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

Produção de membranas de troca iônica para células de eletrodiálise

Marília Silva Rodrigues

Uberlândia – MG

2021

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

Produção de membranas de troca iônica para células de eletrodiálise

Marília Silva Rodrigues

Orientadora:
Profª Drª Miriam Maria de Resende
Coorientadora:
Profª Drª Vicelma Luiz Cardoso

Tese Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Uberlândia - MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R696 2021

Rodrigues, Marília Silva, 1989-
Produção de membranas de troca iônica para células de eletrodiálise [recurso eletrônico] / Marília Silva Rodrigues. - 2021.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.
Coorientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.625
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.). II. Cardoso, Vicelma Luiz,1960-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

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, 08/2021, PPGEQ				
Data:	26 de novembro de 2021	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:45
Matrícula do Discente:	11723EQU005				
Nome do Discente:	Marília Silva Rodrigues				
Título do Trabalho:	Produção de membranas de troca iônica para células de Eletrodiálise				
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 eletrodiálise				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Mônica Lopes Aguiar - DEQ/UFSCar; Simone Pereira Taguchi Borges - IT/UFRRJ; Rosana Maria Nascimento de Assunção - ICENP/UFU; Rafael Bruno Vieira - PPGEQ/UFU; Miria Hespanhol Miranda Reis - PPGEQ/UFU; Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, coorientadora e Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Miriam Maria de Resende, 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 senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

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 **Miriam Maria de Resende**, **Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 26/11/2021, às 17:34, 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 **Rosana Maria Nascimento de Assunção**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/11/2021, às 17:34, 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 **Mônica Lopes Aguiar**, **Usuário Externo**, em 26/11/2021, às 17:35, 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 26/11/2021, às 17:35, 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 **Rafael Bruno Vieira**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/11/2021, às 17:36, 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 **Simone Pereira Taguchi Borges**, **Usuário Externo**, em 26/11/2021, às 17:37, 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 **Miria Hespanhol Miranda Reis**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/11/2021, às 05:57, 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 **3205386** e o código CRC **9D09E07A**.

Ao tio Katraca (in memorian).

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Miriam pela paciência, parceria e colaboração imensuráveis. À professora Vicelma pelas dicas sempre infalíveis, com suas contribuições certeiras. À professora Miria Hespanhol pela contribuição inicial.

Ao corpo técnico da UFU, em especial, Dona Ione, Roberta, Fran, Ellen, Júlia, Rafael, Ulysses e Cecília da Fequi, Cristiane da Civil e Roni da Química que deram todo o suporte possível.

Aos colegas do NUCBIO pela prosa, troca de ideias e contribuições. Em especial à Camila Lamanes pelos ensinamentos compartilhados, Carol e Stella pelas contribuições do óxido de grafeno e troca de conhecimento, ao pessoal das membranas, que tanto me ajudaram.

Ao irmão que a UFU me concedeu, Felipe, por todo apoio, incentivo, amizade e tantos outros adjetivos.

À minha família, meus pais, irmãos e sobrinhos por compreenderam minha ausência e me darem o suporte tão necessário para prosseguir. A pandemia da Covid me mostrou que são vocês que importam, nada mais.

Ao Deivison, meu noivo, a você, absolutamente tudo! Obrigada por ser meu alicerce, minha força diária e por estar sempre tão presente há 15 anos.

À UFU, CAPES, FAPEMIG e CNPq pela estrutura, suporte e apoio financeiro, para que pudesse realizar essa pesquisa.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 24

