



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



MAYARA TEIXEIRA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CATIONICAS À BASE DE ACETATO
DE CELULOSE PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE**

Uberlândia

2026

MAYARA TEIXEIRA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS À BASE DE ACETATO DE
CELULOSE PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM ELETRODIÁLISE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciências.

Orientadora: Miriam Maria de Resende
Co-orientador: Rafael Bruno Vieira

Uberlândia

2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586d
2026

Silva, Mayara Teixeira da, 1997-
Desenvolvimento de membranas catiônicas à base de acetato de celulose
para potencial aplicação em eletrodialise [recurso eletrônico] / Mayara Teixeira
da Silva. -- 2026.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.

Coorientador: Rafael Bruno Vieira.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-
graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.11016>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.). II.
Vieira, Rafael Bruno, 1981-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

André Carlos Francisco
Bibliotecário(a)-Documentalista - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 4/2026, PPGEQ				
Data:	26 de agosto de 2026	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:10
Matrícula do Discente:	12213EQU003				
Nome do Discente:	Mayara Teixeira da Silva				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de Membranas Catiônicas à Base de Acetato de Celulose para Potencial Aplicação em Eletrodialise				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Produção de membranas de troca iônica para células de eletrodialise				
ODS-ONU:	ODS 6 - Água Potável e Saneamento, ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura e ODS12 - Consumo e Produção Responsáveis				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Romilda Fernandez Felisbino - PPGEQ/UNIFESP/Campus Diadema, Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim - CTEC/UFAL, Fábio de Oliveira Arouca - PPGEQ/UFU, Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, Rafael Bruno Vieira - PPGEQ/UFU, coorientador, e Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Rafael Bruno Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/08/2026, às 11:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio de Oliveira Arouca, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/08/2026, às 11:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ROMILDA FERNANDEZ FELISBINO, Usuário Externo**, em 26/08/2026, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/08/2026, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim, Usuário Externo**, em 26/08/2026, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/08/2026, às 11:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7608542** e o código CRC **A7A856F4**.

Dedico este trabalho a Deus, à minha família, aos meus amigos e a todos que fizeram parte dessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter permitido que eu vivenciasse essa experiência, por ter cuidado de mim, falado comigo, me dado tudo o que era necessário para que eu conseguisse chegar até aqui e por ter colocado as pessoas certas no meu caminho.

À minha família por todo o apoio, exemplo, cuidado, incentivo e momentos confortantes.

Ao meu amigo Diogo, por ter sido a luz e inspiração que eu precisava em diversos momentos, Diogo eu não seria nem engenheira sem você, que Deus te abençoe abundantemente.

Às minhas amigas Jamyla, Júlia, Victória, Sabrina, Letícia, Andreza, Clarisse, Lissa, Kamila e Bruna pelos momentos divertidos, reflexivos e angustiantes que vivenciamos. Júlia você é tão louca quanto eu, agradeço imensamente Deus ter te colocado na minha vida, que Ele te abençoe grandemente e te faça alcançar todos os seus sonhos, você é muito foda.

Aos meus amigos do laboratório de saneamento por todo acolhimento, bons momentos e troca de experiências que tivemos, em especial ao Henrique por sempre me salvar das coisas elétricas que a gente usa e não sabe mexer kkkkkk.

Ao pessoal do Canadá onde eu fiz intercâmbio, foi uma experiência incrível ficar na casa da Tali e me enturmar com o Leandro, Carol, Lucas e Isabelle. How not to bake era pra ter dado muita audiência no Canadá Tali kkkkk. Agradeço aos meus colegas Ibrahim, Youssef, Martino e Sandra por todo o suporte e vivências que tivemos. À Valerie por todo o conhecimento laboratorial, pelas ameixas e todo o carinho. Às minhas amigas Natasha e Soraya por toda companhia e aventuras que tivemos .

Aos meus amigos do Nucbio por compartilharem suas caminhadas, experiências, loucuras e momentos divertidos comigo. Dentre eles, à minha panelinha com quem eu pude contar, desabafar, crescer e viver experiências incríveis, em especial à Adrielle por sempre me adotar e me dar juízo, à Tais pela inspiração e companheirismo e à Amanda por me ajudar em inúmeros momentos, você é uma pesquisadora muito foda. À minha mentora e inspiração Jéssica, por ter passado por todas as pedras, me guiado pelos caminhos certos e me ensinado todas as loucuras que eu precisava ter coragem de botar em prática. Ao Victor e à Gisele, meu time Mosaic, por todo apoio, troca de conhecimentos e aventuras que tivemos, amei todos os nossos rolês. É claro que eu não ia deixar de mencionar às forças do caos (Matheus) e dos problemas (José), graças a vocês terei muita história para contar e por muito tempo kkkkk podem ter certeza de que sentirei falta de cada uma delas.

Aos meus ptxicuricos por me darem momentos para relaxar e me divertir, que saudade de vocês.

Aos meus amigos do PET por me auxiliarem nessa caminhada, agradeço de coração por todos os momentos que tivemos, vocês me ajudaram a chegar aonde eu nem sonhava.

Aos técnicos José Henrique, Magayver, Roni, Vitor, Rafael, Cristiane e Ulysses por serem amigáveis, pacientes e sempre me ajudarem quando eu tinha dúvidas sobre as técnicas e equipamentos.

Aos meus professores, por terem passado um pouco do conhecimento e experiência deles, em especial ao Fábio Arouca, Sarah Arvelos, além do meu co-orientador Rafael Vieira e da minha orientadora Miriam Resende.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida durante o curso, assim como as demais agências de fomento pelo suporte à pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e instalações oferecidas.

À minha psicóloga por ouvir todos os meus desabafos e angústias durante todo esse processo.

Ao Sebrae de Uberlândia, à Tecno UFU e ao Uberlândia Summit por me fazerem sonhar e ter aquele brilho nos olhos novamente.

E por fim eu agradeço a mim mesma, por ter sido louca o suficiente para não desistir. A gente imaginava que nem conseguiria passar em cálculo ou terminar o curso, cara fomos até o Canadá kkkkkk, somos doutoras! Passamos por muitas, muuuuitas pedras, mas graças a Deus seguimos em frente e chegamos até aqui, então parabéns para a gente.

“Quando a dificuldade aumentar, aumente a sua
fé.”

Will Borges

RESUMO

A poluição da água por metais pesados representa sérios riscos ambientais e à saúde pública, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias de tratamento que sejam economicamente viáveis e sustentáveis. Neste contexto, este trabalho investigou o desenvolvimento e o desempenho de membranas de troca iônica à base de acetato de celulose (CA) por duas abordagens complementares: (i) incorporação de resíduos de teclados descartados e (ii) funcionalização com polietilenimina (PEI). Na primeira abordagem, foram produzidas membranas MStd (CA), MR (CA com resina catiônica comercial) e MKey (CA com partículas de teclado), avaliadas com e sem ativação ácida. As análises físico-químicas indicaram que MR e MKey apresentaram aumento significativo na capacidade de troca iônica (IEC) e na permeabilidade hidráulica, mantendo porosidade e absorção de água semelhantes à MStd, o que evidencia uma incorporação eficiente das fases adicionadas. Ensaios de difusão com Cu^{2+} (1200 ppm) mostraram que as membranas ativadas atingiram o equilíbrio mais rapidamente (180–240 min), indicando melhoria na cinética de transporte iônico. Na segunda abordagem, membranas CA/PEI foram desenvolvidas por uma estratégia simples de mistura, sem etapas de pós-funcionalização. A incorporação de PEI foi confirmada por FTIR e IEC, resultando em um aumento de aproximadamente três vezes na capacidade de troca iônica, sem prejuízo da permeabilidade hidráulica. Os experimentos de difusão revelaram transporte preferencial de Cu^{2+} em relação ao Zn^{2+} em sistemas binários, apesar da redução global do fluxo devido à competição por sítios ativos, indicando maior afinidade dos grupos amina da PEI por íons de cobre. De forma geral, ambas as estratégias demonstraram potencial para aprimorar a funcionalidade e o desempenho de membranas de CA, seja por meio da valorização de resíduos poliméricos ou da modificação química da matriz. Os resultados evidenciam que essas abordagens são promissoras para o desenvolvimento de membranas eficientes para a remoção de metais pesados em matrizes aquosas.

Palavras-chave: Valorização de Resíduos; Mistura Polimérica; Membranas Catiônicas.

ABSTRACT

Water pollution by heavy metals poses serious environmental and public health risks, driving the development of treatment technologies that are both economically viable and sustainable. In this context, this work investigated the development and performance of cellulose acetate (CA)-based ion-exchange membranes through two complementary approaches: (i) incorporation of waste-derived keyboard particles and (ii) functionalization with polyethyleneimine (PEI). In the first approach, MStd (CA), MR (CA with commercial cation-exchange resin), and MKey (CA with keyboard particles) membranes were produced and evaluated with and without acid activation. Physicochemical analyses indicated that MR and MKey exhibited significant increases in ion-exchange capacity (IEC) and hydraulic permeability, while maintaining porosity and water uptake similar to MStd, demonstrating efficient incorporation of the added phases. Diffusion experiments with Cu^{2+} (1200 ppm) showed that acid-activated membranes reached equilibrium more rapidly (180–240 min), indicating improved ion transport kinetics. In the second approach, CA/PEI membranes were developed using a simple blending strategy without post-functionalization steps. PEI incorporation was confirmed by FTIR and IEC analyses, resulting in an approximately threefold increase in ion-exchange capacity without compromising hydraulic permeability. Diffusion experiments revealed preferential transport of Cu^{2+} over Zn^{2+} in binary systems, despite an overall flux reduction due to competition for active sites, indicating a higher affinity of PEI amine groups for copper ions. Overall, both strategies demonstrated potential to enhance the functionality and performance of CA-based membranes, either through the valorization of polymeric waste or chemical modification of the matrix. These findings highlight the promise of such approaches for the development of efficient membranes for heavy metal removal from aqueous systems.

Keywords: Waste Valorization; Polymer blend; Cationic Membranes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1. 1: Resumo gráfico	21
 Figura 3.3.3.6 1: Representação esquemática do sistema de difusão empregado na avaliação do transporte iônico através da membrana. O sistema consiste em duas câmaras (diluída e concentrada) separadas por uma membrana catiônica (círculo cinza), sob agitação contínua (360 rpm). O diagrama ilustra o fluxo de espécies iônicas impulsionado pelo gradiente de concentração, no qual íons cobre (esferas azuis) e íons cloreto (esferas verdes) migram através da membrana.....	27
 Figura 3.4.4. 1: Ângulo de contato usando gota séssil com solução de 1200 ppm de Cu e água. As letras correspondem aos resultados do teste de Tuckey para $\alpha = 0.05$	33
 Figura 3.4.6 1: Dados da difusão. a) Membranas após teste de difusão. b) Concentrações das soluções diluída (●) e concentrada (■). c) Concentrações das soluções diluídas com o resultado do teste de Tuckey para $\alpha = 0.05$	36
Figura 3.4.6 2: Condutividade da solução concentrada (■) e voltagem (▲) do sistema.	37
 Figura 3.4.7. 1: Espectros de FTIR das membranas com e sem tratamento ácido. a) Comparação entre as membranas com tratamento ácido. b) Membrana padrão. c) Membrana com adição de resina. d) Membrana com adição de partículas de teclado. e) Processo de dissolução do teclado. f) Espectros de FTIR das partículas de teclado.	40
 Figura 3.4.8. 1: MEV das membranas depois do experimento de difusão, as duas primeiras colunas são da vista superior da membrana e a terceira coluna da seção transversal. a-c: MStd; d-f: MStdA; g-i: MR; j-l: MRA; m-o: MKey; p-r: MKeyA.	42
 Figura 4.1. 1: Resumo gráfico	54

Figura 4.4.1. 1: Permeabilidade hidráulica com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$	62
Figura 4.4.2. 1: Absorção de água com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$	63
Figura 4.4.3. 1: Porosidade com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$	65
Figura 4.4.4. 1: Ângulo de contato com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$	67
Figura 4.4.5. 1: Capacidade de troca iônica com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$	68
Figura 4.4.6. 1: Espectro de FTIR das membranas de acetato de celulose (MStd) e acetato de celulose com PEI (MPEI).	70
Figura 4.4.7. 1: Dados de difusão. a) Membrana de acetato de celulose (MStd) antes da difusão. b) Membrana de acetato de celulose e PEI (MPEI) antes da difusão. c) MStd depois da difusão de cobre. d) MPEI depois da difusão de cobre. e) MStd depois da difusão de cobre e zinco. f) MPEI depois da difusão de cobre e zinco. g) Difusão de cobre utilizando MStd. h) Difusão de cobre utilizando MPEI. i) Difusão de cobre e zinco utilizando MStd. j) Difusão de cobre e zinco utilizando MPEI. Condutividade da solução concentrada (●), concentração de cobre na solução diluída (■), concentração de cobre na solução concentrada (■), concentração de zinco na solução diluída (■) e concentração de zinco na solução concentrada (■).	72
Figura 4.4.8. 1: MEV das membranas puras. a) Vista superior da membrana de acetato de celulose (MStd) antes da difusão. b) Vista da seção transversal da MStd antes da difusão. c) Vista superior da membrana de acetato de celulose com PEI (MPEI) antes da difusão. d) Vista da seção transversal da MPEI antes da difusão.	74
Figura 4.4.8. 2: MEV das membranas após o experimento de difusão. a) Vista superficial da membrana de acetato de celulose (MStd) após difusão de cobre. b) Vista da seção transversal da MStd após difusão de cobre. c) Mapeamento elementar combinado da MStd após difusão de cobre. d) Vista superficial da membrana de acetato de celulose com PEI (MPEI) após difusão	

de cobre. e) Vista da seção transversal da MPEI após difusão de cobre. f) Mapeamento elementar combinado da MPEI após difusão de cobre. g) Vista superficial da MStd após difusão de cobre e zinco. h) Vista da seção transversal da MStd após difusão de cobre e zinco. i) Mapeamento elementar combinado da MStd após difusão de cobre e zinco. j) Vista superficial da membrana de acetato de celulose com PEI (MPEI) após difusão de cobre e zinco. k) Vista da seção transversal da MPEI após difusão de cobre e zinco. l) Mapeamento elementar combinado da MPEI após difusão de cobre e zinco..... 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.4.1.1: Propriedades das Membranas

29

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO	17
CAPÍTULO 2 : OBJETIVOS.....	19
2.1 Gerais	19
2.2 Específicos	19
CAPÍTULO 3 : TRANSFORMANDO RESÍDUOS ELETRÔNICOS EM SOLUÇÕES PARA TRATAMENTO DE ÁGUA: ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E DIFUSIVO PRELIMINAR DO TRANSPORTE IÔNICO EM MEMBRANAS CATIÔNICAS À BASE DE ACETATO DE CELULOSE	20
3.1 Resumo	20
3.2 Introdução	21
3.3 Materiais e Métodos	23
<i>3.3.1 Reagentes</i>	<i>23</i>
<i>3.3.2 Preparação das Membranas</i>	<i>23</i>
<i>3.3.3 Caracterizações Físico-Químicas.....</i>	<i>25</i>
3.4 Resultados e Discussões.....	28
<i>3.4.1 Permeabilidade Hidráulica – HP</i>	<i>29</i>
<i>3.4.4 Ângulo de Contato – DCA</i>	<i>32</i>
<i>3.4.5 Capacidade de Troca Iônica - IEC</i>	<i>34</i>
<i>3.4.6 Experimento de Difusão</i>	<i>35</i>
<i>3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV</i>	<i>41</i>
3.5 Conclusões	44
3.6 Agradecimentos	44
3.7 Declaração do emprego de tecnologias de IA generativa e IA assistida no processo de escrita	45
Referências	45
CAPÍTULO 4 : MEMBRANAS CATIÔNICAS DE ACETATO DE CELULOSE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTENDO COBRE E ZINCO: UM ESTUDO DE TRANSPORTE IÔNICO BASEADO EM DIFUSÃO	54
4.1 Resumo	54
4.2 Introdução	55

4.3 Materiais e Métodos	57
4.3.1 Reagentes	57
4.3.2 Preparação das Membranas.....	57
4.3.3 Caracterizações Físico-Químicas.....	58
4.4 Resultados e Discussões.....	62
4.4.1 Permeabilidade Hidráulica – HP	62
4.4.2 Absorção de Água – WU	63
4.4.3 Porosidade - ϵ.....	65
4.4.4 Ângulo de Contato – DCA.....	66
4.4.5 Capacidade de Troca Iônica - IEC	68
4.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	69
4.4.7 Experimento de Difusão	71
4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	73
4.5 Conclusões	77
Referências	78
CAPÍTULO 5 : CONCLUSÃO	83
5.1 Geral	83
5.2 Específicas	83
CAPÍTULO 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	84
Referências	86

CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO

A escassez de água e a poluição por metais pesados são dois desafios ambientais urgentes e interconectados, que representam ameaças significativas tanto para os ecossistemas quanto para a saúde humana (Chowdhary et al., 2020). À medida que as reservas globais de água doce continuam a diminuir devido às mudanças climáticas, urbanização e uso excessivo na agricultura, a presença de metais tóxicos (como chumbo, cádmio e arsênio) em ambientes aquáticos agrava ainda mais o problema. Esses metais, frequentemente oriundos de atividades industriais, mineração e descarte de resíduos eletrônicos, tornam a água imprópria para o consumo humano, irrigação e para a vida aquática (FAO, 2024; Vasilachi; Stoleru; Gavrilescu, 2023). São elementos não biodegradáveis, com potencial de bioacumulação e toxicidade mesmo em baixas concentrações, o que torna sua remoção uma prioridade crítica para a proteção ambiental e da saúde pública (Crini; Lichtfouse, 2019; Vasilachi; Stoleru; Gavrilescu, 2023).

Indústrias como galvanoplastia, fabricação de eletrônicos, têxtil e produção de baterias estão entre as principais responsáveis pela geração de efluentes carregados de metais pesados (Fan; He; Nan, 2021; Methneni et al., 2021; Rajoria; Vashishtha; Sangal, 2022). O uso disseminado de cobre, cromo e mercúrio nesses setores tem resultado em níveis alarmantes de poluição em águas superficiais e subterrâneas (Chen et al., 2019). Uma vez liberados, esses contaminantes afetam a vida aquática, acumulam-se nos sedimentos e entram na cadeia alimentar humana, ocasionando doenças crônicas (Gaur et al., 2020; Lin; Yang; Xu, 2022). Diante disso, torna-se urgente o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para a remoção de metais pesados.

As tecnologias convencionais de tratamento de águas residuárias (incluindo precipitação química, adsorção, troca iônica e filtração por membranas) têm sido amplamente utilizadas para a remoção de metais (Crini; Lichtfouse, 2019; Nahiun et al., 2021). No entanto, essas técnicas apresentam limitações, como separação incompleta de íons, geração de resíduos secundários e altos custos operacionais. Além disso, algumas tecnologias demandam grande consumo de energia e são inadequadas para o tratamento de efluentes complexos com composições variáveis (Nahiun et al., 2021). Pesquisas recentes têm se concentrado em processos com maior eficiência energética para superar essas limitações (Mao et al., 2021).

A eletrodialise (ED) é uma técnica emergente de separação eletroquímica baseada em membranas, que utiliza um potencial elétrico para conduzir espécies iônicas através de

membranas seletivas de troca iônica. Ela oferece várias vantagens: baixo consumo de produtos químicos, modularidade, eficiência energética e potencial para recuperação e reutilização seletiva de metais. Essas características tornam a ED especialmente atrativa para indústrias que buscam atender às regulamentações ambientais enquanto recuperam metais valiosos de efluentes. Além disso, o processo pode ser ajustado para operar sob diferentes condições de salinidade e adaptado para diversas escalas, desde laboratório até níveis piloto e industriais (Cerrillo-Gonzalez et al., 2024).

No entanto, o sucesso dos sistemas de ED depende fortemente do desempenho das membranas de troca iônica (IEMs) utilizadas. Atributos essenciais das membranas (incluindo seletividade iônica, estabilidade mecânica, resistência química e comportamento *antifouling*) são determinados pela escolha do polímero base e pela incorporação de aditivos funcionais (Abdullah et al., 2018; Stenina; Yaroslavtsev, 2021). Para superar limitações de desempenho, pesquisadores têm introduzido inovações como a mistura de polímeros, a incorporação de nanopartículas (por exemplo, óxido de grafeno, Fe_3O_4) e modificações químicas na superfície (Athira; Smita; Nayak, 2020; Bubela et al., 2025; Rodrigues et al., 2023; Xie et al., 2024). Essas estratégias visam melhorar as propriedades de transporte iônico, ao mesmo tempo em que reduzem o custo por metro quadrado na produção de membranas.

Apesar dos avanços promissores, uma das principais limitações da eletrodialise continua sendo o alto custo das membranas comerciais de troca iônica, que podem representar até 30% do custo total do sistema (Kadel et al., 2022). A maioria das membranas de alto desempenho é baseada em polímeros caros ou tecnologias proprietárias, o que limita sua acessibilidade para aplicações em larga escala ou em sistemas descentralizados de tratamento de efluentes (Yee et al., 2012). Essa barreira econômica evidencia a necessidade de materiais alternativos, sustentáveis e de baixo custo para a produção de membranas.

CAPÍTULO 2 : OBJETIVOS

2.1 Gerais

Produzir membranas catiônicas através do processo de inversão de fases usando acetato de celulose como matriz polimérica e aditivos como resinas catiônicas.

2.2 Específicos

- Produzir membranas de acetato de celulose com aditivos:
 - Avaliar o potencial das partículas de teclado como resinas catiônicas;
 - Avaliar o potencial do polietileno imina (PEI) como resina catiônica;
 - Comparar os resultados com resinas comerciais;
- Analisar o impacto do tratamento de ativação ácida no desempenho das membranas;
- Realizar a caracterização físico-química das membranas:
 - Permeabilidade hidráulica (HP);
 - Absorção de água (WU);
 - Porosidade;
 - Ângulo de contato (DCA);
 - Capacidade de troca iônica (IEC);
 - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar testes de difusão de íons cobre em solução simulada para avaliar o comportamento de transporte das membranas.

