135] L. Marder, E.M. Ortega Navarro, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry, Journal of Membrane Science. 284 (2006) 267–275. doi:10.1016/j.memsci.2006.07.039.

[136] N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly, Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes, Journal of Membrane Science. 228 (2004) 65–76. doi:10.1016/j.memsci.2003.09.012.

[137] T. Scarazzato, Z. Panossian, M. García-Gabaldón, E.M. Ortega, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, D.C.R. Espinosa, Evaluation of the transport properties of copper ions through a heterogeneous ion-exchange membrane in etidronic acid solutions by chronopotentiometry, Journal of Membrane Science. 535 (2017) 268–278. doi:10.1016/j.memsci.2017.04.048.

[138] F.A. Carey, R.M. Giuliano, Organic chemistry, Ninth edition, McGraw-Hill, New York, NY, 2014.

[139] V.I. Zabolotskiy, A.Y. But, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova, S.S. Melnikov, Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electrodialysis conditions, Journal of Membrane Science. 526 (2017) 60–72. doi:10.1016/j.memsci.2016.12.028.

[140] U.-S. Hwang, J.-H. Choi, Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions, Separation and Purification Technology. 48 (2006) 16–23. doi:10.1016/j.seppur.2004.11.014.

[141] Z. Yang, J. Ran, B. Wu, L. Wu, T. Xu, Stability challenge in anion exchange membrane for fuel cells, Current Opinion in Chemical Engineering. 12 (2016) 22–30. doi:10.1016/j.coche.2016.01.009.