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 27

2.1 A Mineração no Brasil 27

2.1.1 Barragem de Fundão, Mariana - MG 29

2.1.2 Estudos de metais nos rios afluentes do rio Doce 31

2.1.3 Manganês (Mn) 33

2.1.4 Cromo (Cr) 35

2.2 Membranas 36

2.2.1 Membranas de troca iônica 40

2.2.2 Resinas de troca iônica 41

2.2.3 Óxido de Grafeno (OG) 44

2.3 Eletrodiálise 45

3 MATERIAL E MÉTODOS 51

3.1 Preparação das membranas 51

3.2 Diálise 52

3.3 Eletrodiálise 54

3.4 Concentração de íons metálicos 56

3.5 pH 57

3.6 Condutividade Elétrica 57

3.7 Permeabilidade 57

3.8 Estrutura e Morfologia 58

3.9 Resistência mecânica 58

3.10 Capacidade de Troca Iônica 59

3.11 Corrente Limite 59

3.12 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier 59

3.13 Espectroscopia Raman 60
3.14 Microscopia de força atômica 60
3.15 Coleta de amostras do rio 60
3.15.1 Sólidos suspensos 62
3.15.2 Concentração de íons metálicos 62
3.15.3 Difração de raios-X 62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 63
4.1 Caracterização 63
4.1.1 Permeabilidade 63
4.1.2 Capacidade de troca iônica 65
4.1.3 Resistência mecânica das membranas 66
4.1.4 Morfologia das membranas 69
4.1.5 Espectroscopia do Infravermelho 80
4.1.6 Espectroscopia Raman 82
4.1.7 Microscopia de força atômica 84
4.2 Diálise 88
4.2.1 Experimento 1: PS + Resina Catiônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M 88
4.2.2 Experimento 2: PS + Resina Aniônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M 89
4.2.3 Experimento 3: PS + Resina Catiônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M 90
4.2.4 Experimento 4: PS + Resina Aniônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M 92
4.2.5 Experimento 5: PS + Resina Catiônica 5% - Solução NaCl 0,1M/HCl 0,01 M 93
4.2.6 Experimento 6: PS + Resina Aniônica 5% - Solução NaCl 0,1M/HCl 0,01 M 95
4.2.7 Experimento 7: PS + Resina Catiônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M 96

4.2.8 Experimento 8: PS + Resina Aniônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M 97
4.2.9 Experimento 9: PS + Resina Catiônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M 98
4.2.10 Experimento 10: PS + Resina Aniônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M 99
4.3 Eletrodiálise 100
4.3.1 Determinação da corrente limite 100
4.3.2 Unidade de eletrodiálise 103
4.3.2.1 Experimento 1: Manganês - PS + Resina 103
4.3.2.2 Experimento 2: Manganês – PS + Resina Regenerada 105
4.3.2.3 Experimento 3: Manganês - PS + Resina + grafeno 107
4.3.2.4 Experimento 4: Manganês - PS + Resina + grafeno / Regenerada 109
4.3.2.5 Experimento 5: Manganês – PES + Resina 111
4.3.2.6 Experimento 6: Manganês – PES + Resina / Regenerada 113
4.3.2.7 Experimento 7: Manganês – PES + Resina + Grafeno 115
4.3.2.8 Experimento 8: Manganês – PES + Resina + Grafeno / Regenerada 117
4.4 Coletas das amostras dos rios 120
5 CONCLUSÕES 127
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 130

RESUMO

As membranas de troca iônica são muito utilizadas em processos de separação de soluções, principalmente para aplicação de remoção de metais pesados e no tratamento de efluentes contaminados. O objetivo do presente estudo consistiu na produção e caracterização de membranas heterogêneas de troca iônica utilizando a técnica de inversão de fases. Foram produzidas membranas das matrizes poliméricas de polissulfona e polietersulfona com incorporação das resinas Duolite AP143/1083 e Amberlit IRP69 nas membranas de troca aniônica e catiônica, respectivamente, na proporção de 5% (m/m). Foi objeto de estudo também a incorporação de 2,5% e 5,0% (m/m) de óxido de grafeno (OG) concomitante às resinas. As membranas foram caracterizadas quanto à permeabilidade, estrutura e morfologia da seção transversal, resistência mecânica e capacidade de troca iônica. As membranas de polissulfona com adição de resina aniônica e 2,5% de OG apresentaram permeabilidade de 59,5 L h^{-1} m^{-2}, já as membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, com as mesmas condições, 20,81 e 16,03 L $h^{-1}m^{-2}$, respectivamente. O índice de troca iônica das membranas de polissulfona e polietersulfona pura foi de 0,26 e 0,23 mm g^{-1}, apresentando aumento com a adição das resinas e do OG, atingindo 1,08 mm g^{-1} nas membranas de polietersulfona aniônica com 2,5% de OG. As membranas produzidas foram testadas em célula de eletrodiálise para remoção de íons de manganês, apresentando remoção de íons de Mn^{+2} superiores a 90% da solução diluída com a utilização de membranas de polissulfona com óxido de grafeno antes e depois da limpeza. Para as membranas de polietersulfona, os percentuais de remoção dos íons de Mn^{+2} superaram 94% para as membranas de troca iônica e 95% para as condições com óxido de grafeno, mesmo após a regeneração das membranas. As membranas foram regeneradas com soluções de NaCl e HCl 0,1 M e novamente aplicadas no processo de eletrodiálise com índices de remoção acima de 90% para membranas regeneradas com adição de óxido de grafeno. Foi realizado um estudo de aplicabilidade desse processo de eletrodiálise com as membranas produzidas na remoção de íons de metais de duas amostras de água coletadas, uma no Rio Gualaxo do Norte e outra no Rio Doce, ambos afetados pelo rompimento da barragem de Fundão em Mariana – MG. As amostras coletadas foram caracterizadas quanto a presença de sólidos suspensos com valores de 0,23 e 0,13 g L^{-1}, no Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce, respectivamente, concentração de íons metálicos (0,67 e 0,42 g $^{L-1}$/ Cr^{+6}; 239,18 e 83,96 mg L^{-1}/Fe^{+2}; 12,39 e 2,39 mg L^{-1}/Mn^{+2} do Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce, respectivamente). A aplicação das amostras coletadas nos rios na célula de eletrodiálise com membranas de polietersulfona com adição de 2,5% de óxido de grafeno apresentou índices de remoção de cromo, ferro e manganês de 72,8%, 91,3% e 85,7%, respectivamente. A adição de óxido de grafeno mostrou-se promissora para produção de membranas heterogêneas de troca iônica apresentando potencial para aplicação de remoção de íons metálicos em diferentes efluentes contaminados.