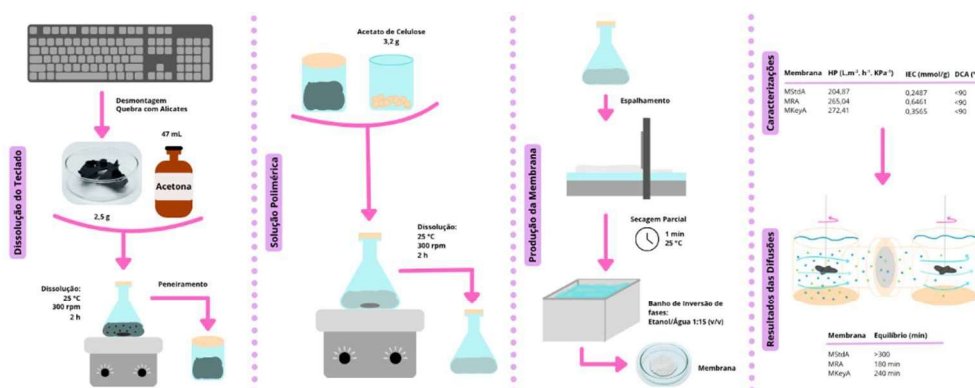
CAPÍTULO 3 : TRANSFORMANDO RESÍDUOS ELETRÔNICOS EM SOLUÇÕES PARA TRATAMENTO DE ÁGUA: ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO E DIFUSIVO PRELIMINAR DO TRANSPORTE IÔNICO EM MEMBRANAS CATIÔNICAS À BASE DE ACETATO DE CELULOSE

3.1 Resumo

A poluição da água por metais pesados representa sérios riscos ambientais e à saúde pública, impulsionando a necessidade por tecnologias de tratamento que sejam sustentáveis. Este estudo explora a fabricação e o desempenho de novas membranas de troca iônica à base de acetato de celulose (CA) incorporado com partículas de teclados descartados. Três tipos de membranas foram produzidos: MStd (CA), MR (CA com resina catiônica comercial) e MKey (CA com partículas de teclado), sendo cada uma testada com e sem ativação ácida por HCl. A caracterização físico-química incluiu análises de permeabilidade hidráulica, absorção de água, porosidade, ângulo de contato, capacidade de troca iônica (IEC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que as membranas MR e MKey apresentaram permeabilidade e IEC significativamente superiores em comparação com a MStd, enquanto porosidade e absorção de água permaneceram semelhantes, indicando uma mistura estrutural eficiente. Os ângulos de contato confirmaram a hidrofiliabilidade em todas as amostras, e os dados de FTIR/MEV demonstraram que a ativação ácida não alterou a morfologia nem os grupos funcionais das superfícies das membranas. Em testes de difusão com solução de cloreto de cobre (1200 ppm), as membranas ativadas com ácido (MR e MKey) atingiram o equilíbrio de concentração mais rapidamente (180–240 minutos) do que suas contrapartes não ativadas, evidenciando uma melhora na cinética de transporte iônico. Esses resultados demonstram a viabilidade da incorporação de resíduos derivados de teclados em membranas de acetato de celulose e indicam um comportamento promissor de transporte iônico de natureza difusiva.

Palavras-chave: Valorização de Resíduos; Mistura Polimérica; Membranas Catiônicas.

Figura 3.1. 1: Resumo gráfico



3.2 Introdução

Os resíduos industriais são um dos principais responsáveis pela poluição do solo e da água, resultando em efeitos ambientais e à saúde humana significativamente prejudiciais [1–3]. Esse tipo de contaminação está associado ao aumento da mortalidade de peixes, à redução do crescimento de culturas agrícolas e a riscos à saúde humana [4–6]. Além da contaminação de águas superficiais, os poluentes também infiltram os lençóis freáticos, onde a limitada capacidade de tratamento de efluentes (frequentemente restringida por altos custos) não consegue mitigar os danos [7,8]. Essa tendência segue o padrão descrito pela hipótese da Curva de Kuznets Ambiental (CKA), segundo a qual a industrialização inicialmente provoca um aumento acentuado da poluição, à medida que a produção de bens materiais é priorizada em detrimento das preocupações ambientais [9].

Uma consequência direta dessas prioridades é a escassez hídrica, que afeta quase metade da população global ao menos parte do ano, impulsionada pelo uso excessivo, pela poluição e pelas mudanças climáticas [10,11]. Algumas regiões, como partes da África, Índia e China, já enfrentam escassez frequente de água, intensificada pelas mudanças climáticas e com projeções de agravamento nas próximas décadas [11,12]. Estima-se que, até 2050, a escassez hídrica aumente em mais de 120%, principalmente em razão da expansão urbana e da crescente demanda [11]. Reconhecendo a urgência dessa questão, a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável destaca a necessidade de uma gestão eficiente dos recursos, com foco na redução do desperdício e na garantia da disponibilidade de água [12].

O estudo de Mao et al. (2021) demonstrou que a atenção científica voltada ao tratamento de efluentes cresceu rapidamente desde 1988, com um aumento de sete vezes no número de publicações, refletindo a demanda urgente por tecnologias eficientes e de baixo custo. O foco

das pesquisas vem se deslocando das tecnologias de tratamento em si para as aplicações práticas de diferentes técnicas. Apesar dos avanços, os métodos de tratamento físico-químico ainda estão longe da saturação, o que abre espaço para inovações no desenvolvimento de materiais acessíveis para a remoção de metais pesados [13].

Este estudo foca especificamente no tratamento de efluentes industriais contaminados com íons cobre, comumente gerados por setores como galvanoplastia, fabricação de eletrônicos e reciclagem de baterias [14–16]. Esses efluentes apresentam, em geral, altas cargas iônicas, com concentrações de cobre superiores aos limites legais de descarte, representando riscos tanto para os ecossistemas quanto para a saúde humana.

Entre as tecnologias projetadas especificamente para o tratamento de efluentes iônicos, a eletrodialise (ED) tem ganhado destaque devido à sua eficiência na remoção e recuperação de metais pesados [17,18]. A ED opera por meio da aplicação de um potencial elétrico sobre membranas de troca iônica (IEMs), que direciona os cátions e ânions através de membranas seletivas (do compartimento concentrado para o diluído). A configuração alternada de membranas catiônicas e aniônicas permite a separação eficiente dos íons [17].

Essas membranas são projetadas com grupos funcionais ou resinas de troca iônica para melhorar a seletividade [19,20]. Pesquisas recentes têm se concentrado em aprimorar o desempenho das membranas utilizando materiais avançados [13,18]. Por exemplo, Zhang et al. (2025) desenvolveram membranas TFC-ON-MOF para a recuperação seletiva de íons Li^+ em relação ao Co^{2+} a partir de lixiviado de baterias, alcançando um alto fator de seletividade de 19,84 [21]. De forma semelhante, Bubela et al. (2025) produziram membranas catiônicas à base de PVDF modificadas com PEI e nanopartículas de Fe_3O_4 para remover íons Fe^{2+} da água, obtendo taxas de rejeição superiores a 97% em testes de ultrafiltração [22].

Membranas poliméricas, especialmente aquelas que incorporam grupos de troca iônica como ácidos sulfônicos ou fosfóricos, são fundamentais para os sistemas modernos de eletrodialise devido à sua versatilidade e viabilidade econômica [23,24]. Dentre essas, o acetato de celulose (CA) se destaca por sua excelente capacidade de formação de filmes, hidrofobicidade e estabilidade [25]. Misturas de CA com polímeros sulfonados, como o SPES, demonstraram melhorias na condutividade iônica e resistência mecânica, oferecendo um caminho sustentável para a inovação em membranas [23,26].

Paralelamente à poluição da água, o acúmulo de resíduos eletrônicos representa um desafio ambiental crescente [27]. Teclados, amplamente utilizados na informática, são compostos principalmente por plásticos estirênicos (cerca de 89%) [28]. No entanto, a presença

de retardantes de chama (FRs) e pigmentos dificulta a reciclagem, limitando a reutilização e levando à liberação ambiental de microplásticos e compostos tóxicos [29]. Encontrar aplicações de valor agregado para esse resíduo é fundamental para o avanço das metas de economia circular [30].

Em resposta a isso, este estudo propõe uma nova membrana fabricada a partir da mistura de acetato de celulose com partículas de resíduos de teclado, com foco no painel traseiro, que é rico em acrilonitrila butadieno estireno (ABS), FRs e pigmentos. Esses componentes, especialmente os FRs e pigmentos ricos em estruturas aromáticas, contêm estruturas eletronicamente densas que podem atuar como sítios de troca catiônica, aumentando a seletividade iônica durante os processos de eletrodialise [28,31,32]. Diferente da fabricação convencional de membranas, baseada em polímeros sintéticos puros, essa abordagem oferece uma alternativa sustentável e de baixo custo, contribuindo tanto para a valorização de resíduos quanto para o tratamento de águas. O objetivo desta pesquisa é avaliar, por meio de testes preliminares, o potencial dessas membranas em aplicações de eletrodialise para a remoção de íons cobre.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Reagentes

Acetona (Alphatec, pureza 99,5%), resina catiônica (Dow Chemical Company, Amberlite IRP69, poliestireno sulfonato de sódio), cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec), álcool etílico (Start, 70% em massa). O acetato de celulose (CA) em flocos padrão técnico ($\sim 73.000 \text{ g/mol}$) utilizado neste trabalho foi doado para a universidade e todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada.

3.3.2 Preparação das Membranas

3.3.2.1 Solução

As membranas de acetato de celulose foram preparadas utilizando 3,2 g de CA (20% em massa) e 47 mL de acetona (80% em massa). A mistura foi realizada em agitador magnético a 300 rpm durante 2 horas a 25 °C, em um frasco de Erlenmeyer fechado, para evitar a evaporação da acetona. Essa proporção polímero/solvente foi baseada em trabalhos anteriores da literatura, sendo que a viscosidade obtida nessas condições possibilita a produção de uma membrana mais uniforme [33]. Essas membranas foram denominadas MStd.

Para produzir as membranas contendo resina catiônica foi necessário realizar um tratamento prévio desta, pois sua geometria esférica dificultava a sua dispersão na solução polimérica. Deste modo, as esferas de resina foram trituradas em um moinho de bolas planetário (PM 100, Resch) por 5 minutos a 500 rpm, sendo o pó resultante utilizado para a produção das membranas. Ressalta-se que essa metodologia não apresentou aglomerações no moinho devido à alta temperatura gerada pelo atrito, o que seria responsável por gerar deformação no polímero por atingir a temperatura de transição vítrea. As membranas contendo resina catiônica foram preparadas com 2,88 g de CA (18% em massa), 0,32 g de resina catiônica (2% em massa) e 47 mL de acetona (80% em massa). Todos os reagentes foram adicionados a um frasco de Erlenmeyer fechado, o qual foi submetido à agitação magnética a 300 rpm por 2 horas a 25 °C. Essas membranas foram denominadas MR.

De maneira análoga à resina, o material plástico proveniente da carcaça traseira do teclado também precisou ser previamente tratado, para possibilitar sua aplicação na produção das membranas. Devido a sua rigidez, o material foi seccionado e quebrado com o auxílio de um torno de bancada e alicates para obterem-se pequenos pedaços, cuja área média foi de 2 cm². Uma suspensão foi preparada dispersando 2,35 g de pedaços de teclado em 47 mL de acetona, a mistura foi submetida à agitação magnética (300 rpm, 2 h, 25 °C) em frasco de Erlenmeyer fechado, com o intuito de minimizar a perda do solvente. A solução heterogênea foi passada em uma peneira de náilon para remover as partes não solubilizadas do polímero. O volume do permeado (frações dissolvidas e pequenas partículas do polímero) foi ajustado para 47 mL com acetona, em seguida ele foi combinado com 3,20 g de CA e seguiu o mesmo procedimento empregado no preparo das membranas de CA (MStd). Essa etapa de mistura em solução assegura uma viscosidade adequada e um comportamento homogêneo durante o processo de inversão de fases. As membranas obtidas com essa formulação foram denominadas MKey. A carga de 2,35 g foi selecionada empiricamente para manter uma solução fluida, cuja viscosidade seria comparável à referência (MStd) após a adição de CA, garantindo simultaneamente a dispersão estável de partículas derivadas do teclado após peneiramento.

Essa metodologia de homogeneização é conhecida como *blending*, caracterizada pela incorporação direta dos aditivos à matriz polimérica. Além disso, quando as partículas são muito pequenas ou quando ambos os materiais são solúveis no mesmo solvente, é possível alcançar uma solução pseudo-homogênea [23].

3.3.2.2 Laminação das Membranas

As soluções das membranas foram espalhadas sobre uma superfície de vidro, utilizando um aplicador tipo *casting knife* ajustado para 0,020 polegadas, e deixadas para evaporar por 1 minuto a 25 °C. Em seguida, as membranas foram imersas em uma solução de inversão de fases composta por 176 mL de álcool etílico e 2,3 L de água destilada (~1:15 v/v). Após o término da formação de bolhas e o início do destacamento do vidro, as membranas foram retiradas da solução e armazenadas em água destilada. Essa metodologia de armazenamento foi adotada devido ao curto período entre a produção e o uso das membranas; caso contrário, seriam armazenadas em solução de azida de sódio a 5%, conforme descrito por Rodrigues et al. (2023) [33]. A espessura das membranas foi medida através de um micrometro digital (resolução de 1 µm) em três posições diferentes por amostra. A espessura média foi de $0,10 \pm 0,02$ mm sem diferença significativa entre amostras com diferentes formulações (MStd, MR e MKey).

3.3.2.3 Ativação

A ativação foi realizada com ácido clorídrico (0,001 M, pH = 3); as membranas úmidas foram imersas na solução ácida por 10 minutos e, em seguida, enxaguadas com água destilada para remover o excesso de ácido da superfície das membranas. Para nomear essas membranas, foi adicionada a letra “A” ao código da amostra.

3.3.3 Caracterizações Físico-Químicas

3.3.3.1 Permeabilidade Hidráulica - HP

A metodologia de permeabilidade hidráulica foi baseada em Rodrigues et al. (2023), porém utilizou-se um sistema de filtração a vácuo devido à fragilidade das membranas [33]. As membranas foram cortadas em círculos de 4,5 cm de diâmetro, resultando em uma área efetiva de 0,0012 m². Elas foram colocadas no sistema de filtração, o qual foi preenchido com 25 mL de água destilada e pressurizado a 45 kPa a 25°C, enquanto o tempo de filtração foi cronometrado. A permeabilidade hidráulica (HP) foi calculada utilizando a lei proposta por Darcy, apresentada na Equação 1. As variáveis V, A_m, t e ΔP correspondem ao volume filtrado (L), área efetiva da membrana (m²), tempo de filtração (h) e diferença de pressão (kPa), respectivamente.

$$HP = \frac{V}{A_m \cdot t \cdot \Delta P} \quad (1)$$

3.3.3.2 Absorção de Água - WU

A absorção de água (WU) foi determinada com base na metodologia de Yu et al. (2025). Membranas com 4 cm de diâmetro foram imersas em água destilada por 3 horas; em seguida, o excesso de água foi removido com papel absorvente e o peso foi anotado (W_{Wet}). Posteriormente, as membranas foram secas em estufa a 30 °C por 3 horas, e o novo peso foi registrado (W_{Dry}) [34]. A WU foi calculada utilizando a Equação 2.

$$WU(\%) = \frac{W_{Wet} - W_{Dry}}{W_{Dry}} \cdot 100\% \quad (2)$$

3.3.3.3 Porosidade - ϵ

A porosidade (ϵ) foi determinada com base na metodologia de Bubela et al. (2025). Membranas com 4 cm de diâmetro foram imersas em água destilada por 3 horas; em seguida, o excesso de água foi removido com papel absorvente e o peso foi anotado. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 30 °C por 3 horas, e o novo peso foi registrado [22]. A porosidade foi calculada utilizando a Equação 3. As variáveis W_{Wet} , W_{Dry} , ρ_{Water} , A_{Wet} e δ correspondem, respectivamente, ao peso da membrana úmida (g), peso da membrana seca (g), densidade da água (g/cm³), área da membrana úmida (cm²) e espessura da membrana úmida (cm).

$$\epsilon(\%) = \frac{W_{Wet} - W_{Dry}}{\rho_{Water} \cdot A_{Wet} \cdot \delta} \quad (3)$$

3.3.3.4 Ângulo de Contato - DCA

A medição do ângulo de contato (DCA) foi realizada no Nubio/UFU utilizando um analisador de formato de gota (DSA25S, Kruss Advance). O equipamento foi operado a 25 °C no modo de gota sésil, aplicando o método de ajuste elíptico. Foram utilizadas tanto água destilada quanto uma solução de cobre a 1200 ppm para formação das gotas. As membranas úmidas foram cortadas em quadrados de 1 cm² e secas a 30 °C antes da análise [35].

3.3.3.5 Capacidade de Troca Iônica - IEC

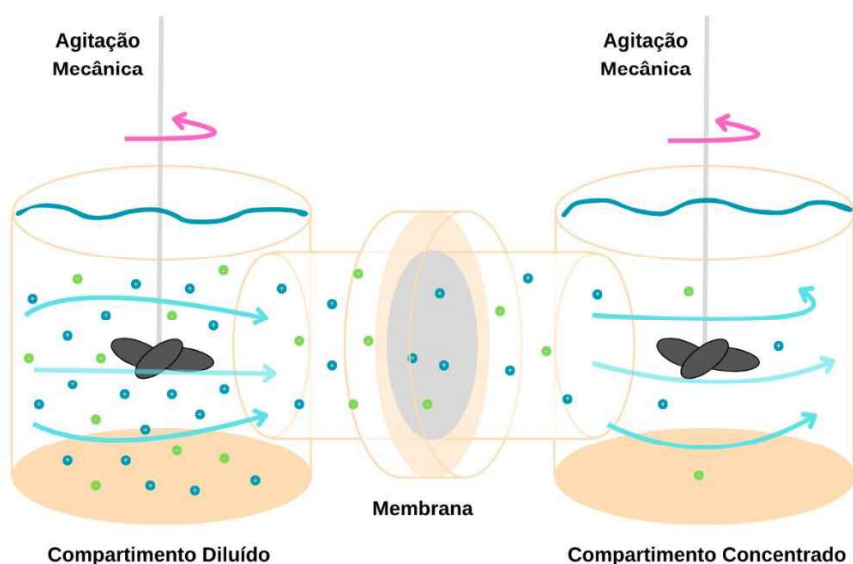
A capacidade de troca iônica (IEC) foi determinada com base nas metodologias de Sharma et al. (2020) e Wang et al. (2025) [36,37]. As membranas úmidas foram cortadas em quadrados de 1 cm² e secas a 30 °C, com a massa registrada. Em seguida, as amostras foram imersas em 20 mL de solução de HCl 0,03 M (pH = 1,5) por 24 horas sob agitação orbital a 150 rpm. A menor concentração de HCl foi utilizada para evitar danos à estrutura da membrana.

Após esse período, as membranas foram lavadas e transferidas para 20 mL de solução de NaCl 1 M por mais 24 horas, também sob agitação orbital a 150 rpm. Posteriormente, as membranas foram removidas, e a solução foi titulada com NaOH 0,05 M, utilizando fenolftaleína como indicador.

3.3.3.6 Experimento de Difusão

A metodologia do experimento de difusão foi baseada nos trabalhos de Sun et al. (2024) e Ding et al. (2024). Para este ensaio, foram utilizados 260 mL de uma solução de cobre a 1200 ppm ($\sim 0,02$ M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como solução diluída e 260 mL de água destilada como solução concentrada. O dispositivo de difusão foi construído utilizando uma união de PVC e um conector tipo “T” de 1/2 polegada em PVC, simulando um sistema de difusão tipo célula H. Para melhorar a homogeneidade das soluções, foram instalados agitadores mecânicos a 360 rpm em ambos os compartimentos. As membranas úmidas foram posicionadas entre as partes da união, com o lado rugoso voltado para o compartimento da solução diluída, conforme sugerido por Loeb (1963) [35,38,39]. A Figura 3.3.3.6.1 ilustra o sistema de difusão utilizado.

Figura 3.3.3.6 1: Representação esquemática do sistema de difusão empregado na avaliação do transporte iônico através da membrana. O sistema consiste em duas câmaras (diluída e concentrada) separadas por uma membrana catiônica (círculo cinza), sob agitação contínua (360 rpm). O diagrama ilustra o fluxo de espécies iônicas impulsionado pelo gradiente de concentração, no qual íons cobre (esferas azuis) e íons cloreto (esferas verdes) migram através da membrana.



O experimento foi realizado a 28 °C durante 5 horas, período no qual foram monitoradas a concentração de cobre, a condutividade da água e a diferença de potencial elétrico do sistema.

Para a determinação da concentração, foram coletadas amostras de 1 mL de cada lado do sistema nos tempos de 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos, além de amostras iniciais de cada solução antes de serem inseridas no dispositivo de difusão. As análises de concentração foram realizadas por espectrometria de absorção atômica em chama (AA-7000, Shimadzu). A condutividade elétrica e a diferença de potencial do sistema foram determinadas, respectivamente, com um condutivímetro (DM-32, Digimed) e um multímetro (DM-7143, GoldStar).

3.3.3.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada no Nucleio/UFU utilizando um espectrofotômetro Spectrum Two (PerkinElmer) acoplado a um acessório de Reflectância Total Atenuada Universal (UATR) com cristal de diamante. O equipamento foi configurado para operar na faixa de comprimento de onda de 250 a 4000 cm^{-1} , aplicando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As membranas utilizadas foram cortadas em quadrados de 1 cm^2 e secas a 30 °C por 3 horas.

3.3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Relam/UFU utilizando um microscópio VEGA 3 LMU (Tescan), equipado com detector de elétrons secundários (SE), operando em alto vácuo (HV) com intensidade de feixe eletrônico de 20 kV. As amostras foram analisadas com ampliações de 0,1 kx, 3 kx e 10 kx. Antes da leitura, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro em um aparelho de metalização por sputtering (Q150R ES, Quorum), a fim de melhorar o sinal eletrônico. Para a visualização da seção transversal, os pedaços de membrana foram imersos em nitrogênio líquido por 2 segundos para induzir fragilidade e, em seguida, fraturados por aplicação de força de cisalhamento, visando preservar sua estrutura interna, conforme o procedimento adotado por Rodrigues et al. (2023) [33].

3.4 Resultados e Discussões

A etapa de ativação desempenha um papel fundamental no aprimoramento do comportamento de troca iônica das membranas. Em materiais à base de acetato de celulose e em estruturas compósitas contendo aditivos funcionais (como resina catiônica ou partículas derivadas de teclados), impurezas fracamente ligadas ou íons sódio residuais podem ocupar grupos funcionais negativamente carregados (por exemplo, sulfonato, carboxilato ou estruturas

aromáticas ricas em elétrons). O tratamento ácido brando promove a protonação desses sítios internos, restaurando ou aumentando sua disponibilidade para troca catiônica durante o transporte. Conforme relatado na literatura, o condicionamento ácido melhora a acessibilidade dos domínios carregados em membranas de troca iônica e em membranas poliméricas modificadas, aumentando assim a mobilidade iônica sem alterar a hidrofiliidade superficial ou comprometer a morfologia da membrana [40].

No sistema estudado, essa ativação favorece o transporte de íons cobre ao desobstruir caminhos internos de difusão e aumentar o número de sítios ativos disponíveis para troca. Como a concentração de HCl é baixa, o tratamento não promove degradação da cadeia polimérica nem da estrutura física da membrana, preservando sua integridade mecânica e porosidade, ao mesmo tempo em que melhora as interações iônicas na matriz hidratada.

A Tabela 3.4.1 apresenta os valores de permeabilidade hidráulica (HP), absorção de água (WU), porosidade e capacidade de troca iônica (IEC) para todas as membranas utilizadas neste estudo. O teste de Tukey foi aplicado para avaliar as similaridades estatísticas entre as amostras, sendo estas indicadas pelas letras associadas aos valores. As seções a seguir integram esses resultados, proporcionando uma compreensão abrangente do desempenho das membranas.

Tabela 3.4.1: Propriedades das Membranas

Membrana	Permeabilidade hidráulica ($\text{L.m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{KPa}^{-1}$)	Absorção de água (%)	de Porosidade (%)	IEC (mmol.g^{-1})
MStd	$206,40^a \pm 22,5$	$231,71^a \pm 45,1$	$56,68^a \pm 2,8$	-
MStdA	$204,87^a \pm 11,5$	$230,93^a \pm 42,7$	$63,14^{ab} \pm 5,7$	$0,2487^a$
MR	$269,55^b \pm 9,5$	$237,26^a \pm 31,5$	$70,64^{ab} \pm 2,8$	-
MRA	$265,04^b \pm 8,3$	$246,59^a \pm 44,1$	$75,80^b \pm 4$	$0,6461^b \pm 0,05$
MKey	$262,87^b \pm 4,7$	$59,46^b \pm 9,4$	$23,48^c \pm 2,2$	-
MKeyA	$272,41^b \pm 10$	$91,73^b \pm 11,2$	$37,60^c \pm 4,5$	$0,3565^c \pm 0,03$

*Letras são os resultados do teste Tuckey para $\alpha = 0.05$.

3.4.1 Permeabilidade Hidráulica – HP

Na Tabela 3.4.1, os resultados do teste de Tukey revelaram que as variações na permeabilidade ocorreram apenas com a adição de aditivos (resina catiônica ou partículas de

teclado), enquanto o tratamento ácido não teve impacto significativo. Isso sugere que a presença dos aditivos modificou a estrutura da membrana, potencialmente alterando o número de poros, o diâmetro dos poros ou criando uma nova distribuição dos poros, aumentando, assim, a permeabilidade. Por outro lado, a ausência de alterações nesses parâmetros após o tratamento ácido indica que o processo de ativação não compromete a estrutura da membrana

Comportamento semelhante foi relatado por Rodrigues et al. (2023), onde membranas PSC e PESC, apesar de possuírem a mesma adição de resina catiônica, apresentaram diferenças significativas de permeabilidade. A análise por MEV revelou variações nos diâmetros dos poros, sendo que a membrana com poros maiores apresentou maior permeabilidade [33]. Da mesma forma, Nie et al. (2024) observaram uma redução da permeabilidade devido à adição excessiva de PEI, que levou ao bloqueio dos poros [40]. Bubela et al. (2025) relataram aumento da permeabilidade em membranas de PVDF quando o tempo de evaporação (IET) foi aumentado para 10 minutos, processo que resultou em poros de maior diâmetro [22].

Quanto ao tratamento ácido, o objetivo foi ativar os sítios negativamente carregados já existentes por meio da remoção de substâncias adsorvidas que poderiam estar bloqueando esses sítios, aumentando assim a afinidade iônica das membranas. No entanto, como o processo de filtração a vácuo opera principalmente com base em gradientes de pressão, o tratamento ácido não influenciou a permeabilidade [41,42]. Além disso, a ausência de mudanças na permeabilidade indica que o tratamento ácido não provocou modificações estruturais, como colapso de poros ou alterações em seu tamanho e distribuição.

3.4.2 Absorção de Água e Porosidade – WU e ϵ

Na tabela 3.4.1, variações significativas nos valores de absorção de água (WU) e porosidade (ϵ) foram observadas apenas com a incorporação de resíduos de teclado. A WU reflete a quantidade de água absorvida pela membrana, estando diretamente relacionada à sua elasticidade, porosidade e hidrofilicidade. A redução dos valores de WU e ϵ na membrana Mkeys pode ser atribuída à incorporação das partículas de teclado na matriz polimérica, o que pode ter reduzido a elasticidade, a porosidade e a hidrofilicidade do material. Em contraste, a principal diferença entre MStd e MR reside na adição de 2% em massa de resina catiônica (0,32 g, correspondente a 10% da massa total de polímero). Como essa modificação não promoveu alterações significativas nos valores de WU e ϵ , infere-se que a integridade estrutural e a compatibilidade de mistura dos polímeros foram mantidas. Consequentemente, ambas as membranas apresentam propriedades hidrofílicas e elásticas comparáveis.

As diferenças de permeabilidade observadas podem, portanto, ser atribuídas a variações na conectividade dos poros, e não à retenção total de água. Enquanto a WU mede a quantidade total de água retida e a porosidade (ϵ) quantifica o volume interno, a permeabilidade hidráulica (HP) depende do grau de interconectividade dos poros. Assim, membranas contendo resíduos de teclado podem apresentar menor número total de poros (menores valores de WU e ϵ), porém maior interconectividade, o que favorece o aumento da HP.

Segundo Stenina et al. (2021), valores mais altos de WU geralmente estão associados a maiores tamanhos de poro e à presença de canais de água na matriz da membrana. Além disso, eles observaram que o aumento da proporção de uma fase polimérica hidrofóbica ou o aumento da rigidez do polímero tende a reduzir os valores de WU. A presença de grupos funcionais também influencia significativamente o WU; por exemplo, um maior grau de sulfonação leva a uma maior absorção de água [44].

Jazini et al. (2021) destacaram a relação entre espessura de membrana e porosidade, relatando que membranas mais espessas tendem a apresentar maior porosidade. Esse efeito foi atribuído ao processo de inversão de fase, no qual o aumento da espessura prolonga a etapa de transferência de massa entre solvente e não solvente, permitindo uma troca mais uniforme. Como resultado, membranas mais espessas apresentam menor tendência à formação de macrovoids e estruturas do tipo finger-like, favorecendo uma distribuição de poros mais homogênea [45]. De forma semelhante, Zikalala et al. (2025) também observaram que o processo de inversão de fase exerce influência significativa na estrutura de poros. Segundo os autores, a incorporação do nanocompósito aumentou a viscosidade da solução polimérica, dificultando a transferência de massa do solvente para a fase não solvente e resultando na formação de poros mais estreitos. Além disso, em maiores cargas de nanopartículas, a porosidade e a permeabilidade hidráulica (HP) permaneceram inalteradas em comparação com cargas menores, indicando que a formação de voids não exerceu impacto adicional [46].

Outra observação relevante é que todas as membranas apresentaram elevados valores de absorção de água (WU), superiores a 100%. Esse comportamento é consideravelmente acima dos valores tipicamente reportados na literatura e pode ser atribuído à elevada porosidade das membranas e à diferença significativa de massa entre os estados seco e totalmente hidratado. Por exemplo, Ghadiri et al. (2024) reportaram valores de WU variando de 3,1% para membranas de PVDF não modificadas até 46,2% para membranas M-GO-NaTTP (0,5). Embora as membranas de PVDF apresentassem maior número de poros, a diferença de hidrofilicidade (evidenciada por ângulos de contato de 106° para PVDF e 60° para M-GO-

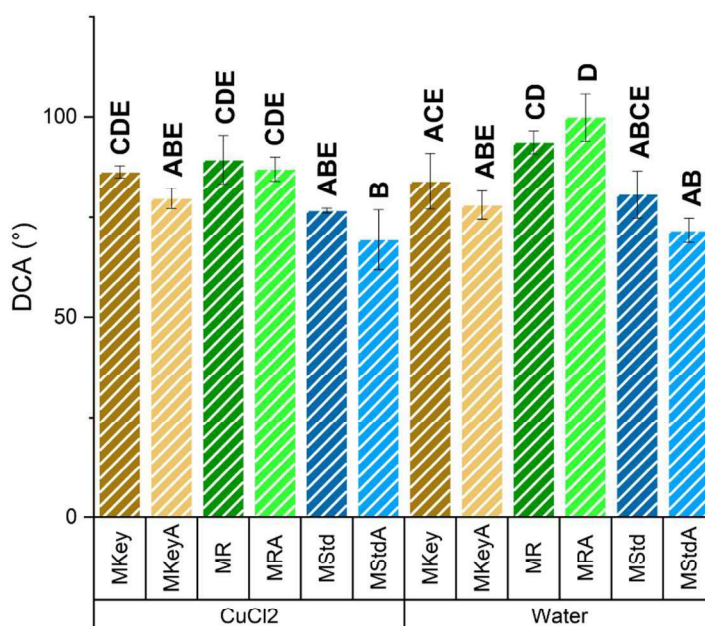
NaTPP) indica que a química superficial desempenha papel crucial na retenção de água [47]. De forma semelhante, Sun et al. (2024) observaram que os maiores valores de WU (~25%) corresponderam a membranas não modificadas, enquanto os menores (~20%) foram obtidos para membranas PPy-M-4, sendo essa redução atribuída tanto à diminuição da porosidade quanto ao aumento da hidrofobicidade decorrente da formação da camada de PPy [35].

Corroborando essa relação, Phansamarng et al. (2024) demonstraram que membranas PVL/KL5 apresentaram os menores valores de WU (~150%), atribuídos ao caráter hidrofóbico da lignina kraft, enquanto membranas PVA/CKL5 exibiram os maiores valores (~300%), devido à elevada hidrofiliabilidade da lignina kraft catiônica. Membranas contendo fibras de celulose (PVA/CF5) apresentaram valores intermediários de WU (~250%), associados à abundância de grupos hidroxila capazes de formar ligações de hidrogênio com a água. Em relação à porosidade, os autores reportaram que membranas de PVA puro apresentaram porosidade de 18,85%, a qual diminuiu significativamente para 6,46% com a adição de lignina kraft (KL). Essa redução foi atribuída à estrutura molecular densa da lignina e às fortes interações intermoleculares por ligações de hidrogênio. Além disso, a combinação de KL e fibras de celulose promoveu o preenchimento dos espaços intersticiais, aumentando a densidade da membrana [48].

3.4.4 Ângulo de Contato – DCA

Na Figura 3.4.4.1, são apresentados os valores do ângulo de contato (DCA) de todas as membranas avaliadas neste estudo. A partir dos dados, é evidente que todas as membranas exibem caráter hidrofílico ($DCA < 90^\circ$). A análise estatística utilizando o teste de Tukey não revelou diferenças significativas nos valores do ângulo de contato entre as diferentes soluções utilizadas para formar a gota. Esse resultado está de acordo com as expectativas, pois, embora sais de cobre tenham sido adicionados à solução, a água permaneceu como componente majoritário, exercendo a maior influência sobre as propriedades de superfície.

Figura 3.4.4. 1: Ângulo de contato usando gota séssil com solução de 1200 ppm de Cu e  gua. As letras correspondem aos resultados do teste de Tuckey para $\alpha = 0.05$.



O gráfico também indica que o tratamento ácido não teve efeito observável sobre o ângulo de contato. Como o objetivo do ácido era ativar sítios com carga negativa, isso sugere que tais grupos não estão localizados na superfície da membrana. Em vez disso, podem estar incorporados na matriz polimérica, conforme proposto por Stenina et al. (2020) [44]. No estudo de Zikalala et al. (2025), membranas com maiores concentrações de nanocompósitos apresentaram ângulos de contato aumentados. Isso foi atribuído ao bloqueio de grupos sulfon la pelas nanop rt culas, o que dificultou sua interação com a  gua. Como a cadeia principal do polímero   hidrof blica, isso resultou em uma redução geral da hidrofobicidade [46].

De forma semelhante, Sun et al. (2024) demonstraram que modificações químicas na superfície impactam significativamente a hidrofobicidade das membranas e, conseqüentemente, sua seletividade. Os autores observaram que a adição de PEI reduziu o ângulo de contato com a água devido aos seus grupos funcionais hidrofílicos, enquanto a inclusão de PPy teve o efeito oposto. O aumento do ângulo de contato causado pelo PPy foi associado ao crescimento vertical do polímero, que limita as interações com o restante da matriz da membrana. Curiosamente, esse aumento foi sugerido como benéfico para a estabilidade da membrana [35].

Bubela et al. (2025) também verificaram que membranas com menores ângulos de contato—indicativos de maior hidrofobicidade—foram obtidas sem tempo prolongado de

evaporação e com a adição simultânea de nanopartículas de magnetita e PEI. Entre todas as formulações testadas, apenas aquelas com ambas as modificações apresentaram valores de DCA inferiores a 90° (74,8° e 76,1°), confirmando seu caráter hidrofílico [22].

3.4.5 Capacidade de Troca Iônica - IEC

A Tabela 3.4.1 apresenta os valores de Capacidade de Troca Iônica (IEC) das membranas avaliadas neste estudo. As membranas sem tratamento ácido foram excluídas desta análise, uma vez que a metodologia de IEC requer ativação ácida prévia. Os resultados foram submetidos à análise estatística utilizando o teste de Tukey, o qual confirmou que todas as formulações de membranas apresentam diferenças estatisticamente significativas. Essas diferenças estão de acordo com o esperado, visto que os aditivos foram intencionalmente introduzidos com o objetivo de melhorar o desempenho na troca iônica. A membrana MRA apresentou o maior valor de IEC, o que é consistente com a presença de uma alta densidade de sítios iônicos acessíveis na resina comercial. Em contraste, a membrana MKeyA exibiu um valor de IEC menor, provavelmente devido à quantidade reduzida de grupos funcionais e à menor acessibilidade dos domínios iônicos.

Como o IEC aumentou com a presença de aditivos, isso indica que os sítios negativos foram incorporados à estrutura da membrana e permanecem disponíveis para sustentar o transporte de massa. Dessa forma, o bloqueio de sítios pelo material polimérico, conforme proposto por Zikalala et al. (2025), não parece ser aplicável neste caso [46]. De acordo com a análise de ângulo de contato, o tratamento ácido não alterou significativamente a hidrofilicidade superficial. Assim, a explicação mais consistente é que uma parcela significativa dos sítios carregados negativamente está localizada no interior da estrutura porosa, e não na superfície da membrana. Comportamento semelhante foi reportado por Stenina et al. (2020), que sugeriram que grupos funcionais podem permanecer incorporados na fase polimérica [49].

Essas observações são comparáveis às de estudos anteriores. Ghadiri et al. (2024) relataram valores de IEC de 1,5 meq/g para membranas M-GO e de 3,8 meq/g para M-GO-NaTPP(0.5), atribuindo o aumento à presença de grupos funcionais contendo fósforo [43]. Sharma et al. (2020) observaram que membranas de SPES atingiram 1,43 meq/g, enquanto a adição de MIL-101(Cr) reduziu esse valor para 1,04 meq/g, devido à diminuição na quantidade de grupos $-SO_3H$ disponíveis [36]. Wang et al. (2025) encontraram valores de IEC variando entre 1,69 e 1,75 mmol/g, sugerindo interferência mínima na distribuição de carga superficial [37]. De forma semelhante, Rodrigues et al. (2023) relataram valores de IEC de 0,2 mmol/g

para membranas de PES e de 1,1 mmol/g para membranas de PESC contendo 5% em massa de resina catiônica [33].

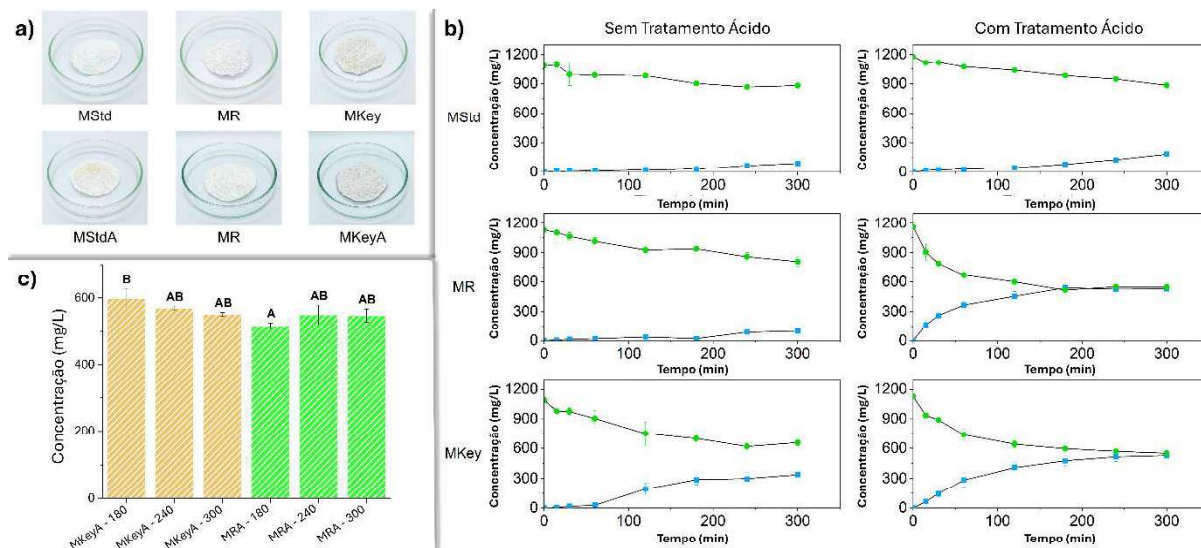
3.4.6 Experimento de Difusão

A Figura 3.4.6.1a mostra as membranas secas após o experimento de difusão de 5 horas. Inicialmente, todas as amostras apresentavam coloração branca, enquanto aquelas contendo resíduos de teclado exibiam um tom acinzentado devido às partículas incorporadas. Após a exposição à solução de Cu a 1200 ppm, nenhuma das membranas adquiriu a coloração azul característica dos íons Cu^{2+} hidratados. Em vez disso, observou-se o desenvolvimento de uma superfície amarelada a marrom, consistente com a precipitação de cobre (por exemplo, óxidos ou hidróxidos) [48,49], indicando acúmulo de íons e deposição de sólidos na interface ou próxima à membrana.

A Figura 3.4.6.1b apresenta as concentrações de Cu^{2+} em ambas as câmaras durante o experimento de difusão. O tratamento ácido aumentou o transporte iônico nas membranas modificadas, evidenciado pela equalização das concentrações. Sem o tratamento ácido, apenas a MKey permitiu transferência perceptível de Cu^{2+} , enquanto MR e MStd apresentaram mudanças mínimas.

Esse comportamento pode ser resultado da hidrofobicidade das membranas, dificultando o transporte de água e íons, apesar da presença de poros confirmada nos testes de permeabilidade hidráulica. Outra possibilidade é que o tratamento ácido tenha removido impurezas dos sítios internos carregados negativamente, aumentando a mobilidade iônica em MKeyA e MRA. Como o ângulo de contato não sofreu alteração após o tratamento, é provável que esses sítios estejam localizados no interior da matriz polimérica, conforme descrito para o Nafion por Stenina et al. (2020) [44].

Figura 3.4.6 1: Dados da difusão. a) Membranas após teste de difusão. b) Concentrações das soluções diluída (●) e concentrada (■). c) Concentrações das soluções diluídas com o resultado do teste de Tuckey para $\alpha = 0.05$.



MKeyA e MRA apresentaram comportamentos de difusão semelhantes. A MRA atingiu o equilíbrio aos 180 minutos, enquanto a MKeyA alcançou o equilíbrio aos 300 minutos. No entanto, os resultados do teste de Tukey (Figura 3.4.6.1c) demonstraram equivalência estatística nos três últimos pontos de dados, sugerindo que ambos os sistemas atingiram o equilíbrio aos 180 minutos. Assim, conclui-se que o sistema MKeyA igualou o desempenho da MRA aos 240 minutos.

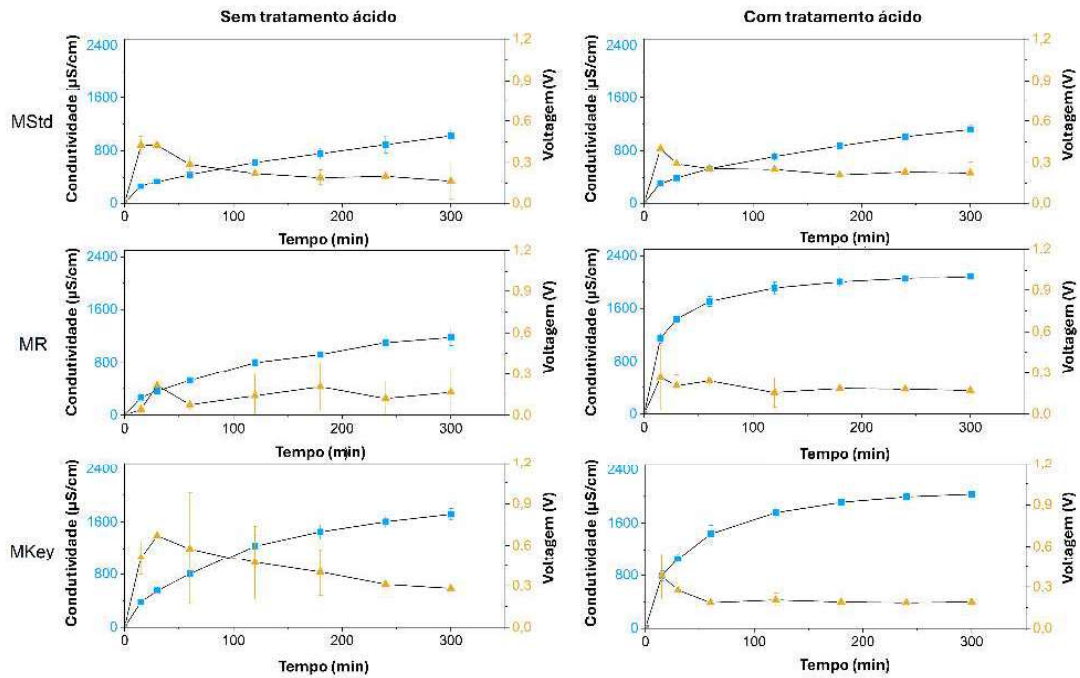
De acordo com Rosentreter (2025), a seletividade das membranas pode ser decorrente de exclusão por tamanho e desidratação iônica em superfícies hidrofóbicas, conforme mostrado na Figura 4e do autor. Em superfícies de membranas hidrofóbicas, íons com alta energia livre de Gibbs de hidratação podem sofrer desidratação para atravessar a membrana [52]. No entanto, o Cu^{2+} possui uma energia livre de Gibbs de hidratação altamente negativa (-2010 kJ/mol), tornando a desidratação improvável [53]. Isso implica que as membranas não são seletivas para Cu^{2+} em relação a íons monovalentes menores.

Zikalala et al. (2025) também relataram que a difusão em membranas é influenciada pela camada seletiva. Em seu estudo, as nanopartículas desempenharam papel fundamental na modificação das propriedades das membranas. O corante laranja de metila (MO) atravessou com mais facilidade do que o corante maior RR120. Notavelmente, a incorporação de

nanopartículas (0,004% em peso) possibilitou uma rejeição de 71,3% do RR120, em comparação com 47,8% nas membranas não modificadas [46].

Durante a difusão, as membranas permitem a passagem de coíons enquanto restringem os contra-íons, resultando em uma distribuição desigual de íons nas interfaces da membrana, o que leva ao surgimento do potencial de Donnan [23]. A Figura 3.4.6.2 apresenta a condutividade da câmara concentrada e a diferença de potencial elétrico do sistema. Foi observada uma maior voltagem quando a condutividade era baixa, diminuindo à medida que as concentrações iônicas se equilibravam. Além disso, os valores de condutividade são coerentes com as medições de concentração, e a influência do tratamento ácido também é refletida nos resultados, nos quais as membranas MRA e MKeyA exibem comportamentos semelhantes.

Figura 3.4.6 2: Condutividade da solução concentrada (■) e voltagem (▲) do sistema.