Palavras-chave: membranas, troca iônica, eletrodiálise, óxido de grafeno.

ABSTRACT

Ion exchange membranes are widely used in solution separation processes, mainly for the removal of heavy metals and in the treatment of contaminated effluents. In this study, the objective was to produce and characterize heterogeneous ion exchange membranes using the phase inversion technique. membranes were produced from polymeric matrices of polysulfone and polyethersulfone with the incorporation of ion-exchange resins, in the proportion of 5% (w/w). The anion exchange membranes used is Duolite AP143/1083 resin and the cation exchange membranes used Amberlit IRP69 resin (Dow company). This study also included the incorporation of 2.5% and 5,0% (w/w) of graphene oxide concomitantly with resins. The membranes were characterized for permeability, structure, and morphology of the cross-section, mechanical strength, and ion-exchange capacity. The polysulfone membranes with the addition of anionic resin and 2.5% of OG presented a hydraulic permeability flux of 59.5 L h^{-1} m^{-2}, whereas the anionic and cationic polyethersulfone membranes 20.81 and 16.03 L h^{-1} m^{-2}, respectively. The ion-exchange index of pure polysulfone and polyethersulfone membranes was 0.26 and 0.23 mm g^{-1}, showing an increase with the addition of resins and OG, reaching 1.08 mm g^{-1} in anionic polyethersulfone membranes with 2.5% of OG. The membranes produced were tested in an electrodialysis cell to remove manganese ions, showing removal of Mn^{+2} ions greater than 90% of the diluted solution using polysulfone membranes with graphene oxide before and after cleaning. For polyethersulfone membranes, the removal percentages of Mn^{+2} ions exceeded 94% for ion-exchange membranes and 95% for conditions with graphene oxide, even after membrane regeneration. The membranes were regenerated with 0.1 M NaCl and HCl solutions and again applied in the electrodialysis process with removal rates above 90% for membranes regenerated with the addition of graphene oxide. A study of the applicability of this electrodialysis process was carried out with the membranes produced in the removal of metal ions from two water samples collected, one in the Rio Gualaxo do Norte and the other in the Rio Doce, both affected by the collapse of the Fundão dam in Mariana – MG The collected samples were characterized for the presence of suspended solids with values of 0.23 and 0.13 g L^{-1}, in the Rio Gualaxo do Norte and Rio Doce, respectively, the concentration of metallic ions (0.67 and 0.42 g L^{-1}/Cr^{+6}; 239.18 and 83.96 mg L^{-1}/Fe^{+2}; 12.39 and 2.39 mg L^{-1}/Mn^{+2} from the Rio Gualaxo do Norte and Rio Doce, respectively). The application of samples collected from rivers in the electrodialysis cell with polyethersulfone membranes with the addition of 2.5% of graphene oxide showed removal rates of chromium, iron, and manganese of 72.8%, 91.3%, and 85.7%, respectively. The addition of graphene oxide proved to be promising to produce heterogeneous ion exchange membranes, with potential for the application to remove metal ions in different contaminated effluents.