Sun et al. (2024) também relacionaram a condutividade à difusão iônica, observando aumento da condutividade a partir do transporte de NaCl. A mobilidade iônica seguiu a ordem: PEI-M > M > PEI-PPy-M-4 > PPy-M-4. Esse comportamento foi atribuído à presença de grupos carregados do PEI, que favoreceram a difusão iônica, enquanto a camada de PPy formou uma estrutura superficial densa que dificultou a passagem de íons. Seus testes de eletrodialise demonstraram maior fluxo de K^+ em relação ao Mg^{2+} , alcançando a maior permselectividade de 14,1 para as membranas PEI-PPy-M-4. Notavelmente, a seletividade para K^+ foi mantida mesmo quando a corrente elétrica foi variada [35]. Esse comportamento reflete a tendência

observada por Imiteyaz et al. (2025), segundo a qual a mobilidade iônica sob campos elétricos diminui com o aumento do diâmetro do íon hidratado [23].

No trabalho de Sharma et al. (2022), discute-se o uso de gradientes de salinidade para geração de energia. Esse processo requer duas fontes de água com diferentes concentrações salinas, como água do mar e água doce. Os autores comentaram sobre a eletrodiálise reversa (RED), na qual membranas de troca iônica separam seletivamente os íons, permitindo a produção de energia a partir da energia livre de Gibbs de mistura. À medida que as espécies iônicas são separadas de acordo com sua carga, a migração iônica ocorre em direções opostas, gerando um potencial elétrico entre os eletrodos [54].

De forma semelhante, Yasukawa et al. (2020) afirmaram que em sistemas RED, a corrente elétrica é gerada quando a diferença de potencial eletroquímico excede a voltagem necessária para as reações redox nos eletrodos. Eles realizaram experimentos de RED utilizando salmoura de osmose reversa como solução de alta salinidade e esgoto tratado como solução de baixa salinidade. O sistema alcançou uma potência máxima de 18,2 W a 1,5 A, com uma vazão de 4,3 L/min para ambas as soluções. No entanto, a eficiência permaneceu abaixo de 50% do máximo teórico, principalmente devido ao vazamento de sal para a solução de baixa salinidade e às perdas ôhmicas [55].

3.4.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

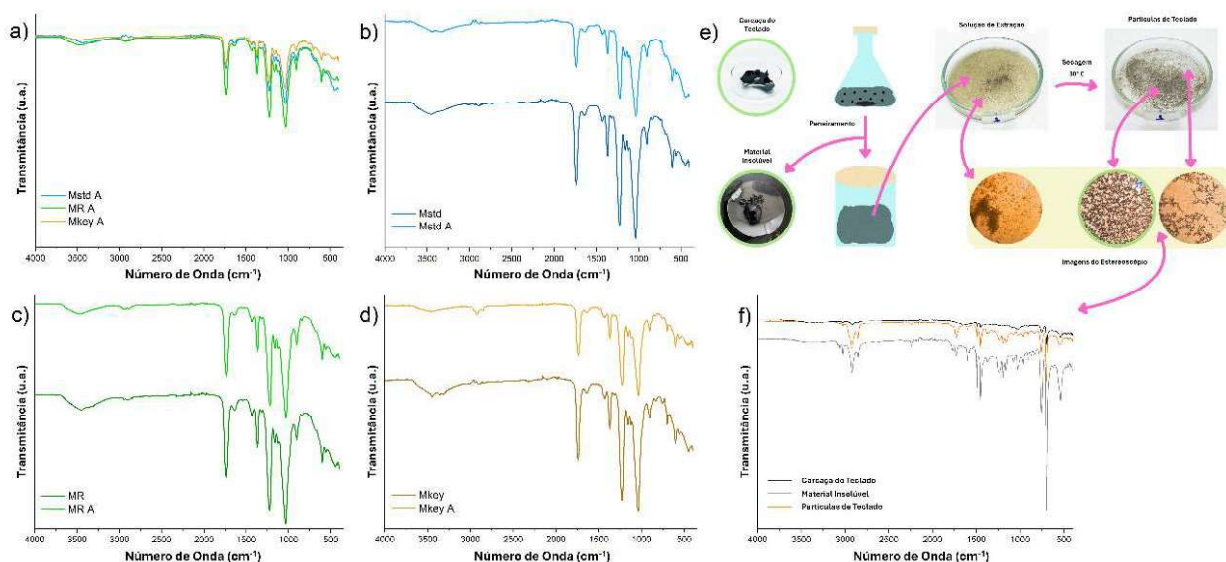
A Figura 3.4.7.1 apresenta os espectros de FTIR das membranas com e sem tratamento ácido. Notou-se na Figura 3.4.7.1a que todas as membranas ativadas tiveram um espectro similar, provavelmente devido a baixa adição de aditivos. Ao comparar cada membrana antes e depois do tratamento (Figura 3.4.7.1 b-d), observou-se que o tratamento não criou nem eliminou picos; no entanto, em alguns casos, provocou aumento ou diminuição na intensidade dos picos. Os picos em 3447, 3462 e 3415 cm^{-1} encontrados em MStd, MR e MKey, respectivamente, estão associados às vibrações de estiramento O–H, atribuídas aos grupos hidroxilas da acetato de celulose [56,57]. Os picos em 2905 e 2921 cm^{-1} para MR e MKey estão ligados às vibrações de estiramento C–H [33,48]. No entanto, para a MR, esse pico também pode corresponder parcialmente ao estiramento O–H de grupos SO_3H [36]. Os picos em 1740, 1735 e 1741 cm^{-1} para MStd, MR e MKey, respectivamente, estão associados às vibrações de estiramento C=O [47,57]. Na MKey, esse pico também pode corresponder a vibrações de estiramento C=N [33]. Em 1643, 1637 e 1633 cm^{-1} para MStd, MR e MKey, os picos são

atribuídos aos estiramentos C=O e C–O [37,41] e ao estiramento C=C [47]. O leve desvio em MStd pode também estar relacionado a grupos carbonila conjugados [34].

Os picos em 1428, 1433 e 1439 cm^{-1} para MStd, MR e MKey são atribuídos à deformação e estiramento do grupo C=O [21,33]. Já os picos em 1375, 1369 e 1365 cm^{-1} para MStd, MR e MKey estão relacionados à deformação angular e flexão das ligações C–H [33,56]. Os picos próximos de 1225, 1231 e 1226 cm^{-1} para MStd, MR e MKey correspondem ao estiramento assimétrico das ligações C–O–C [57,58]. Os picos em 1160, 1165 e 1160 cm^{-1} para MStd, MR e MKey são atribuídos ao estiramento S–O [38,57]. Os picos em 1032, 1037 e 1032 cm^{-1} para MStd, MR e MKey, respectivamente, são atribuídos aos estiramentos simétrico e assimétrico de S–O [21,38], bem como ao estiramento de C–O em grupos C–O–C [48,57]. Os picos em 902, 907 e 903 cm^{-1} para MStd, MR e MKey correspondem ao estiramento do carbono anomérico [48]. Os picos em 602, 618 e 603 cm^{-1} para MStd, MR e MKey estão relacionados às flexões de O–H e C–H [21]. O pico em 699 cm^{-1} observado apenas para MKey é atribuído ao estiramento fora do plano C–C de anéis aromáticos [59]. Esse modo vibracional é característico de estruturas estirênicas, um dos principais constituintes do ABS, o polímero predominante no material da carcaça do teclado. A evidência desse pico demonstra claramente que domínios aromáticos provenientes do resíduo de teclado foram incorporados com sucesso à matriz de acetato de celulose, mesmo após a dissolução em acetona e o peneiramento.

Por fim, os picos em 441, 467 e 463 cm^{-1} para MStd, MR e MKey estão associados às vibrações de estiramento C–S [57]. A presença das ligações S–O e C–S em todas as membranas pode estar relacionada ao processo de extração do acetato de celulose, no qual grupos sulfônicos podem ter sido introduzidos na estrutura do polímero. As variações sutis nas posições dos picos apoiam essa hipótese. Adicionalmente, o pico mais intenso observado para a membrana MR provavelmente está associado à incorporação da resina catiônica PES, que pode contribuir com grupos funcionais sulfonados adicionais.

Figura 3.4.7. 1: Espectros de FTIR das membranas com e sem tratamento ácido. a) Comparação entre as membranas com tratamento ácido. b) Membrana padrão. c) Membrana com adição de resina. d) Membrana com adição de partículas de teclado. e) Processo de dissolução do teclado. f) Espectros de FTIR das partículas de teclado.



Para melhor compreender quais substâncias foram extraídas das peças de teclado pela acetona, foi realizada uma análise por FTIR. Três amostras foram avaliadas: a peça original do teclado, o resíduo proveniente do processo de peneiramento após a extração com acetona e as partículas de teclado extraídas, conforme ilustrado na Figura 3.4.7.1e. Os espectros de FTIR correspondentes são apresentados na Figura 3.4.7.1f.

A análise revelou que todas as amostras exibiram bandas de transmitância nos mesmos comprimentos de onda característicos, indicando composições químicas semelhantes. Esse resultado sugere que o tratamento com acetona foi eficaz na extração de frações poliméricas do material do teclado. As principais bandas de transmitância observadas foram as seguintes: picos em 3026, 2919, 2850, 1601, 1493 e 874 cm⁻¹ correspondem a vibrações de estiramento C–H de estruturas alifáticas e aromáticas [32, 60]. A banda em 2237 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento C≡N [32, 60]. O pico em 1766 cm⁻¹ é associado ao estiramento C=O e ao estiramento C=C vinílico do estireno [60, 61], enquanto a banda em 1729 cm⁻¹ corresponde às vibrações de estiramento de grupos éster ftalato [62]. A banda em 1453 cm⁻¹ indica deformação angular de CH₂ [61]. As bandas em 1239, 1194 e 1015 cm⁻¹ estão relacionadas ao estiramento P=O e P–O–C [61, 63], enquanto aquelas em 1165 e 1027 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C–O de estruturas aromáticas [61]. Os picos em 967 e 908 cm⁻¹ estão associados ao estiramento C=C de unidades de butadieno, ao passo que a banda em 840 cm⁻¹ corresponde ao estiramento P–O

em estruturas de fosfato de trifênila (TPP) [61]. Os picos em 757 e 698 cm^{-1} indicam monossustituição em anéis benzênicos [61], e a banda em 539 cm^{-1} é atribuída a deformações angulares fora do plano de estruturas aromáticas [64].

Embora essas bandas sejam menos intensas na membrana combinada com as partículas de teclado devido ao efeito de diluição, elas contribuem para confirmar a assinatura química do resíduo adicionado. A concordância desses sinais com o espectro da MKey reforça que grupos funcionais derivados do ABS e de retardantes de chama permanecem presentes e contribuem para a composição final da membrana.

3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

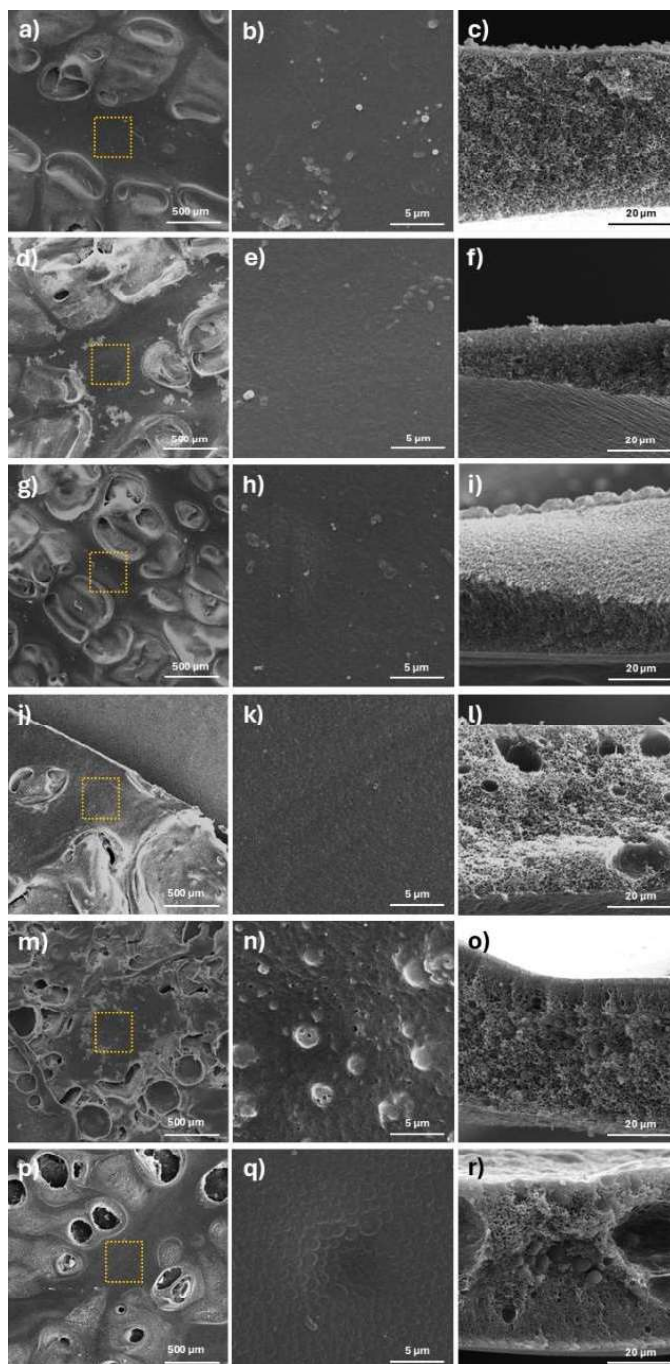
A Figura 3.4.8.1 apresenta imagens de MEV das membranas com e sem tratamento ácido após o experimento de difusão. Ao comparar os pares de imagens (com e sem tratamento ácido) para cada uma das três membranas, não foram observadas diferenças na morfologia geral, tanto na superfície quanto na seção transversal. Esse resultado indica que o tratamento ácido não causou danos à estrutura das membranas.

Em particular, Figuras 3.4.8.1c e 3.4.8.1i, correspondentes às membranas MStdA e MRA respectivamente, exibem arquiteturas seccionais transversais quase idênticas. No entanto, comparando as Figuras 3.4.8.1f (MStdA) e 3.4.8.1l (MRA), é possível ser observado que a MRA exibe uma maior densidade de macrovoids, provavelmente devido à incorporação da resina catiônica. As membranas MKey e MKeyA (Figuras 3.4.8.1o e 3.4.8.1r) apresentam uma camada densa mais espessa no lado voltado para a solução de inversão de fases e domínios esféricos dispersos na subcamada. Essas esferas podem ser atribuídas a fragmentos poliméricos do resíduo de teclado (por exemplo, ABS ou pigmentos), em vez de cristais de cobre, que apresentam morfologias distintas.

A análise da seção transversal auxilia na explicação dos valores de permeabilidade: a presença de resina e de partículas de teclado favoreceu a formação de macrovoids, que são poros interconectados que facilitam o fluxo de água. Ao mesmo tempo, os valores de absorção de água e porosidade indicam que a MKey, devido à presença de uma camada densa, apresenta menor quantidade de poros e, conseqüentemente, menor capacidade de absorção de água. As estruturas esféricas observadas em MKey e MKeyA (Figuras 3.4.8.1o e 3.4.8.1r) sustentam a hipótese de que sítios negativamente carregados podem estar localizados no interior da estrutura dos poros, em concordância com os resultados das análises de ângulo de contato e IEC. Um efeito semelhante pode ser observado em MR e MRA: a Figura 3.4.8.1l revela estruturas

amorphas no interior dos poros, distintas da matriz polimérica, possivelmente associadas à resina incorporada.

Figura 3.4.8. 1: MEV das membranas depois do experimento de difusão, as duas primeiras colunas são da vista superior da membrana e a terceira coluna da seção transversal. a-c: MStd; d-f: MStdA; g-i: MR; j-l: MRA; m-o: MKey; p-r: MKeyA.



Rodrigues et al. (2023) relataram de forma semelhante que a incorporação de cargas em membranas de PS aumentou tanto a formação de microvasos quanto a espessura da camada

superficial. Os autores observaram que as partículas de resina permaneceram intactas na matriz, aparecendo como cristais prismáticos nas imagens de MEV, em vez de esferas [33]. Imiteyaz et al. (2025) enfatizaram que partículas de carga menores proporcionam uma maior área de contato para interações polímero–carga, favorecendo a formação da membrana sem comprometer o controle da espessura [23]. Por outro lado, Nie et al. (2024) observaram que cargas em excesso podem prejudicar a formação de poros ao bloquear regiões pobres em polímero durante o processo de inversão de fases [41].

Bubela et al. (2025) constataram que a ampliação do tempo de evaporação e a adição de nanopartículas de Fe_3O_4 aumentaram o tamanho dos poros em membranas de PVDF, atribuindo esse efeito à aceleração da transferência de massa entre solvente e não-solvente [22]. Jazini et al. (2021) afirmaram, de forma semelhante, que a evaporação do solvente induz a formação de uma camada superficial densa e que, durante a inversão de fases, isso restringe a transferência de massa entre solvente e não-solvente pelos poros da superfície. Isso leva à formação de macroporos abaixo dessa camada e está relacionado à espessura da membrana. Quanto maior a espessura, maiores os macroporos, pois há mais espaço interno para que ocorra a troca de solvente e não-solvente, permitindo que as regiões pobres em polímero se expandam mais livremente [45].

Sharma et al. (2019) observaram que a precipitação rápida do polímero no banho de coagulação gera predominantemente estruturas do tipo esponjosa, enquanto Sinha et al. (2014) associaram a alta afinidade entre solvente e não-solvente e a viscosidade da solução ao desenvolvimento de vazios assimétricos do tipo “dedos” [65,66]. Zikalala et al. (2025) demonstraram que a adição de nanopartículas pode produzir uma estrutura interna mais uniforme, devido à intensificação das interações polímero–nanopartícula [46]. Por fim, Sivakumar et al. (2006) observaram que domínios de polissulfona aparecem como pequenas esferas dentro de uma matriz de acetato de celulose/PVP, consistente com as inclusões esféricas vistas na membrana MKey [67].

O presente estudo empregou intencionalmente a difusão impulsionada por gradiente de concentração como uma abordagem inicial para avaliar a viabilidade e as tendências de transporte, sem a aplicação de um campo elétrico. Consequentemente, métricas de desempenho específicas de eletrodialise (como eficiência de corrente, consumo específico de energia, densidade de corrente limite e eletroconvecção) não foram avaliadas. Trabalhos futuros irão investigar o desempenho das membranas em células de eletrodialise em escala de bancada, sob condições controladas de corrente e/ou potencial, além de quantificar a seletividade iônica e o

consumo energético. Também serão realizados ensaios de múltiplos ciclos de incrustação/regeneração e testes de lixiviação de longo prazo, a fim de estabelecer a aplicabilidade prática das membranas.

3.5 Conclusões

Neste estudo, uma nova membrana de troca iônica foi desenvolvida com sucesso por meio da incorporação de partículas de teclado recicladas em uma matriz de acetato de celulose. A caracterização físico-química demonstrou que a adição de resina comercial e de partículas de teclado promoveu o aumento da permeabilidade hidráulica, elevando os valores de 204,87 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ (MStdA) para a faixa entre 265,04 e 272,41 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ (MRA e MKeyA). Enquanto a adição de resina comercial manteve elevada porosidade (até 75%), a incorporação de partículas de teclado reduziu esse parâmetro para aproximadamente 37%. A capacidade de troca iônica aumentou de 0,2487 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (MStdA) para 0,6461 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (MRA) e 0,3565 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (MKeyA). Esses resultados indicam que a incorporação de ambos os aditivos melhorou as propriedades funcionais sem comprometer a integridade estrutural das membranas. As análises de MEV e FTIR confirmaram que a ativação ácida não alterou a estrutura da camada seletiva nem a composição química superficial, sugerindo que os sítios carregados pré-existentes estão localizados no interior da matriz polimérica. Os experimentos de difusão mostraram que MRA e MKeyA apresentaram desempenho semelhante no transporte iônico, atingindo o equilíbrio entre 180 e 240 minutos, com concentrações finais estatisticamente equivalentes. De modo geral, os resultados destacam o potencial promissor das membranas propostas para processos de remoção de íons metálicos de relevância ambiental. No entanto, reforça-se a necessidade de estudos futuros voltados à avaliação da estabilidade em longo prazo, testes de lixiviação prolongados e investigações sob operação contínua, a fim de validar plenamente sua aplicabilidade em sistemas reais de tratamento de água.

3.6 Agradecimentos

Essa pesquisa foi assistida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Brasil.

3.7 Declaração do emprego de tecnologias de IA generativa e IA assistida no processo de escrita

Durante a preparação do presente trabalho os autores utilizaram o Chat GPT-4-turbo com o intuito de melhorar a redabilidade e linguagem do texto. Após utilizarem a ferramenta, os autores revisaram e editaram o conteúdo conforme a necessidade e tomam total responsabilidade pelo conteúdo da publicação.

Referências

- [1] B. Chen, M. Wang, M. Duan, X. Ma, J. Hong, F. Xie, R. Zhang, X. Li, In search of key: Protecting human health and the ecosystem from water pollution in China, *J. Clean. Prod.* 228 (2019) 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.228>.
- [2] N. Methneni, J.A. Morales-González, A. Jaziri, H. Ben Mansour, M. Fernandez-Serrano, Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests, *Environ. Res.* 196 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956>.
- [3] L. Lin, H. Yang, X. Xu, Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review, *Front. Environ. Sci.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880246>.
- [4] V.K. Gaur, P. Sharma, R. Sirohi, M.K. Awasthi, C.-G. Dussap, A. Pandey, Assessing the impact of industrial waste on environment and mitigation strategies: A comprehensive review, *J. Hazard. Mater.* 398 (2020) 123019. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123019>.
- [5] I.C. Vasilachi, V. Stoleru, M. Gavrilescu, Analysis of Heavy Metal Impacts on Cereal Crop Growth and Development in Contaminated Soils, *Agric.* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/agriculture13101983>.
- [6] H.K. Okoro, M.M. Orosun, F.A. Oriade, T.M. Momoh-Salami, C.O. Ogunkunle, A.G. Adeniyi, C. Zvinowanda, J.C. Ngila, Potentially Toxic Elements in Pharmaceutical Industrial Effluents: A Review on Risk Assessment, Treatment, and Management for Human Health, *Sustain.* 15 (2023). <https://doi.org/10.3390/su15086974>.

- [7] M.T.H. van Vliet, E.R. Jones, M. Flörke, W.H.P. Franssen, N. Hanasaki, Y. Wada, J.R. Yearsley, Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies, *Environ. Res. Lett.* 16 (2021). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abbfc3>.
- [8] R.K. Mishra, Fresh Water availability and It's Global challenge, *J. Mar. Sci. Res.* 2 (2023) 01–03. <https://doi.org/10.58489/2836-5933/004>.
- [9] U.D. Samuel, O. Comfort Adegbola, I.M. Shittu, B.J. Falana, E. Obidiah, Economic Growth and Environmental Sustainability: Empirical Evidence from Selected African Countries, *Path Sci.* 2024. 10 (2024). <https://doi.org/10.22178/pos.102-22>.
- [10] United Nations, The United Nations World Water Development Report 2024: Water for Prosperity and Development, UNESCO, Paris, 2024. <https://doi.org/10.1596/29263>.
- [11] C. He, Z. Liu, J. Wu, X. Pan, Z. Fang, J. Li, B.A. Bryan, Future global urban water scarcity and potential solutions, *Nat. Commun.* 12 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>.
- [12] FAO, Water auditing/water governance analysis - Governance and policy support: Methodological framework, FAO, Rome, 2024. <https://doi.org/10.4060/cc8993en>.
- [13] G. Mao, H. Hu, X. Liu, J. Crittenden, N. Huang, A bibliometric analysis of industrial wastewater treatments from 1998 to 2019, *Environ. Pollut.* 275 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115785>.
- [14] L.Z. Fan, H. He, C.W. Nan, Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries, *Nat. Rev. Mater.* 6 (2021) 1003–1019. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0>.
- [15] S. Rajoria, M. Vashishtha, V.K. Sangal, Treatment of electroplating industry wastewater: a review on the various techniques, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 72196–72246. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18643-y>.
- [16] E.A. Noman, A. Ali Al-Gheethi, M. Al-Sahari, G. Yashni, R.M.S.R. Mohamed, C.F. Soon, H.H.T. Nguyen, D.V.N. Vo, An insight into microelectronics industry wastewater treatment, current challenges, and future perspectives: a critical review, *Appl. Water Sci.* 14 (2024). <https://doi.org/10.1007/s13201-024-02104-7>.

- [17] L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale, Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives, *Membranes* (Basel). 10 (2020) 1–93. <https://doi.org/10.3390/membranes10070146>.
- [18] M. del M. Cerrillo-Gonzalez, M. Villen-Guzman, J.M. Rodriguez-Maroto, J.M. Paz-Garcia, Metal Recovery from Wastewater Using Electrodialysis Separation, *Metals* (Basel). 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/met14010038>.
- [19] E.M. Akberova, V.I. Vasil'eva, Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection, *Electrochem. Commun.* 111 (2020) 106659. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2020.106659>.
- [20] X. Pang, Y. Tao, Y. Xu, J. Pan, J. Shen, C. Gao, Enhanced monovalent selectivity of cation exchange membranes via adjustable charge density on functional layers, *J. Memb. Sci.* 595 (2020) 117544. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117544>.
- [21] X. Zhang, L. Chen, L. Jiang, L. Zhu, C. Cao, W. Zhang, L. Zhao, J. Xu, H. Liu, Interfacial polymerization enhanced UiO-66-NH₂(PSS) membrane for selective separation of lithium/cobalt ions, *Sep. Purif. Technol.* 363 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132048>.
- [22] H. Bubela, V. Konovalova, J. Kujawa, W. Kujawski, Modified polyvinylidene fluoride membranes for effective removal of iron ions (Fe²⁺) from water, *Results Eng.* 25 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104312>.
- [23] S. Imteyaz, A. Maheshwari, Rafiuddin, An outlook on membranes: Types, synthesis, and application in membrane technology, *Hybrid Adv.* 8 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100351>.
- [24] M. Kotobuki, Q. Gu, L. Zhang, J. Wang, Ceramic-Polymer Composite Membranes for Water and Wastewater Treatment: Bridging the Big Gap between Ceramics and Polymers, *Molecules*. 26 (2021) 3331. <https://doi.org/10.3390/molecules26113331>.

- [25] V. Vatanpour, M.E. Pasaoglu, H. Barzegar, O.O. Teber, R. Kaya, M. Bastug, A. Khataee, I. Koyuncu, Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review, *Chemosphere*. 295 (2022) 133914. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914>.
- [26] A. V. B., S. Mohanty, S.K. Nayak, Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA) – A comparative study, *Mater. Today Commun.* 25 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101544>.
- [27] M.W. Ryberg, M.Z. Hauschild, F. Wang, S. Averous-Monnery, A. Laurent, Global environmental losses of plastics across their value chains, *Resour. Conserv. Recycl.* 151 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104459>.
- [28] K. Jaidev, M. Biswal, S. Mohanty, S.K. Nayak, Sustainable Waste Management of Engineering Plastics Generated from E-Waste: A Critical Evaluation of Mechanical, Thermal and Morphological Properties, *J. Polym. Environ.* 29 (2021) 1763–1776. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01998-z>.
- [29] D. Deshmukh, H. Kulkarni, D.S. Srivats, S. Bhanushali, A.P. More, Recycling of acrylonitrile butadiene styrene (ABS): a review, *Polym. Bull.* 81 (2024) 1–38. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05269-y>.
- [30] C. Signoret, A.S. Caro-Bretelle, J.M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, D. Perrin, Impact of pp impurities on abs tensile properties: Computational mechanical modelling aspects, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13101647>.
- [31] P. Wang, D. Li, X. Fan, B. Hu, X. Wang, Sorption and desorption behaviors of triphenyl phosphate (TPhP) and its degradation intermediates on aquatic sediments, *J. Hazard. Mater.* 385 (2020) 121574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121574>.
- [32] S. Ordonselli, T. Ho Kwok, Q. Meng, Manufacturing Letters Removing Carbon-Black Pigments from Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) using Collector Solvents-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>) Peer-review under responsibility of the Scientific Committee of the NAMRI/SME, 2023. www.sciencedirect.com.

- [33] M.S. Rodrigues, F.S. Moreira, J.G. Silva, V.L. Cardoso, M.M. de Resende, Graphene oxide in the production of ion-exchange membranes for electrodialysis cells, *Polym. Bull.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04897-0>.
- [34] H. Yu, M.J. Park, C. Wang, D. Liang, T. He, G. Naidu, D.S. Han, H.K. Shon, Integrated sulfonated poly ether ketone membrane capacitive deionization for lithium recovery from diluted binary solutions, *Sep. Purif. Technol.* 352 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128064>.
- [35] M. Sun, C. Mu, S. Wang, J. Bi, X. Guo, S. Wang, Y. Zhao, Monovalent cation exchange membranes prepared by Fe³⁺-assisted coupled surface modification of PEI-PPy for potassium extraction from simulated brine, *Desalination.* 586 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117835>.
- [36] P. Sharma, V.K. Shahi, Assembly of MIL-101(Cr)-sulphonated poly(ether sulfone) membrane matrix for selective electrodialytic separation of Pb²⁺ from mono-/bi-valent ions, *Chem. Eng. J.* 382 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122688>.
- [37] J. Wang, H.P. Zhu, J.H. Zhang, Z.Y. Guo, Z.H. Huang, P.P. Zhang, Z.Y. Ji, Cascade charged channels in monovalent selective cation exchange membranes enable highly efficient separation, *Sep. Purif. Technol.* 361 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131628>.
- [38] W.T. Ding, H.Q. Huo, D. Sun, Y.L. Ji, C.J. Gao, Surface implantation of ionically conductive polyhydroxyethylaniline on cation exchange membrane for efficient heavy metal ions separation, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111760>.
- [39] S. LOEB, S. SOURIRAJAN, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in: *Saline Water Conversion—II*, American Chemical Society, Washington, 1963: pp. 117–132. <https://doi.org/10.1021/BA-1963-0038.CH009>.
- [40] G.A. Bastida, R.J. Aguado, M.V. Galván, et al (2024) Impact of cellulose nanofibers on cellulose acetate membrane performance. *Cellulose* 31:2221–2238. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05760-9>
- [41] D. Nie, R. Ma, Y. Zhang, W. Wang, G. Nie, G. Liu, W. Liu, D. Zou, Efficient removal of Cr(VI) from wastewater by composite adsorptive membrane modified with

- polyethyleneimine (PEI), *Sep. Purif. Technol.* 346 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127410>.
- [42] N. Abdullah, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, J. Jaafar, A.F. Ismail, *Membranes and Membrane Processes: Fundamentals*, in: *Curr. Trends Futur. Dev. Membr. Photocatalytic Membr. Photocatalytic Membr. React.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 45–70.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00002-5>.
- [43] J. Bensalah, A. Habsaoui, A. Lebkiri, O. El Khattabi, E.H. Rifi, Investigation of the cationic resin Amberlite®IRC-50 as a potential adsorbent to remove the anionic dye methyl orange, *Desalin. Water Treat.* 246 (2022) 280–290.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2022.27984>.
- [44] Stenina IA, Yaroslavtsev AB (2021) Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes. *Membranes (Basel)* 11:198. <https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
- [45] F. Jazini, M. Karimi, S. Azari, Tuning the pore features of cellulose acetate/cellulose triacetate membranes via post-casting solvent treatment for forward osmosis, *Carbohydr. Polym.* 255 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117348>.
- [46] S.A. Zikalala, O.T. Mahlangu, J. Li, B.B. Mamba, E.N. Nxumalo, An Investigation Into the Influence of Titania–Carbon Nanotube Nanophotocatalysts Into the Filtration Performance of Polyethersulfone-Based Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* (2025).
<https://doi.org/10.1002/app.56704>.
- [47] L. Ghadiri, L. Naji, M. Javanbakht (2024) Fabrication of high performance cation-exchange membrane based on sodium tripolyphosphate (NaTPP)-grafted graphene oxide for electrodialysis. *Sep Purif Technol* 330:..
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125402>.
- [48] Phansamarng P, Bacchus A, Hassan Pour F, et al (2024) Cationic Lignin and Cellulose Fiber Incorporated Polyvinyl Alcohol Film. *J Appl Polym Sci.*
<https://doi.org/10.1002/app.56555>.
- [49] Stenina I, Golubenko D, Nikonenko V, Yaroslavtsev A (2020) Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement. *Int. J. Mol. Sci.* 21:1–33

- [50] C. Leygraf, T. Chang, G. Herting, I. Odnevall Wallinder, The origin and evolution of copper patina colour, *Corros. Sci.* 157 (2019) 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.025>.
- [51] M.L. Huang, Z. Cai, Y.Z. Wu, S.G. Lu, B.S. Luo, Y.H. Li, Metallic coloration on polyester fabric with sputtered copper and copper oxides films, *Vacuum*. 178 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109489>.
- [52] H. Rosentreter, C. Scope, T. Oddoy, A. Lerch, J. Meier-Haack, Monovalent selective ion exchange membranes: A review on preparation processes, applications, performance criteria and sustainability aspects, *Desalination*. 599 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118412>.
- [53] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. - Gibbs free energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87* (1991) 2995–2999. <https://doi.org/10.1039/FT9918702995>.
- [54] M. Sharma, P.P. Das, A. Chakraborty, M.K. Purkait, Clean energy from salinity gradients using pressure retarded osmosis and reverse electrodialysis: A review, *Sustain. Energy Technol. Assessments*. 49 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101687>.
- [55] M. Yasukawa, S. Mehdizadeh, T. Sakurada, T. Abo, M. Kuno, M. Higa, Power generation performance of a bench-scale reverse electrodialysis stack using wastewater discharged from sewage treatment and seawater reverse osmosis, *Desalination*. 491 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114449>.
- [56] A.W. Cindradewi, R. Bandi, C.W. Park, J.S. Park, E.A. Lee, J.K. Kim, G.J. Kwon, S.Y. Han, S.H. Lee, Preparation and characterization of cellulose acetate film reinforced with cellulose nanofibril, *Polymers* (Basel). 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13172990>.
- [57] F. Saib, O. Arous, A. Mazari, M. Trari, Photo-Electrodialysis Combination System for Cd²⁺ Removal Using Polymeric, *Macromol. Symp.* 386 (2019). <https://doi.org/10.1002/masy.201800245>.
- [58] X.Y. Xie, H.Q. Huo, W.H. Zhang, Y. Zhao, Y.L. Ji, B. Van der Bruggen, C.J. Gao, Facile surface modification of cation exchange membranes via Debus-Radziszewski in-situ

- cross-linking for lithium extraction from salt-lakes, *Chem. Eng. J.* 487 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150617>.
- [59] A.K. Panda, S. Patnaik, S. Kumar, PYROLYSIS KINETICS OF KEYBOARD PLASTIC WASTE USING THERMOGRAVIMETRIC ANALYSER TO ASSESS ITS ENERGY POTENTIAL, *J. Environ. Eng. Landsc. Manag.* 30 (2022) 259–267. <https://doi.org/10.3846/jeel.2022.16742>.
- [60] Ezzeddine R, Elfehri K, Marcos-Fernández Á, Samet B (2024) Optimization of physical and mechanical properties of PC/ABS/PMMA blends by mixture design approach. *Polym Int* 73:1030–1040. <https://doi.org/10.1002/pi.6681>
- [61] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JR (2015) Introduction to spectroscopy, 5th ed. Cengage Learning
- [62] Nunes S, Ramacciotti F, Neves A, et al (2020) A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy. *Herit Sci* 8:. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00373-4>
- [63] Yang Y, Wang C, Guan Y, et al (2024) Synthesis of Polyphosphate Flame Retardant Bisphenol AP Bis(Diphenyl Phosphate) and Its Application in Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene. *Materials (Basel)* 17:. <https://doi.org/10.3390/ma17235682>
- [64] Silverstein RM, Webster FX, Kiemly DJ, Bryce DL (2015) SPECTROMETRIC: IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS, 8th ed. John Wiley & Sons Inc.
- [65] M. Sharma, P. Mondal, A. Chakraborty, J. Kuttippurath, M. Purkait, Effect of different molecular weight polyethylene glycol on flat sheet cellulose acetate membranes for evaluating power density performance in pressure retarded osmosis study, *J. Water Process Eng.* 30 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.011>.
- [66] M.K. Sinha, M.K. Purkait, Preparation and characterization of novel pegylated hydrophilic pH responsive polysulfone ultrafiltration membrane, *J. Memb. Sci.* 464 (2014) 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.067>.

- [67] M. Sivakumar, D.R. Mohan, R. Rangarajan, Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes: II. Effect of additive concentration, *J. Memb. Sci.* 268 (2006) 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.017>.

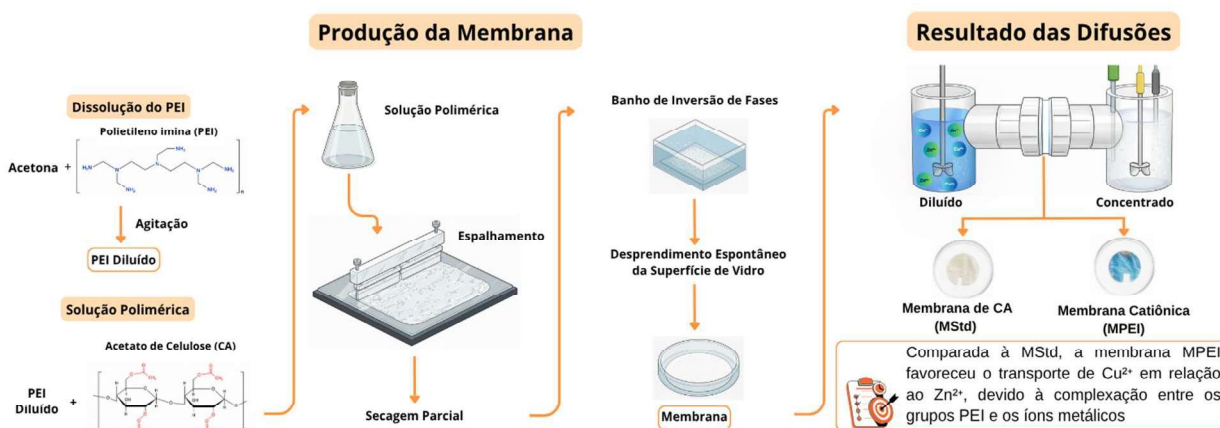
CAPÍTULO 4 : MEMBRANAS CATIÔNICAS DE ACETATO DE CELULOSE PARA O TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTENDO COBRE E ZINCO: UM ESTUDO DE TRANSPORTE IÔNICO BASEADO EM DIFUSÃO

4.1 Resumo

Membranas de acetato de celulose modificadas com polietileno imina (PEI) foram desenvolvidas com o objetivo de aprimorar a funcionalidade de troca iônica para a separação de íons metálicos. As análises de FTIR e de capacidade de troca iônica confirmaram a incorporação bem-sucedida de grupos amina derivados do PEI, resultando em um aumento de aproximadamente três vezes na capacidade de troca iônica, ao mesmo tempo em que a permeabilidade hidráulica das membranas foi preservada. Os experimentos de difusão demonstraram um transporte mais rápido de Cu^{2+} em sistemas contendo um único metal, enquanto interações competitivas em sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ reduziram o transporte de ambos os íons. Ainda assim, o Cu^{2+} foi transportado preferencialmente, indicando maior afinidade dos grupos funcionais do PEI por íons de cobre. Esses resultados demonstram que a funcionalização com PEI modifica o mecanismo de transporte iônico por meio de interações específicas entre íon e membrana, sem comprometer a permeabilidade, destacando seu potencial para a separação seletiva de metais pesados.

Palavras-chave: Remoção de metais pesados; Polietileno imina (PEI); Mistura polimérica; Tratamento de efluentes.

Figura 4.1. 1: Resumo gráfico



4.2 Introdução

A urbanização e as mudanças climáticas vêm intensificando conjuntamente a escassez hídrica global, especialmente em regiões onde a demanda por água já excede a disponibilidade natural [1]. Em 2021, van Vliet et al. estimaram os principais *hotspots* globais de escassez hídrica considerando tanto a quantidade quanto a qualidade da água, incluindo as contribuições da dessalinização e do reúso de águas residuárias tratadas. O estudo indicou que, em média anual, aproximadamente 40% da população mundial vivencia escassez hídrica relacionada à insuficiência de quantidade ou à qualidade inadequada da água [2]. Mais recentemente, Jones et al. relataram que quase 55% da população global está exposta à escassez de água potável por pelo menos um mês ao ano, percentual projetado para alcançar 66% até o final do século. De acordo com as previsões do modelo, as regiões mais afetadas estarão localizadas no Oriente Médio, Norte da África e Sul da Ásia, onde a escassez hídrica é agravada pela combinação de disponibilidade limitada e baixa qualidade da água [3].

Além da escassez hídrica, a poluição da água representa um desafio crítico para a disponibilidade de água doce. Segundo Shekhar et al. (2025), a compreensão das características dos poluentes constitui etapa fundamental para o desenvolvimento de estratégias eficazes de prevenção e remediação [4]. Os poluentes são comumente classificados de acordo com sua composição química em orgânicos ou inorgânicos. Entre os contaminantes inorgânicos, os metais pesados representam um dos maiores desafios de tratamento devido à sua toxicidade, persistência e tendência à bioacumulação, configurando risco significativo aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana [5]. Embora pequenas quantidades de metais pesados sejam naturalmente introduzidas nos sistemas aquáticos por meio de atividade vulcânica, liberação de sedimentos e processos geoquímicos, estudos recentes indicam que atividades antropogênicas contribuem com mais de 80% das entradas de metais pesados em regiões urbanizadas [5-6].

Em resposta a esses desafios, a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável estabeleceu metas globais voltadas à promoção da gestão sustentável da água e à garantia de sua disponibilidade para todos [7]. Van Vliet et al. (2021) sugeriram que o uso combinado de dessalinização e reúso de águas residuárias tratadas poderia reduzir a população sob estresse hídrico severo de 40% para aproximadamente 14% [2]. No que se refere à contaminação por metais pesados, diversas tecnologias de tratamento vêm sendo aplicadas, incluindo precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membranas, coagulação-floculação, flotação e processos eletroquímicos [8]. Entre os métodos eletroquímicos, a eletrodialise (ED) tem atraído

atenção crescente devido à sua capacidade de promover a separação seletiva de íons por meio de membranas de troca iônica (IEMs) [9].

Apesar de suas diversas vantagens em termos operacionais, a aplicação da eletrodialise em larga escala ainda é limitada devido aos custos associados ao consumo de energia elétrica e membranas de troca iônica [10]. Essas membranas são frequentemente onerosas devido ao uso de polímeros de alta pureza e a processos complexos de funcionalização necessários para introduzir sítios carregados seletivos. Consequentemente, esforços significativos de pesquisa têm sido direcionados ao desenvolvimento de membranas alternativas para eletrodialise, visando reduzir os custos globais do processo.

Uma análise bibliométrica realizada na base de dados Scopus, considerando publicações contendo os termos *membrane*, *electrodialysis* e *production* no título, resumo ou palavras-chave entre 1934 e 2025, revelou 1.429 documentos, com tendência de crescimento exponencial. Destaca-se que apenas em 2025 foram registradas 150 publicações, evidenciando interesse contínuo e crescente nesse campo de pesquisa. Entre os potenciais materiais para membranas, o acetato de celulose (CA) destaca-se como uma matriz atrativa devido ao seu baixo custo, estabilidade química, capacidade de formação de filmes, porém carece funcionalidade para uma troca iônica eficiente [11]. Em contraste, a polietileno imina (PEI) apresenta elevada densidade de grupos amina capazes de atuar como sítios de troca catiônica, porém sua alta hidrofilicidade impede sua utilização isolada como material de membrana [12]. Nesse contexto, a mistura de CA com PEI surge como estratégia promissora e simplificada para combinar a estabilidade estrutural do CA com as propriedades funcionais da PEI.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo desenvolver membranas catiônicas a base de acetato de celulose e polietileno imina (CA/PEI) e avaliar seu comportamento de transporte iônico frente a íons metálicos divalentes. Para isso, as membranas foram preparadas por meio de uma estratégia simples de mistura, sem etapas de pós-funcionalização, e avaliadas quanto ao transporte por difusão de Cu^{2+} e em sistemas binários $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. O estudo busca elucidar a influência da incorporação de PEI no transporte iônico e na seletividade metálica em membranas à base de acetato de celulose.

4.3 Materiais e Métodos

4.3.1 Reagentes

Acetona (LabChem, pureza 99,5%), polietileno imina (Fluka, 50% m/m), cloreto de cobre di-hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec), cloreto de zinco di-hidratado ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Vetec), álcool etílico (70% m/m) e acetato de celulose (Sigma-Aldrich, ~30.000 g/mol). Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada.

4.3.2 Preparação das Membranas

4.3.2.1 Solução

As membranas de acetato de celulose foram preparadas utilizando 3,2 g de acetato de celulose (20% m/m) e 47 mL de acetona (80% m/m). Os componentes foram misturados sob agitação magnética a 600 rpm por 1 h a 25 °C em Erlenmeyer fechado, para evitar a evaporação da acetona. Essa proporção polímero/solvente foi selecionada com base em estudos previamente reportados na literatura, uma vez que a viscosidade obtida nessas condições permite a formação de membranas mais uniformes [13]. Essas membranas foram denominadas MStd.

Para a preparação das membranas contendo polietileno imina (PEI), foi necessária uma etapa prévia de mistura, pois testes preliminares demonstraram que a adição simultânea de todos os componentes resultava em uma solução heterogênea. Assim, 0,64 g de PEI (2% m/m) foi inicialmente dissolvido em 47 mL de acetona (80% m/m), sob condições análogas às da MStd. Após a completa homogeneização, foram adicionados 2,88 g de acetato de celulose (18% m/m), mantendo-se a agitação por mais 1 h. As membranas produzidas por esse método foram denominadas MPEI.

4.3.2.2 Laminação das Membranas e Ativação

As soluções poliméricas foram vertidas sobre uma placa de vidro limpa utilizando um aplicador de filme com abertura de lâmina de 0,05 mm. Após a deposição, os filmes foram submetidos à evaporação parcial do solvente por 10 s a 25 °C, em capela de exaustão sob fluxo contínuo de ar. Em seguida, as membranas foram imersas em um banho de inversão de fases composto por 176 mL de álcool etílico e 2,3 L de água destilada, correspondente a uma razão aproximada de 1:15 (v/v).

As membranas permaneceram no banho de inversão de fases até a cessação da formação de bolhas e o início do destacamento do filme da placa de vidro. Nessa etapa, as membranas foram cuidadosamente removidas e armazenadas submersas em água destilada. Essa condição de armazenamento foi adotada devido ao curto intervalo entre a preparação das membranas e sua utilização experimental. Para períodos mais longos de armazenamento, seria necessária a utilização de solução de azida de sódio a 5% m/m, conforme reportado por Rodrigues et al. (2023) [13]. As membranas obtidas apresentaram espessura média de aproximadamente 0,10 mm.

Imediatamente antes do uso, as membranas foram ativadas, como forma de assegurar a disponibilidade dos sítios ativos e minimizar possíveis interferências decorrentes do armazenamento. A ativação foi realizada por imersão das membranas úmidas em solução de ácido clorídrico (0,001 M, pH = 3) por 10 min, seguida de lavagem abundante com água destilada para remoção de resíduos ácidos da superfície.

4.3.3 Caracterizações Físico-Químicas

4.3.3.1 Permeabilidade Hidráulica - HP

A metodologia para determinação da permeabilidade hidráulica foi baseada em Rodrigues et al. (2023) [13]. As medições de permeabilidade hidráulica foram realizadas utilizando um sistema de filtração acionado por vácuo, para evitar danos mecânicos às membranas. Amostras circulares de membrana com diâmetro de 4,5 cm foram preparadas, resultando em uma área efetiva de filtração de 0,0010 m². Cada membrana foi posicionada na célula de filtração, a qual foi posteriormente preenchida com 25 mL de água destilada. O sistema operou sob pressão transmembrana constante de 81 kPa à temperatura de 25 °C, sendo o tempo de permeação registrado.

A permeabilidade hidráulica foi determinada de acordo com a Lei de Darcy, conforme expressa na Equação 1. Nessa equação, V representa o volume de permeado (L), A_m corresponde à área efetiva da membrana (m²), t é o tempo de filtração (h) e ΔP denota a diferença de pressão aplicada (kPa).

$$HP = \frac{V}{A_m \cdot t \cdot \Delta P} \quad (1)$$

4.3.3.2 Absorção de Água - WU

A absorção de água (WU) foi determinada com base na metodologia descrita por Yu et al. (2025) [14]. As medições foram realizadas por meio da imersão de amostras circulares de membrana, com diâmetro de 4 cm, em água destilada por 3 h. Após a imersão, o excesso de água superficial foi cuidadosamente removido com papel absorvente, e a massa úmida (W_{Wet}) foi registrada. Em seguida, as membranas foram secas em estufa a 30 °C por mais 3 h, após o que a massa seca (W_{Dry}) foi determinada.

A absorção de água foi calculada de acordo com a Equação 2, com base na diferença entre as massas úmida e seca.

$$WU(\%) = \frac{W_{Wet} - W_{Dry}}{W_{Dry}} \cdot 100\% \quad (2)$$

4.3.3.3 Porosidade - ε

A porosidade (ε) foi determinada conforme o procedimento descrito por Bubela et al. (2025) [15]. Amostras circulares de membrana com diâmetro de 4 cm foram imersas em água destilada por 3 h, a fim de garantir completa saturação. Após a imersão, o excesso de água superficial foi cuidadosamente removido com papel absorvente, e a massa úmida (W_{Wet}) foi registrada. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 30 °C por 3 h, após o que a massa seca (W_{Dry}) foi determinada.

A porosidade da membrana foi calculada utilizando a Equação 3, considerando a diferença entre as massas úmida e seca. Nessa equação, W_{Wet} e W_{Dry} correspondem às massas úmida e seca da membrana (g), respectivamente; ρ_{Water} é a densidade da água (g/cm³); A_{Wet} representa a área da membrana úmida (cm²); e δ corresponde à espessura da membrana úmida (cm).

$$\varepsilon(\%) = \frac{W_{Wet} - W_{Dry}}{\rho_{Water} \cdot A_{Wet} \cdot \delta} \quad (3)$$

4.3.3.4 Ângulo de Contato - DCA

A determinação do ângulo de contato (DCA) foi realizada utilizando um analisador de forma de gota (Kruss Advance), operado a 25 °C e empregando água destilada para a formação das gotas. As membranas úmidas foram cortadas em amostras quadradas de 1 cm² e secas em estufa a 30 °C antes da realização das análises.

4.3.3.5 Capacidade de Troca Iônica - IEC

A capacidade de troca iônica (IEC) foi determinada com base nas metodologias descritas por Sharma et al. (2023) e Wang et al. (2025) [16-17]. As membranas úmidas foram cortadas em amostras de 1 cm², secas em estufa a 80 °C até massa constante e, em seguida, pesadas. As amostras secas foram então imersas em 20 mL de solução de HCl 0,03 M por 24 h, sob agitação orbital a 100 rpm em frascos de penicilina fechados, a fim de garantir a completa protonação dos sítios funcionais. Após o tratamento ácido, as membranas foram cuidadosamente lavadas com água destilada para remover o excesso de ácido e posteriormente imersas em 20 mL de solução de NaCl 1 M sob as mesmas condições de agitação anteriores, permitindo a troca dos prótons por íons sódio.

Após a etapa de troca iônica, as membranas foram removidas, e a solução resultante foi titulada com NaOH 0,05 M, utilizando fenolftaleína como indicador. A quantidade de íons H⁺ liberados foi determinada a partir do consumo de NaOH. A capacidade de troca iônica foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$IEC = \frac{\Delta V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{W_{Dry}} \quad (4)$$

4.3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

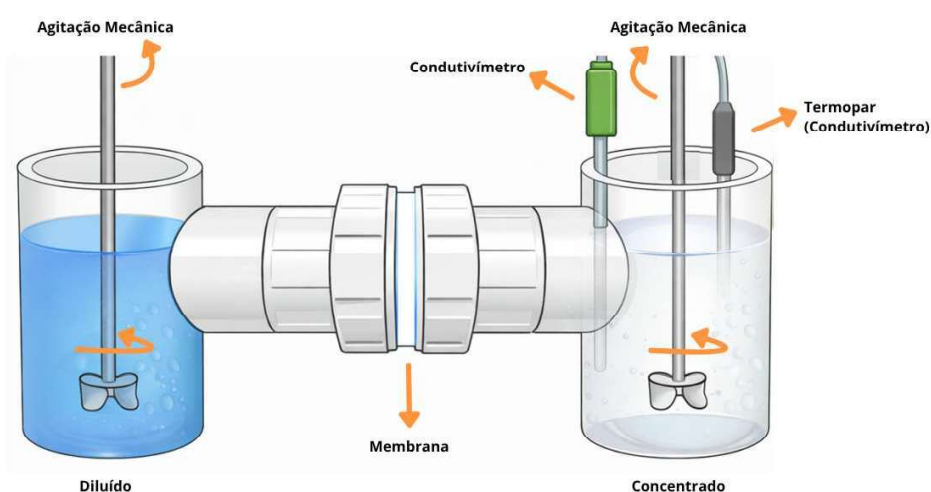
A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando um espectrofotômetro Spectrum Two (PerkinElmer), equipado com acessório de refletância total atenuada universal (UATR) com cristal de diamante. Os espectros foram registrados na faixa de 500–4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e acúmulo de 32 varreduras por amostra. Antes das análises, as membranas foram cortadas em amostras de aproximadamente 1 cm² e secas em estufa a 30 °C por 3 h.

4.3.3.7 Experimento de Difusão

Os ensaios de difusão foram conduzidos seguindo procedimentos adaptados da literatura [18-19]. Uma célula de difusão construída sob medida foi montada utilizando uniões de PVC combinadas com conexões em T de 1/2 polegada, formando uma configuração análoga a um sistema convencional do tipo célula H, cuja representação esquemática está apresentada na Figura 4.3.3.7.1. Para garantir adequada homogeneização e minimizar a polarização por concentração, foi aplicada agitação mecânica a 500 rpm independente em ambos os

compartimentos. Antes da montagem, as membranas foram mantidas em estado úmido e posicionadas entre os componentes de união do dispositivo. A face rugosa da membrana foi orientada em direção ao compartimento contendo a solução a ser tratada (diluído), em conformidade com estudos de difusão em membranas [20].

Figura 4.3.3.7 1: Representação esquemática do sistema de difusão utilizado neste estudo. O dispositivo consistiu em dois compartimentos de PVC conectados por uma união, onde a membrana no estado úmido foi posicionada. Agitação mecânica foi aplicada independentemente em ambos os compartimentos. O compartimento esquerdo continha a solução de cobre, enquanto o compartimento direito continha água destilada e estava equipado com sondas de condutividade e temperatura.



Os testes foram realizados utilizando 260 mL de solução de cobre com concentração inicial de 1200 ppm (aproximadamente 0,02 M de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em um dos compartimentos, enquanto 260 mL de água destilada foram adicionados ao compartimento oposto. Os experimentos de difusão foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) por um período total de 5 h. Durante esse intervalo, as variações na concentração de cobre e na condutividade da solução foram monitoradas no lado da água do sistema de difusão. Para análise de concentração, alíquotas de 1 mL foram retiradas de ambos os compartimentos nos tempos de 15, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 min, além das amostras iniciais coletadas antes da montagem da célula de difusão. As concentrações de cobre foram determinadas por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). A condutividade elétrica foi registrada continuamente utilizando um condutímetro, permitindo o monitoramento em tempo real do transporte iônico ao longo do experimento.

4.3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A caracterização morfológica foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura VEGA 3 LMU (Tescan), com uma tensão de aceleração de 10 kV e um detector de elétrons retroespalhados (BSD). Antes da análise, as amostras de membrana foram recobertas com uma fina camada de ouro para aumentar a condutividade elétrica e melhorar a qualidade das imagens.

Para a análise da seção transversal, as amostras de membrana foram imersas em nitrogênio líquido por 2 s para induzir fragilidade e, posteriormente, fraturadas por meio da aplicação de uma força de cisalhamento, permitindo a visualização da estrutura interna com mínima deformação plástica, conforme adotado por Rodrigues et al. (2023) [13].

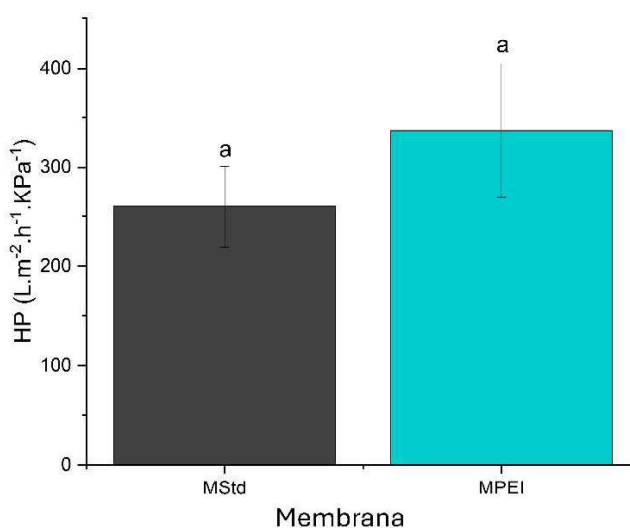
O mapeamento elementar também foi realizado nas membranas submetidas aos experimentos de difusão, a fim de avaliar a distribuição dos elementos na matriz da membrana.

4.4 Resultados e Discussões

4.4.1 Permeabilidade Hidráulica – HP

A Figura 4.4.1.1 apresenta os valores de permeabilidade hidráulica das membranas avaliadas neste estudo. A análise estatística por meio do teste de Tukey indicou que não houve diferenças significativas entre as amostras, demonstrando que a incorporação de PEI não afetou significativamente a permeabilidade das membranas. Esses resultados indicam boa compatibilidade polimérica e homogeneidade da membrana.

Figura 4.4.1. 1: Permeabilidade hidráulica com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$.

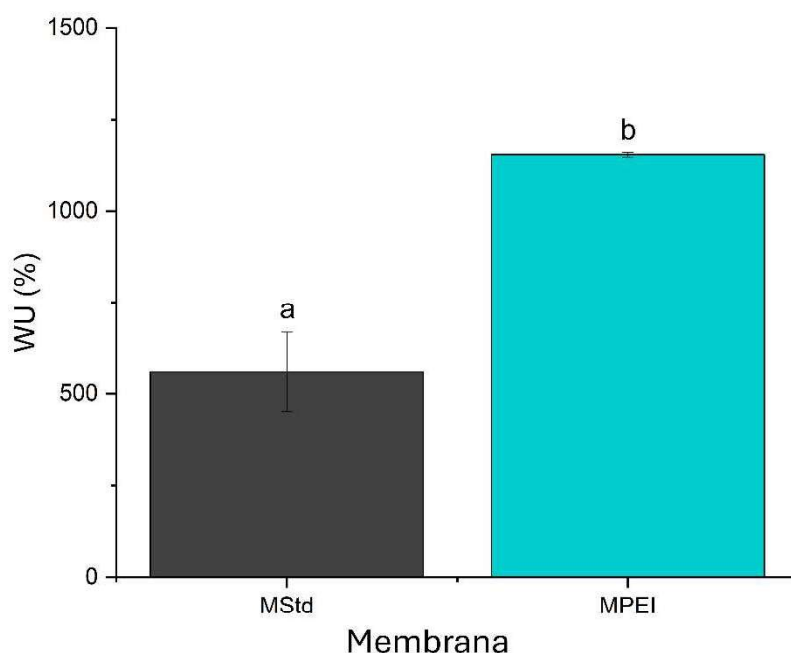


Um dos fatores que pode ter contribuído para esse comportamento foi o tempo de evaporação do solvente idêntico aplicado durante a preparação das membranas. De acordo com Bubela et al. (2025), variações no tempo de evaporação podem levar a alterações no tamanho de poros, afetando, conseqüentemente, a permeabilidade da membrana [15]. Outro fator relevante é o teor relativamente baixo de PEI ($\approx 10\%$ em massa na mistura polimérica) e sua boa compatibilidade com o acetato de celulose. Em contraste, Nie et al. (2024) relataram uma redução na permeabilidade quando um teor excessivo de PEI ($\sim 11\%$ em massa) foi incorporado, o que foi atribuído ao bloqueio de poros. No estudo mencionado, as membranas foram preparadas a partir de blendas de poliácrlonitrila (PAN), polietilenimina (PEI), acrlonitrila (CN) e metacrilato de glicidila (GMA) [21].

4.4.2 Absorção de Água – WU

A Figura 4.4.2.1 apresenta os valores de absorção de água (WU) das membranas avaliadas neste estudo. A análise estatística por meio do teste de Tukey indicou diferenças significativas entre as amostras, sendo que as membranas contendo PEI apresentaram valores de WU superiores às membranas compostas exclusivamente por acetato de celulose. Esse comportamento indica um aumento da hidroflicidade da membrana decorrente da incorporação de PEI.

Figura 4.4.2. 1: Absorção de água com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$.



A absorção de água reflete a quantidade total de água retida na matriz da membrana e é influenciada por fatores como hidrofiliicidade, porosidade e elasticidade polimérica. Considerando que os valores de permeabilidade hidráulica foram estatisticamente semelhantes para todas as membranas, é razoável assumir que a distribuição de poros foi comparável. Portanto, o aumento observado na WU para as membranas contendo PEI está provavelmente associado ao incremento da hidrofiliicidade e ao aumento da elasticidade polimérica induzidos pelo PEI [15, 22].

O papel do PEI como agente promotor de hidrofiliicidade já foi relatado anteriormente. Bubela et al. (2025) observaram valores mais elevados de WU em membranas à base de PVDF modificadas com PEI, nas quais a absorção de água aumentou de 10,5% para membranas de PVDF puro para 18,8% em membranas PVDF/Fe₃O₄ preparadas por meio de blenda assistida por PEI [15]. Esses resultados corroboram a interpretação de que o PEI favorece as interações água-polímero. Em contraste, Stenina et al. (2021) relataram que o aumento da rigidez polimérica tende a restringir a absorção de água, sugerindo que a elasticidade da membrana também desempenha papel relevante no comportamento de WU [22].

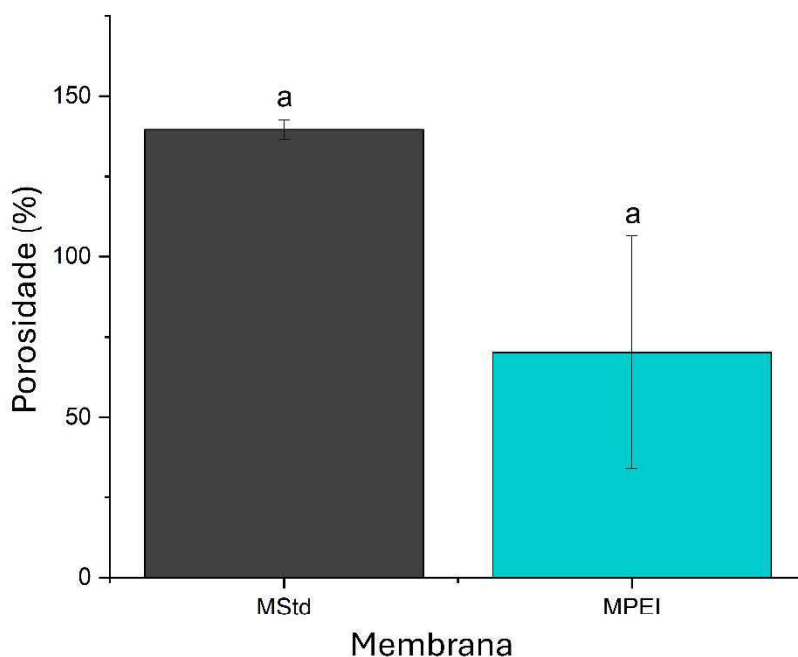
Outro aspecto relevante é a elevada WU observada para todas as membranas, com valores superiores a 100%. Embora superiores aos comumente reportados na literatura, esse comportamento pode ser atribuído à estrutura altamente porosa das membranas e à pronunciada diferença de massa entre os estados seco e totalmente hidratado. Por exemplo, Ghadiri et al. (2024) reportaram valores de WU variando de 3,1% para membranas de PVDF não modificadas até 46,2% para membranas modificadas M-GO-NaTPP (0,5). Apesar da maior densidade de poros das membranas de PVDF, a diferença substancial na absorção de água foi associada principalmente à química superficial, conforme evidenciado pelos ângulos de contato de 106° para PVDF e 60° para as membranas modificadas [23].

Tendências semelhantes foram observadas por Phansamarng et al. (2024), que relataram comportamentos distintos de WU dependendo da hidrofiliicidade do polímero. Membranas contendo lignina kraft hidrofóbica apresentaram menores valores de WU (~150%), enquanto aquelas incorporando lignina kraft catiônica apresentaram WU significativamente mais elevada (~300%), devido à presença de grupos funcionais hidrofílicos. Membranas reforçadas com fibras de celulose exibiram valores intermediários de WU (~250%), atribuídos à abundância de grupos hidroxila capazes de formar ligações de hidrogênio com a água [24].

4.4.3 Porosidade - ϵ

A Figura 4.4.3.1 apresenta os valores de porosidade de todas as membranas avaliadas neste estudo. A análise estatística por meio do teste de Tukey indicou que não houve diferenças significativas entre as amostras, sugerindo que as membranas apresentam características estruturais comparáveis. Os valores semelhantes de porosidade indicam que a incorporação de PEI não alterou significativamente o mecanismo de formação de poros durante a preparação das membranas. Embora não tenham sido visualmente observados poros grandes ou do tipo finger-like, os valores relativamente elevados de porosidade sugerem a formação de uma morfologia interna do tipo esponjosa, comumente associada a microvazios gerados durante o processo de inversão de fases [15, 25, 26].

Figura 4.4.3. 1: Porosidade com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$.



A porosidade comparável observada para ambas as membranas também reforça a boa compatibilidade entre o acetato de celulose e o PEI. De acordo com Zikalala et al. (2025), o aumento da viscosidade da solução decorrente da mistura polimérica pode dificultar a transferência de massa solvente–não solvente durante a inversão de fases, favorecendo a formação de poros mais estreitos e uniformemente distribuídos [25]. No presente estudo, esse efeito pode ter contribuído para as estruturas de poros semelhantes observadas nas duas formulações de membrana.

O tempo de evaporação é outro parâmetro conhecido por influenciar a porosidade da membrana. Bubela et al. (2025) relataram um aumento da porosidade de 7,4% para 15,6% quando o tempo de evaporação foi prolongado, destacando o papel da evaporação do solvente no desenvolvimento de poros [15]. Como todas as membranas deste estudo foram preparadas utilizando o mesmo tempo de evaporação, esse parâmetro provavelmente contribuiu para a ausência de diferenças significativas na porosidade.

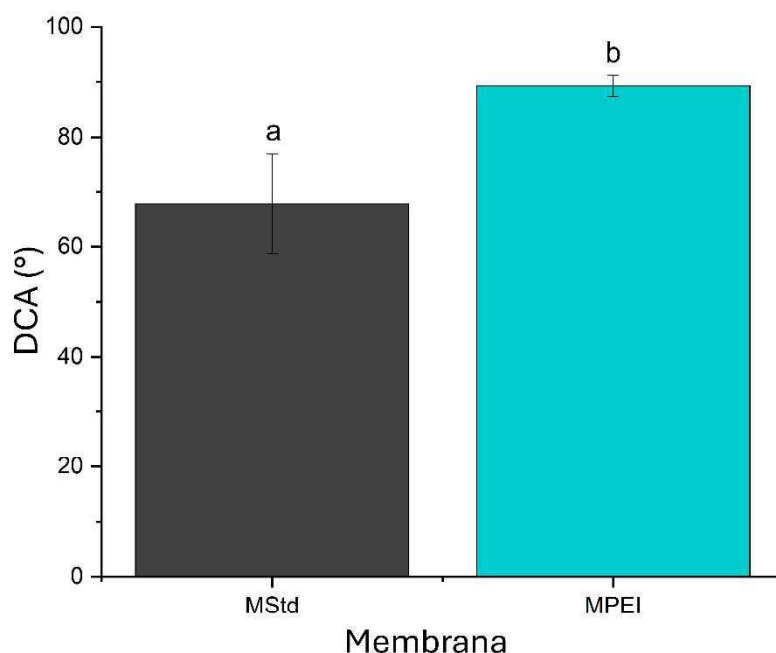
A espessura da membrana também desempenha papel importante na formação de poros. Jazini et al. (2021) relataram uma correlação entre espessura e porosidade, observando que membranas mais espessas tendem a apresentar maior porosidade. Esse comportamento foi atribuído ao processo de inversão de fases, no qual o aumento da espessura prolonga a troca solvente–não solvente, promovendo uma estrutura de poros mais uniforme. Consequentemente, membranas mais espessas são menos propensas à formação de macrovazios e poros do tipo finger-like, resultando em uma rede porosa mais homogênea [26].

Entretanto, apesar das possíveis explicações inicialmente consideradas para os valores superiores a 100%, observados na determinação da porosidade, uma análise crítica dos resultados indica que a metodologia empregada não foi adequada para a avaliação das membranas desenvolvidas neste trabalho. Por definição, a porosidade corresponde à fração volumétrica de vazios de um material e, portanto, seus valores devem estar compreendidos entre 0 e 100%. As características das membranas, como elevada capacidade de retenção de água, elasticidade e baixa massa, podem ter contribuído para erros na determinação dos parâmetros utilizados no cálculo, resultando em valores que não representam a porosidade real do material. Dessa forma, recomenda-se que estudos futuros envolvendo membranas com características semelhantes adotem metodologias alternativas para a determinação da porosidade, especialmente métodos que considerem as alterações dimensionais e estruturais decorrentes da hidratação e do inchamento da matriz polimérica.

4.4.4 Ângulo de Contato – DCA

A Figura 4.4.4.1 apresenta os valores do ângulo de contato das membranas avaliadas neste estudo. Todas as membranas exibiram comportamento hidrofílico, com ângulos de contato inferiores a 90°. A análise estatística por meio do teste de Tukey indicou diferenças significativas entre as amostras.

Figura 4.4.4. 1: Ângulo de contato com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$.



Contrariamente ao esperado, as membranas contendo PEI apresentaram valores de DCA mais elevados do que as membranas compostas exclusivamente por acetato de celulose. Esse resultado sugere que, apesar da natureza hidrofílica do PEI, sua incorporação não aumentou a hidrofiliidade superficial nas condições empregadas. Uma possível explicação é que os grupos amina carregados do PEI possam ter sido parcialmente blindados pela matriz de acetato de celulose, limitando sua disponibilidade para interação com a água, conforme proposto por Zikalala et al. (2025) [25]. Outra explicação plausível é que esses grupos funcionais estejam predominantemente localizados no interior da membrana, em vez de expostos na superfície, como discutido por Stenina et al. (2021) [22].

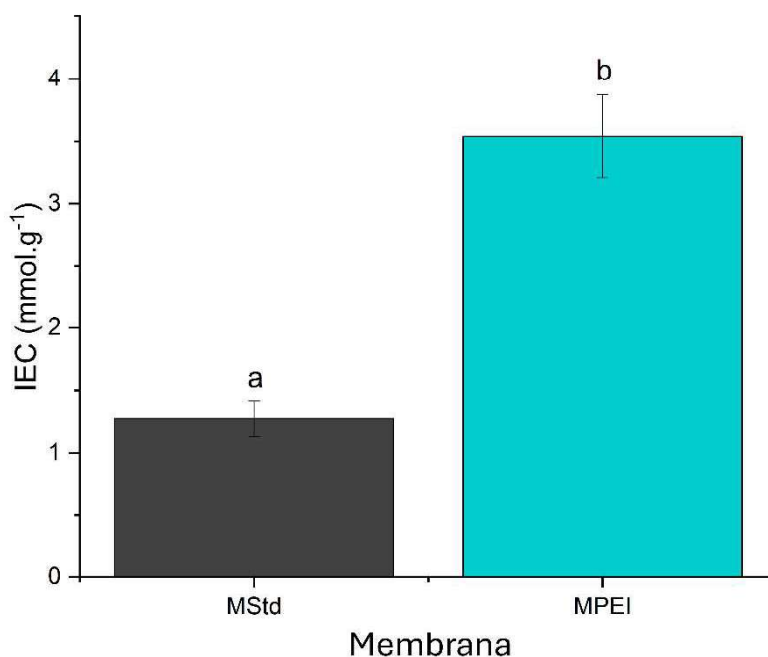
A influência da composição química superficial na molhabilidade é amplamente relatada na literatura. Sun et al. (2024) demonstraram que modificações químicas superficiais afetam significativamente a hidrofiliidade e a seletividade da membrana. Em seu estudo, a incorporação de PEI levou à redução do ângulo de contato devido à presença de grupos funcionais hidrofílicos, enquanto a adição de polipirrol (PPy) resultou no aumento dos valores de ângulo de contato. Esse comportamento foi atribuído ao crescimento vertical das cadeias de PPy, que reduziu as interações efetivas entre superfície e água e, em alguns casos, aumentou a estabilidade da membrana [19].

De forma semelhante, Bubela et al. (2025) relataram menores ângulos de contato em membranas preparadas sem tempo de evaporação prolongado e modificadas com nanopartículas de magnetita e PEI. No estudo mencionado, apenas as membranas combinando ambas as modificações apresentaram valores de ângulo de contato inferiores a 90° ($74,8^\circ$ e $76,1^\circ$), confirmando seu caráter hidrofílico. Esses resultados evidenciam que a molhabilidade superficial é governada não apenas pela composição polimérica, mas também pelas condições de preparação da membrana e pela distribuição dos aditivos [15].

4.4.5 Capacidade de Troca Iônica - IEC

A Figura 4.4.5.1 apresenta os valores de capacidade de troca iônica (IEC) das membranas avaliadas neste estudo. A análise estatística por meio do teste de Tukey revelou diferenças significativas entre os tipos de membrana, sendo que as membranas contendo PEI apresentaram valores de IEC superiores às membranas compostas exclusivamente por acetato de celulose.

Figura 4.4.5. 1: Capacidade de troca iônica com resultados do teste de Tuckey com $\alpha = 0,05$.



Esse comportamento era esperado, uma vez que a polietileno iimina foi intencionalmente incorporada para aprimorar as propriedades de troca iônica por meio da introdução de grupos funcionais amina, conforme previamente reportado na literatura [12]. O

aumento observado na IEC indica que os sítios de troca iônica introduzidos pelo PEI foram efetivamente incorporados à matriz da membrana e permanecem acessíveis para processos de transferência de massa.

Os resultados de IEC, em conjunto com os dados de absorção de água e ângulo de contato, sugerem que uma fração substancial dos sítios ativos está localizada no interior da membrana, e não exclusivamente na superfície. Esses grupos não se encontram bloqueados pelo material polimérico, conforme indicado no trabalho de Zikalala et al. (2025) [25]. Essa interpretação é consistente com os relatos de Stenina et al. (2021), que propuseram que grupos funcionais em misturas poliméricas podem permanecer parcialmente incorporados à fase polimérica, ainda contribuindo para o transporte iônico [22].

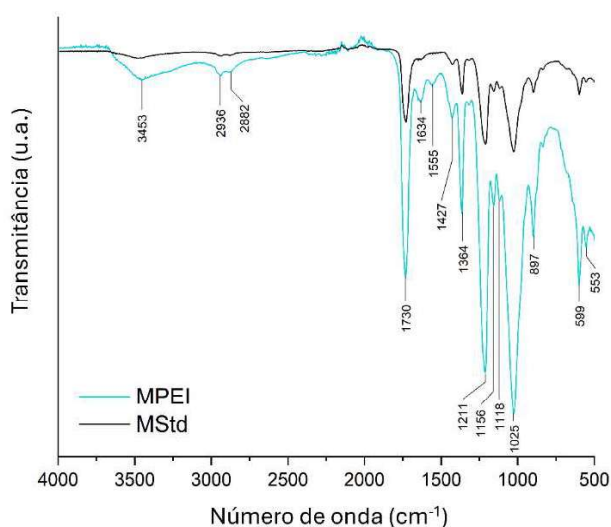
Tendências semelhantes têm sido reportadas para outras membranas poliméricas modificadas. Ghadiri et al. (2024) observaram um aumento na IEC de $1,5 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ para membranas M-GO para $3,8 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ em membranas M-GO-NaTPP (0,5), atribuindo esse incremento à introdução de grupos funcionais contendo fósforo [23]. De modo semelhante, Sharma et al. (2020) reportaram valores de IEC de $1,43 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ para membranas de polieter sulfona sulfonada (SPES), enquanto a incorporação de MIL-101(Cr) reduziu a IEC para $1,04 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ devido à diminuição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ disponíveis [27]. Além disso, Rodrigues et al. (2023) reportaram valores de IEC de $0,2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para membranas de PES e $1,1 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ para membranas PES-C contendo 5% em massa de uma resina catiônica [13].

4.4.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A Figura 4.4.6.1 apresenta os espectros de FTIR das membranas produzidas com acetato de celulose (MStd) e com acetato de celulose combinado com polietileno imina (MPEI), empregadas nos experimentos. Embora apenas uma pequena quantidade de PEI tenha sido incorporada, os espectros de ambas as membranas apresentaram diferenças perceptíveis na intensidade das bandas, sem a observação de novos picos característicos associados a modos vibracionais adicionais. A banda larga centrada em aproximadamente 3453 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento O–H associadas aos grupos hidroxila do acetato de celulose. No caso da MPEI, essa banda também pode incluir contribuições das vibrações de estiramento N–H do PEI, o que provavelmente explica o aumento de intensidade observado [28-29]. As bandas em 2936 e 2882 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento C–H de grupos alifáticos. Como o PEI também contém grupos metileno, era esperada uma intensificação dessas bandas na membrana MPEI [13, 24, 28]. A banda de absorção em 1730 cm^{-1} é característica das vibrações

de estiramento C=O dos grupos acetato do acetato de celulose. O aumento de intensidade observado para a MPEI pode estar associado à sobreposição com contribuições de ambientes metileno relacionados ao PEI, sugerindo interações intermoleculares mais intensas entre os polímeros [13, 21, 28]. A banda em 1634 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento C=C e pode também incluir modos de deformação N-H provenientes da estrutura do PEI [13, 29]. De forma semelhante, o pico observado em 1555 cm^{-1} está associado ao estiramento C=C de estruturas aromáticas e às vibrações N-H de aminas secundárias presentes no PEI [13, 24, 30]. A banda em 1427 cm^{-1} é atribuída à deformação angular C=O e às vibrações de flexão C-H [13, 30, 31]. O pico em 1364 cm^{-1} corresponde à deformação angular C-H e às vibrações de estiramento C-N, cuja maior intensidade reforça a presença do PEI na membrana em blenda [13, 28, 31]. A banda em torno de 1211 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento C-O de grupos C-O-H e pode também incluir contribuições de deformação axial C-N em ligações conjugadas, explicando a maior absorbância observada para a MPEI [28, 29, 32]. O pico em 1156 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento S-O, possivelmente originadas de espécies residuais associadas ao processo de produção do acetato de celulose [18, 33]. A banda em 1118 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento C-O [24], enquanto a banda em 1025 cm^{-1} está associada às vibrações de estiramento C-N e C-O em grupos C-O-C, justificando a maior intensidade observada no espectro da MPEI [13, 28]. Por fim, a banda em 897 cm^{-1} corresponde às vibrações do carbono anomérico, ao estiramento C=C e a possíveis modos de deformação fora do plano de N-H [24, 30, 34]. As bandas em baixos números de onda, em 599 e 553 cm^{-1} , estão relacionadas às vibrações de flexão O-H e C-H, respectivamente [31].

Figura 4.4.6. 1: Espectro de FTIR das membranas de acetato de celulose (MStd) e acetato de celulose com PEI (MPEI).



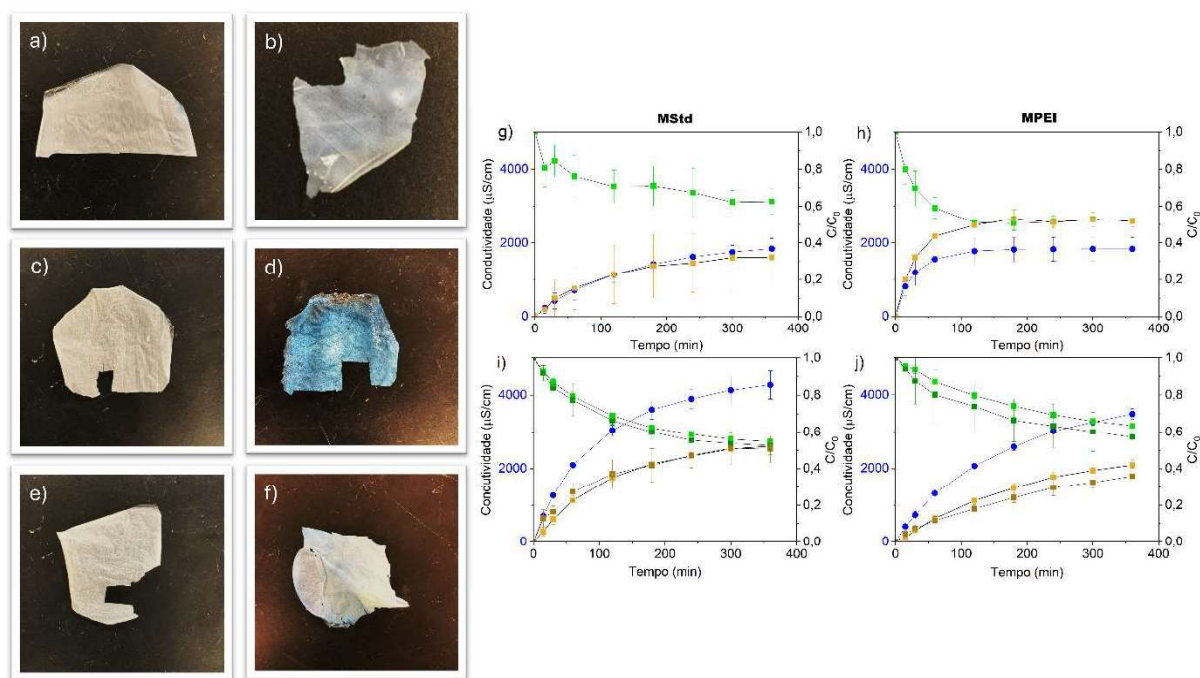
4.4.7 Experimento de Difusão

As Figuras 4.4.7.1a–b mostram as membranas secas antes dos experimentos de difusão. Tanto a membrana de acetato de celulose (MStd) quanto a membrana contendo PEI (MPEI) apresentaram aparência visual semelhante, caracterizada por coloração branca uniforme.

As Figuras 4.4.7.1c–d mostram as membranas após 5 h de difusão em solução de cobre. As membranas MPEI exibiram coloração azulada intensa, indicando acúmulo de cobre na superfície e/ou no interior da membrana, enquanto as membranas MStd não apresentaram alteração visível de cor. Isso indica que houve uma preferência para o depósito de Cu na MPEI ao invés da MStd graças aos grupos funcionais do PEI incorporados à membrana.

As Figuras 4.4.7.1g–h apresentam as concentrações iônicas nos compartimentos diluído e concentrado, juntamente com a condutividade da câmara concentrada, durante o ensaio de difusão utilizando uma solução de 1200 ppm de Cu^{2+} . A condutividade aumentou proporcionalmente à concentração iônica, confirmando sua adequação como indicador indireto do transporte de íons. A análise dos perfis de concentração revela que a membrana MPEI atingiu o equilíbrio após aproximadamente 120 min, enquanto a membrana MStd não alcançou o equilíbrio dentro do tempo experimental avaliado. Esse comportamento é atribuído à presença de sítios carregados negativamente associados à incorporação de PEI, que promovem interações eletrostáticas mais intensas com os íons Cu^{2+} e favorecem o transporte iônico através da membrana. Essa observação entra em concordância com a alteração da coloração das membranas observadas, indicando que a alteração na coloração também pode ser um indício de afinidade metálica.

Figura 4.4.7. 1: Dados de difusão. a) Membrana de acetato de celulose (MStd) antes da difusão. b) Membrana de acetato de celulose e PEI (MPEI) antes da difusão. c) MStd depois da difusão de cobre. d) MPEI depois da difusão de cobre. e) MStd depois da difusão de cobre e zinco. f) MPEI depois da difusão de cobre e zinco. g) Difusão de cobre utilizando MStd. h) Difusão de cobre utilizando MPEI. i) Difusão de cobre e zinco utilizando MStd. j) Difusão de cobre e zinco utilizando MPEI. Condutividade da solução concentrada (●), concentração de cobre na solução diluída (■), concentração de cobre na solução concentrada (■), concentração de zinco na solução diluída (■) e concentração de zinco na solução concentrada (■).



As Figuras 4.4.7.1e–f mostram as membranas após 5 h de difusão na solução $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$. As membranas MPEI apresentaram coloração azulada mais clara em comparação ao experimento contendo apenas Cu^{2+} , sugerindo acúmulo menor de cobre. Esse fenômeno pode ser consequência da incorporação parcial de zinco, no entanto, uma vez que a solução de Zn não apresentou uma coloração característica, não é possível estimar com precisão se houve a deposição do metal na membrana.

As Figuras 4.4.7.1i–j apresentam os resultados de difusão obtidos com uma solução metálica mista contendo 1200 ppm de Cu^{2+} e 1200 ppm de Zn^{2+} . Conforme observado anteriormente, a condutividade aumentou com a concentração iônica total, mesmo na presença de múltiplas espécies metálicas. Entretanto, os perfis de concentração revelaram uma inversão no comportamento de difusão em comparação ao sistema monometálico. Esse efeito está

provavelmente relacionado à formação de uma camada enriquecida em metais na superfície da membrana, a qual pode neutralizar parcialmente os sítios carregados negativamente do PEI, reduzindo a atração eletrostática e limitando o transporte adicional de íons. Como resultado, a membrana MPEI apresentou comportamento de difusão semelhante ao da membrana MStd no experimento contendo apenas Cu^{2+} , onde o equilíbrio de concentrações não era alcançado.

Em contraste, a membrana MStd, que não possui grupos funcionais carregados, apresentou difusão mais pronunciada no sistema metálico misto devido ao aumento da concentração total de cátions. A maior força iônica provavelmente elevou a força motriz para difusão através dos poros da membrana, resultando em comportamento semelhante ao observado para a membrana MPEI no sistema monometálico de Cu^{2+} , onde houve o equilíbrio de concentrações.

A relação entre difusão iônica e condutividade já foi discutida na literatura. Sun et al. (2024) demonstraram que medições de condutividade na câmara concentrada fornecem indicação confiável do transporte de íons através de membranas, com difusão aprimorada observada em membranas contendo grupos carregados derivados de PEI. No estudo mencionado, o desempenho de transporte iônico foi fortemente influenciado pela composição química superficial e pela arquitetura polimérica, sendo que camadas superficiais densas limitaram a passagem iônica [19].

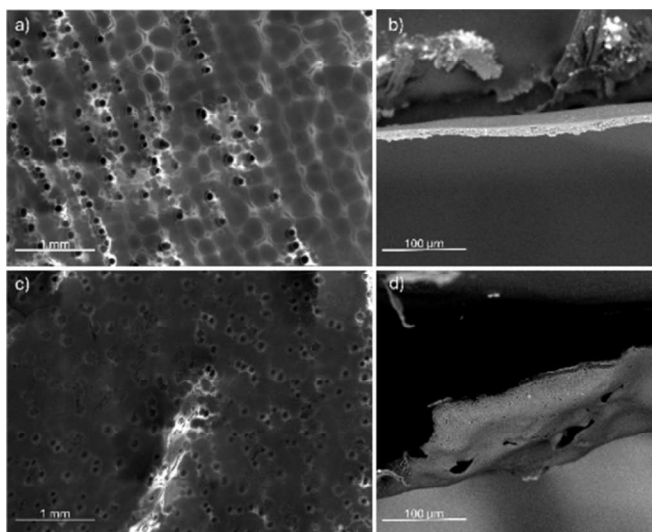
Além disso, o comportamento de transporte iônico está intimamente relacionado à mobilidade dos íons, que depende do tamanho hidratado das espécies iônicas. Imteyaz et al. (2025) relataram que a mobilidade iônica sob campo elétrico diminui com o aumento do diâmetro hidratado. Consequentemente, íons divalentes com maiores camadas de solvatação tendem a apresentar menor mobilidade em comparação com íons monovalentes, contribuindo para diferenças no comportamento de transporte observadas em sistemas contendo múltiplos íons [35].

4.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A Figura 4.4.8.1 apresenta imagens de MEV das membranas antes dos experimentos de difusão. As morfologias superficiais da membrana de acetato de celulose (MStd, Figura 4.4.8.1a) e da membrana de acetato de celulose-PEI (MPEI, Figura 4.4.8.1c) parecem visualmente semelhantes à primeira vista. Entretanto, uma análise mais detalhada revela diferenças. A superfície da MPEI apresenta depressões circulares que podem inicialmente se assemelhar a poros superficiais; contudo, essas estruturas parecem parcialmente preenchidas e

são mais compatíveis com marcas superficiais formadas durante o processo de inversão de fases, possivelmente associadas ao aprisionamento e à liberação de vapor de solvente durante a formação da membrana. Em contraste, a membrana MStd apresenta menos irregularidades superficiais, e os poros observados parecem abertos e não preenchidos.

Figura 4.4.8. 1: MEV das membranas puras. a) Vista superior da membrana de acetato de celulose (MStd) antes da difusão. b) Vista da seção transversal da MStd antes da difusão. c) Vista superior da membrana de acetato de celulose com PEI (MPEI) antes da difusão. d) Vista da seção transversal da MPEI antes da difusão.



As imagens de MEV da seção transversal evidenciam ainda mais as diferenças estruturais entre as membranas. A membrana MStd (Figura 4.4.8.1b) apresenta uma morfologia interna predominantemente do tipo esponjosa, caracterizada por pequenos poros bem distribuídos, formação limitada de macrovoids e ausência de poros passantes ao longo da espessura da membrana. Tal morfologia sugere uma troca solvente–não solvente relativamente uniforme durante a inversão de fases. Por outro lado, a membrana MPEI (Figura 4.4.8.1d) apresenta-se mais fina, densa e compacta, com menor quantidade de poros internos discerníveis. Essa estrutura mais densa e a menor visibilidade de poros indicam uma matriz polimérica mais homogênea, reforçando a eficácia da mistura e a compatibilidade entre o acetato de celulose e o PEI.

A morfologia esponjosa observada é consistente com os achados de Sharma et al. (2019), que relataram que a precipitação rápida do polímero durante a imersão no banho de coagulação favorece a formação de estruturas do tipo esponjosa [36]. Em contraste, Sinha e Purkait (2014) associaram alta afinidade solvente–não solvente e elevada viscosidade da

solução ao desenvolvimento de vazios assimétricos do tipo *finger*, os quais não foram predominantes nas membranas do presente estudo [37].

Bubela et al. (2025) demonstraram que o aumento do tempo de evaporação do solvente e a incorporação de nanopartículas de Fe_3O_4 levaram ao aumento do tamanho de poros em membranas de PVDF, devido à intensificação da transferência de massa solvente–não solvente [15]. De modo semelhante, Jazini et al. (2021) relataram que a evaporação do solvente promove a formação de uma camada superficial densa, que restringe a transferência de massa durante a inversão de fases e favorece a formação de *macrovoids* abaixo da superfície. O tamanho dos *macrovoids* foi correlacionado à espessura da membrana, uma vez que membranas mais espessas oferecem maior volume interno para a troca solvente–não solvente. Assim, a estrutura relativamente mais fina e densa das membranas MPEI observada neste estudo é consistente com a menor formação de *macrovoids* [26].

A Figura 4.4.8.2 apresenta imagens de MEV e o mapeamento elementar das membranas após os experimentos de difusão. Observa-se que a superfície da membrana MStd após a difusão apenas de cobre e após a difusão simultânea de cobre e zinco (Figuras 4.4.8.2a-b e 4.4.8.2g-h) está coerente com a superfície antes da difusão discutida anteriormente. Em ambos os casos existe a presença de poros superficiais, os quais se distribuem de maneira esponjosa na matriz da membrana. Em contraste, as membranas MPEI (Figuras 4.4.8.2d-e e 4.4.8.2j-k) apresentam menor quantidade de poros superficiais tanto após a difusão de cobre quanto após a difusão de cobre e zinco. Fato que também é coerente com a superfície antes da difusão, apresentando uma morfologia mais densa que as membranas somente de acetato.

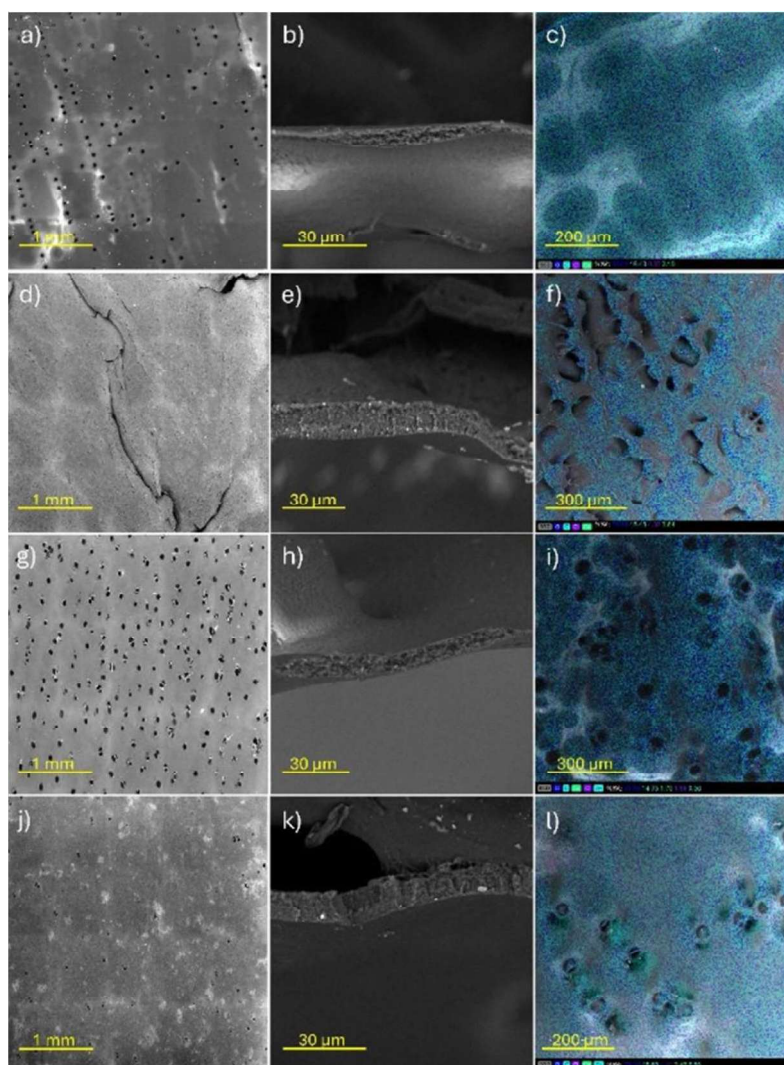
Os mapas elementares combinados (última coluna da Figura 4.4.8.2) revelam a presença de espécies metálicas na superfície de todas as membranas após a difusão. Cobre, zinco e cloro foram detectados em todas as amostras, indicando interação efetiva entre as membranas e as espécies difundidas. Notavelmente, as membranas contendo PEI exibiram acúmulo metálico substancialmente maior em comparação às membranas compostas exclusivamente por acetato de celulose.

Após a difusão de cobre, a membrana MStd apresentou 0,19% em massa de Cu e 0,37% em massa de Cl (Figura 4.4.8.2c), enquanto a membrana MPEI apresentou valores significativamente mais elevados, de 3,84% em massa de Cu e 4,02% em massa de Cl (Figura 4.4.8.2f). Tendência semelhante foi observada após a difusão simultânea de cobre e zinco. A membrana MStd apresentou 0,36% em massa de Zn, 1,76% em massa de Cu e 1,58% em massa de Cl (Figura 4.4.8.2i), enquanto a membrana MPEI exibiu 0,55% em massa de Zn, 2,47% em

massa de Cu e 4,65% em massa de Cl (Figura 4.4.8.21). Esses resultados indicam que os sítios funcionais introduzidos pelo PEI aumentaram significativamente a fixação de espécies iônicas na superfície da membrana.

Outro aspecto relevante é a aparente seletividade em relação aos íons cobre em comparação aos íons zinco. Em todos os casos, foram detectadas quantidades superiores de Cu em relação a Zn, especialmente nas membranas contendo PEI. Esse comportamento é consistente com relatos da literatura indicando que o PEI apresenta maior afinidade de complexação por Cu(II) do que por Zn(II) [38, 39]. De acordo com a série de Irving–Williams, o Cu(II) forma complexos mais estáveis do que o Zn(II), tendência atribuída a interações metal–ligante mais fortes e maior eletronegatividade [40]. Além disso, Santoso et al. (2015) destacaram a maior estabilidade dos complexos de Cu(II) devido à distorção de Jahn–Teller, característica dos ambientes de coordenação do Cu^{2+} [41-42].

Figura 4.4.8. 2: MEV das membranas após o experimento de difusão. a) Vista superficial da membrana de acetato de celulose (MStd) após difusão de cobre. b) Vista da seção transversal da MStd após difusão de cobre. c) Mapeamento elemental combinado da MStd após difusão de cobre. d) Vista superficial da membrana de acetato de celulose com PEI (MPEI) após difusão de cobre. e) Vista da seção transversal da MPEI após difusão de cobre. f) Mapeamento elemental combinado da MPEI após difusão de cobre. g) Vista superficial da MStd após difusão de cobre e zinco. h) Vista da seção transversal da MStd após difusão de cobre e zinco. i) Mapeamento elemental combinado da MStd após difusão de cobre e zinco. j) Vista superficial da membrana de acetato de celulose com PEI (MPEI) após difusão de cobre e zinco. k) Vista da seção transversal da MPEI após difusão de cobre e zinco. l) Mapeamento elemental combinado da MPEI após difusão de cobre e zinco.



4.5 Conclusões

A PEI funcionalizou efetivamente as membranas de acetato de celulose sem afetar significativamente sua permeabilidade hidráulica. As análises de FTIR e da capacidade de troca iônica (IEC) demonstraram a incorporação bem-sucedida de grupos amina derivados da PEI,

resultando em um aumento de aproximadamente três vezes na capacidade de troca iônica. A análise por MEV revelou que as membranas contendo PEI apresentaram estrutura mais fina, densa e homogênea em comparação às membranas compostas exclusivamente por acetato de celulose, indicando mistura polimérica eficaz. Essas modificações físico-químicas alteraram o comportamento de transporte iônico, promovendo um transporte mais rápido de Cu^{2+} em condições de metal único e maior acúmulo de metais na membrana. Em sistemas binários $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$, a competição pelos sítios amina reduziu o transporte de ambos os íons; no entanto, o Cu^{2+} permaneceu sendo transportado preferencialmente, indicando maior afinidade da PEI por íons de cobre. De modo geral, a funcionalização com PEI aumentou a funcionalidade das membranas por meio de interações específicas íon–membrana, ao mesmo tempo em que preservou suas propriedades de transporte, demonstrando seu potencial para a separação de metais pesados em matrizes aquosas.

Referências

- [1] He, C., Liu, Z., Wu, J., Pan, X., Fang, Z., Li, J., Bryan, B.A., 2021. Future global urban water scarcity and potential solutions. *Nat. Commun.* 12. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25026-3>
- [2] van Vliet, M.T.H., Jones, E.R., Flörke, M., Franssen, W.H.P., Hanasaki, N., Wada, Y., Yearsley, J.R., 2021. Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies. *Environ. Res. Lett.* 16. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abbfc3>
- [3] Jones, E.R., Bierkens, M.F.P., van Vliet, M.T.H., 2024. Current and future global water scarcity intensifies when accounting for surface water quality. *Nat. Clim. Chang.* 14, 629–635. <https://doi.org/10.1038/s41558-024-02007-0>
- [4] Shekhar, C., Khosya, R., Sharma, Arvind Kumar, Thakur, K., Mahajan, D., Kumar, R., Kumar, S., Sharma, Amit Kumar, 2025. A systematic review on health risks of water pollutants: classification, effects and innovative solutions for conservation. *Toxicol. Res. (Camb)*. <https://doi.org/10.1093/toxres/tfaf014>
- [5] Osae, R., Hayford, O., Owusu, F., Aidoo, P., 2026. A literature review on heavy metal pollution in aquatic environments: Assessment methods, ecotoxicological impacts, and health risk implications. *Mar. Pollut. Bull.* <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2025.119045>
- [6] Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of

hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *J. Chem.* <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>

[7] FAO, 2024. Water auditing/water governance analysis - Governance and policy support: Methodological framework, Water auditing/water governance analysis. FAO, Rome. <https://doi.org/10.4060/cc8993en>

[8] Vidu, R., Matei, E., Predescu, A.M., Alhalaili, B., Pantilimon, C., Tarcea, C., Predescu, C., 2020. Removal of heavy metals from wastewaters: A challenge from current treatment methods to nanotechnology applications. *Toxics*. <https://doi.org/10.3390/toxics8040101>

[9] Cerrillo-Gonzalez, M. del M., Villen-Guzman, M., Rodriguez-Maroto, J.M., Paz-Garcia, J.M., 2024. Metal Recovery from Wastewater Using Electrodialysis Separation. *Metals (Basel)*. <https://doi.org/10.3390/met14010038>

[10] Juve, J.-M.A., Christensen, F.M.S., Wang, Y., Wei, Z., 2022. Electrodialysis for metal removal and recovery: A review. *Chem. Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134857>

[11] Vatanpour, V., Pasaoglu, M.E., Barzegar, H., Teber, O.O., Kaya, R., Bastug, M., Khataee, A., Koyuncu, I., 2022. Cellulose acetate in fabrication of polymeric membranes: A review. *Chemosphere* 295. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133914>

[12] Xie, X.Y., Huo, H.Q., Zhang, W.H., Zhao, Y., Ji, Y.L., Van der Bruggen, B., Gao, C.J., 2024. Facile surface modification of cation exchange membranes via Debus-Radziszewski in-situ cross-linking for lithium extraction from salt-lakes. *Chem. Eng. J.* 487. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150617>

[13] Rodrigues, M.S., Moreira, F.S., Silva, J.G., Cardoso, V.L., de Resende, M.M., 2023. Graphene oxide in the production of ion-exchange membranes for electrodialysis cells. *Polym. Bull.* <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04897-0>

[14] Yu, H., Park, M.J., Wang, C., Liang, D., He, T., Naidu, G., Han, D.S., Shon, H.K., 2025. Integrated sulfonated poly ether ketone membrane capacitive deionization for lithium recovery from diluted binary solutions. *Sep. Purif. Technol.* 352. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128064>

[15] Bubela, H., Konovalova, V., Kujawa, J., Kujawski, W., 2025. Modified polyvinylidene fluoride membranes for effective removal of iron ions (Fe²⁺) from water. *Results Eng.* 25. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104312>

- [16] Sharma, M., Mondal, P., Sontakke, A.D., Chakraborty, A., Purkait, M.K., 2023. High performance graphene-oxide doped cellulose acetate based ion exchange membrane for environmental remediation applications. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 103, 7751–7772. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1975276>
- [17] Wang, J., Zhu, H.P., Zhang, J.H., Guo, Z.Y., Huang, Z.H., Zhang, P.P., Ji, Z.Y., 2025. Cascade charged channels in monovalent selective cation exchange membranes enable highly efficient separation. *Sep. Purif. Technol.* 361. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131628>
- [18] Ding, W.T., Huo, H.Q., Sun, D., Ji, Y.L., Gao, C.J., 2024. Surface implantation of ionically conductive polyhydroxyethylaniline on cation exchange membrane for efficient heavy metal ions separation. *J. Environ. Chem. Eng.* 12. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111760>
- [19] Sun, M., Mu, C., Wang, Shuo, Bi, J., Guo, X., Wang, Shizhao, Zhao, Y., 2024. Monovalent cation exchange membranes prepared by Fe³⁺-assisted coupled surface modification of PEI-PPy for potassium extraction from simulated brine. *Desalination* 586. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117835>
- [20] Loeb, S., Sourirajan, S., 1963. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, in: *Saline Water Conversion—II*. American Chemical Society, Washington, pp. 117–132. <https://doi.org/10.1021/BA-1963-0038.CH009>
- [21] Nie, D., Ma, R., Zhang, Y., Wang, W., Nie, G., Liu, G., Liu, W., Zou, D., 2024. Efficient removal of Cr(VI) from wastewater by composite adsorptive membrane modified with polyethyleneimine (PEI). *Sep. Purif. Technol.* 346. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127410>
- [22] Stenina, I.A., Yaroslavtsev, A.B., 2021. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes. *Membranes (Basel)*. 11, 198. <https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
- [23] Ghadiri, L., Naji, L., Javanbakht, M., 2024. Fabrication of high performance cation-exchange membrane based on sodium tripolyphosphate (NaTPP)-grafted graphene oxide for electrodialysis. *Sep. Purif. Technol.* 330. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125402>
- [24] Phansamarng, P., Bacchus, A., Hassan Pour, F., Kongvarhodom, C., Fatehi, P., 2024. Cationic Lignin and Cellulose Fiber Incorporated Polyvinyl Alcohol Film. *J. Appl. Polym. Sci.* <https://doi.org/10.1002/app.56555>

- [25] Zikalala, S.A., Mahlangu, O.T., Li, J., Mamba, B.B., Nxumalo, E.N., 2025. An Investigation Into the Influence of Titania–Carbon Nanotube Nanophotocatalysts Into the Filtration Performance of Polyethersulfone-Based Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* <https://doi.org/10.1002/app.56704>
- [26] Jazini, F., Karimi, M., Azari, S., 2021. Tuning the pore features of cellulose acetate/cellulose triacetate membranes via post-casting solvent treatment for forward osmosis. *Carbohydr. Polym.* 255. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117348>
- [27] P. Sharma, V.K. Shahi, Assembly of MIL-101(Cr)-sulphonated poly(ether sulfone) membrane matrix for selective electrodialytic separation of Pb²⁺ from mono-/bi-valent ions, *Chem. Eng. J.* 382 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122688>.
- [28] Cindradewi, A.W., Bandi, R., Park, C.W., Park, J.S., Lee, E.A., Kim, J.K., Kwon, G.J., Han, S.Y., Lee, S.H., 2021. Preparation and characterization of cellulose acetate film reinforced with cellulose nanofibril. *Polymers (Basel)*. 13. <https://doi.org/10.3390/polym13172990>
- [29] Saib, F., Arous, O., Mazari, A., Trari, M., 2019. Photo-Electrodialysis Combination System for Cd²⁺ Removal Using Polymeric. *Macromol. Symp.* 386. <https://doi.org/10.1002/masy.201800245>
- [30] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., 2015. Introduction to spectroscopy, 5th ed. Cengage Learning.
- [31] Zhang, X., Chen, L., Jiang, L., Zhu, L., Cao, C., Zhang, W., Zhao, L., Xu, J., Liu, H., 2025. Interfacial polymerization enhanced UiO-66-NH₂(PSS) membrane for selective separation of lithium/cobalt ions. *Sep. Purif. Technol.* 363. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132048>
- [32] Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., Bryce, D.L., 2017. Spectrometric identification of organic compounds. Wiley.
- [33] Athira, V.B., Mohanty, S., Nayak, S.K., 2020. Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA) – A comparative study. *Mater. Today Commun.* 25. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101544>
- [34] Sharma, M., Das, P.P., Sood, T., Chakraborty, A., Purkait, M.K., 2022. Reduced graphene oxide incorporated polyvinylidene fluoride/cellulose acetate proton exchange

membrane for energy extraction using microbial fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* 907. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115890>

[35] Imteyaz, S., Maheshwari, A., Rafiuddin, 2025. An outlook on membranes: Types, synthesis, and application in membrane technology. *Hybrid Adv.* <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100351>

[36] Sharma, M., Mondal, P., Chakraborty, A., Kuttippurath, J., Purkait, M., 2019. Effect of different molecular weight polyethylene glycol on flat sheet cellulose acetate membranes for evaluating power density performance in pressure retarded osmosis study. *J. Water Process Eng.* 30. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.011>

[37] Sinha, M.K., Purkait, M.K., 2014. Preparation and characterization of novel pegylated hydrophilic pH responsive polysulfone ultrafiltration membrane. *J. Memb. Sci.* 464, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.067>

[38] Lindén, J.B., Larsson, M., Kaur, S., Nosrati, A., Nydén, M., 2016. Glutaraldehyde-crosslinking for improved copper absorption selectivity and chemical stability of polyethyleneimine coatings. *J. Appl. Polym. Sci.* 133. <https://doi.org/10.1002/app.43954>

[39] Balatskiy, D., Tkachenko, I., Malakhova, I., Polyakova, N., Bratskaya, S., 2022. Polyethylenimine as a Non-Innocent Ligand for Hexacyanoferrates Immobilization. *Molecules* 27. <https://doi.org/10.3390/molecules27238489>

[40] Takagishi, T., Okuda, S., Kuroki, N., Kozuka, H., 1985. BINDING OF METAL IONS BY POLYETHYLENIMINE AND ITS DERIVATIVES. *J. Polym. Sci. A1.* 23, 2109–2116. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170230804>

[41] Santoso, S.P., Angkawijaya, A.E., Ju, Y.-H., 2015. COMPLEX STABILITY IN AQUEOUS SOLUTION OF METAL IONS (Cu^{2+} , Zn^{2+} , AND Mn^{2+}) WITH PYROCATHECHUIC ACID LIGAND, in: Fifteenth TheIIER International Conference. Bali.

[42] Jahn, H.A., Teller, E., 1937. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* 161, 220–235. <https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0142>

CAPÍTULO 5 : CONCLUSÃO

5.1 Geral

Foi possível produzir membranas catiônicas por meio do processo de inversão de fases, utilizando acetato de celulose como matriz polimérica e diferentes aditivos funcionais. Destaca-se o caráter inovador deste trabalho, que, até onde se tem conhecimento, representa o primeiro estudo a utilizar um resíduo proveniente de equipamento eletrônico na produção de membranas catiônicas, bem como o primeiro a desenvolver membranas à base de acetato de celulose e polietilenoimina pelo método de inversão de fases. Embora as membranas desenvolvidas ainda não apresentem características suficientes para aplicação industrial, os resultados obtidos abrem perspectivas para o desenvolvimento de novas estratégias voltadas à obtenção de membranas de baixo custo e com potencial para elevada eficiência na separação de espécies iônicas.

5.2 Específicas

- Membranas de acetato de celulose produzidas com adição de partículas de teclado:
 - Demonstraram potencial como materiais de troca catiônica, apresentando desempenho semelhante ao das resinas comerciais.
 - Observou-se que o tratamento de ativação ácida teve impacto positivo no desempenho das membranas, promovendo a melhoria no transporte iônico.
 - A caracterização físico-química permitiu identificar as propriedades das membranas e compará-las com aquelas formuladas apenas com a base polimérica e com resina catiônica comercial;
 - Os testes de difusão com solução de íons de cobre evidenciaram o comportamento de transporte das membranas, indicando que as membranas com partículas de teclado apresentaram tendência similar às com resina comercial.
- Membranas de acetato de celulose produzidas com adição de polietileno imina:
 - Demonstraram potencial superior de troca catiônica, aumentando significativamente a capacidade de troca iônica;
 - A caracterização físico-química permitiu identificar as propriedades das membranas e compará-las com aquelas formuladas apenas com a base polimérica;

- Os testes de porosidade indicam a necessidade de uma metodologia de determinação alternativa em vista de parâmetros como retenção de água e flexibilidade impactarem na sua determinação;
- Os testes de difusão com solução de íons de cobre tornaram possível verificar o comportamento de transporte das membranas, indicando que as membranas com PEI apresentaram desempenho maior do que as sem adição. Além disso, foi possível verificar um indício de seletividade para o cobre em relação ao zinco devido à formação de complexos mais estáveis na superfície da membrana.

CAPÍTULO 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar a quantidade de partículas de teclado que se ligam ao acetato de celulose;
- Verificar a possibilidade de reuso dos materiais insolúveis do teclado para extração de mais partículas;
- Utilizar metodologia alternativa para o cálculo da porosidade das membranas devido à sua elasticidade;
- Avaliar o comportamento da ativação das membranas em diferentes pHs;
- Verificar a possibilidade de limpeza das membranas e reuso;
- Verificar estabilidade das membranas em termos de armazenamento;
- Verificar a biodegradabilidade da membrana;
- Fazer análise granulométrica das partículas empregadas no Mastersize para se ter uma melhor avaliação da incorporação na matriz polimérica;
- Produzir membranas de acetato de celulose com aditivos utilizando um suporte (TNT, voal, fibras vegetais, entre outros) para aumentar sua resistência mecânica;
- Fazer uma comparação com membranas produzidas com outros resíduos para avaliar seu desempenho;
- Verificar a correlação entre entalpia de hidratação e seletividade da membrana para com o cobre em relação ao zinco;
- Verificar a toxicidade do cobre e do zinco;
- Efetuar testes de difusão com solução de metal monovalente para analisar o comportamento de transporte da membrana;

- Efetuar testes de difusão com solução mista de metal monovalente e bivalente para analisar o comportamento de transporte da membrana;
- Realizar um processo de eletrodialise com as membranas.

Referências

- ABDULLAH, N. *et al.* Membranes and Membrane Processes: Fundamentals. *In: CURRENT TRENDS AND FUTURE DEVELOPMENTS ON (BIO-) MEMBRANES: PHOTOCATALYTIC MEMBRANES AND PHOTOCATALYTIC MEMBRANE REACTORS.* [S. l.]: Elsevier Inc., 2018. p. 45–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00002-5>.
- ATHIRA, V. B.; SMITA, M.; NAYAK, S. K. Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA) – A comparative study. **Materials Today Communications**, [s. l.], v. 25, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101544>.
- BUBELA, H. *et al.* Modified polyvinylidene fluoride membranes for effective removal of iron ions (Fe²⁺) from water. **Results in Engineering**, [s. l.], v. 25, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104312>.
- CERRILLO-GONZALEZ, M. del M. *et al.* **Metal Recovery from Wastewater Using Electrodialysis Separation.** [S. l.]: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. <https://doi.org/10.3390/met14010038>.
- CHEN, B. *et al.* In search of key: Protecting human health and the ecosystem from water pollution in China. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 228, p. 101–111, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.228>.
- CHOWDHARY, P. *et al.* Role of Industries in Water Scarcity and Its Adverse Effects on Environment and Human Health. *In: ENVIRONMENTAL CONCERNS AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT.* [S. l.]: Springer Singapore, 2020. p. 235–256. https://doi.org/10.1007/978-981-13-5889-0_12.
- CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. **Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment.** [S. l.]: Springer Verlag, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- FAN, L. Z.; HE, H.; NAN, C. W. **Tailoring inorganic–polymer composites for the mass production of solid-state batteries.** [S. l.]: Nature Research, 2021. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00320-0>.
- FAO. **Water auditing/water governance analysis - Governance and policy support: Methodological framework.** Rome: FAO, 2024. <https://doi.org/10.4060/cc8993en>.