Keywords: membranes, ion exchange, electrodialysis, graphene oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 - Modelos de barragens mais utilizadas na mineração brasileira, A) a jusante e B) à montante. Fonte:(VALE, 2021). 29

Figura 2-2 - Mapa do trajeto da lama de rejeitos desde a barragem de Fundão até o deságue em Linhares – ES. Fonte: “Fundação Renova”, 2021. 30

Figura 2-3 - Região Hidrográfica Atlântico Sudeste. Fonte: “ANA”, 2020..... 31

Figura 2-4 – Processo de filtração de uma mistura através de uma membrana que atua como barreira seletiva, restringindo o transporte (total ou parcial) de uma ou mais espécies químicas presente na fase de alimentação. Fonte: PROCESSOS DE SEPARAÇÃO, (2021). 37

Figura 2-5 – Ilustração da estrutura de membranas – A) membranas simétricas: porosa, porosa cilíndrica e densa; B) membranas assimétricas: densa integral, porosa e densa composta. Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, (2006)..... 38

Figura 2-6 – Ilustração da distribuição de íons dos cinco grupos característicos de membranas de troca iônica: A) membrana de troca aniônica; B) membrana de troca catiônica; C) membrana de troca iônica anfotérica; D) membrana bipolar; E) membrana de troca iônica mosaica. Fonte: Adaptado de Luo; Abdu; Wessling, (2018)..... 40

Figura 2-7 – Ilustração do funcionamento de uma célula de eletrodiálise genérica, em que as soluções permeiam os compartimentos formados pelos pares de membranas catiônicas e aniônicas. Fonte: Scarazzato et al. (2020). 46

Figura 2-8 – Esquema da célula de eletrodiálise composta com membranas bipolares proposta por Heinonen et al. (2020), para produção de soluções regenerativas, a partir do uso de resíduo obtido durante o processo de produção de ácidos hidroxicarboxílicos. Fonte: Adaptado de HEINONEN; ZHAO; VAN DER BRUGGEN (2020). 48

Figura 2-9 – Curva de “Cowan e Brown” para determinação da corrente limite, obtida pela interseção das linhas tangentes às regiões de sublimitação e sobrelimitação dos dados obtidos

experimentalmente, devido a queda de potencial da membrana em função do tempo. Fonte: Scarazzato et al. (2020). 50

Figura 3-1 – Etapas do processo de fabricação das membranas: A) Superfície de espalhamento da solução das membranas; B) Membranas após inversão de fase e C) Membranas prontas para utilização nas células de eletrodiálise. Fonte: autora (2021). 51

Figura 3-2 – Material utilizado durante os ensaios experimentais: A) Resina aniônica; B) Resina catiônica e C) Solução de óxido de grafeno produzido pelo NUCBIO/UFU. Fonte: Autora (2021). 52

Figura 3-3 – Aparato experimental da célula de diálise utilizado durante os experimentos para acompanhar o processo de troca iônica da solução utilizada. Fonte: Autora (2021). . 53

Figura 3-4 – Aparato experimental da célula de eletrodiálise utilizado durante os experimentos. Fonte: Adaptado de Dos Santos (DOS SANTOS, 2020)..... 54

Figura 3-5 - Fluxograma da unidade experimental de eletrodiálise. Fonte: Dos Santos (2020). 55

Figura 3-6 – Equipamento utilizado para a realização do ensaio de tração. Fonte: Autora (2021)..... 58

Figura 3-7 – Mapa de localização geográfica, produzido no software QGIZ, das coletas das amostras, ilustrando as coordenadas geográficas, em que o ponto A1 é do Rio Gualaxo do Norte e o ponto A2 do Rio Doce. Fonte: Autora (2021). 61

Figura 4-1 - Comportamento da tração das membranas de polissulfona. Fonte: Autora (2021)..... 67

Figura 4-2 – Comportamento da tração das membranas de polietersulfona. Fonte: Autora (2021)..... 67

Figura 4-3 – Morfologia da membrana de polissulfuna pura a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021). 70

Figura 4-4 – Morfologia da membrana de polissulfuna aniônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 71

Figura 4-5 – Morfologia da membrana de polissulfuna catiônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 71

Figura 4-6 – Morfologia da membrana de polietersulfona pura a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 72

Figura 4-7 - Morfologia da membrana de polietersulfona aniônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 73

Figura 4-8 - Morfologia da membrana de polietersulfona catiônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 73

Figura 4-9 - Morfologia da membrana de polissulfona aniônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 74

Figura 4-10 - Morfologia da membrana de polissulfona catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021). 74

Figura 4-11 - Morfologia da membrana de polietersulfona aniônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021). 75

Figura 4-12 - Morfologia da membrana de polietersulfona catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021). 75

Figura 4-13 - Morfologia da membrana de polissulfona aniônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 76

Figura 4-14 - Morfologia da membrana de polissulfona catiônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 76

Figura 4-15 - Morfologia da membrana de polietersulfona aniônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021). 77

Figura 4-16 - Morfologia da membrana de polietersulfona catiônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021). 77

Figura 4-17 – Distribuição morfológica da resina aniônica com aproximações de a) 2000 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes. Fonte: Autora (2021). 78

Figura 4-18 – Distribuição morfológica da resina catiônica com aproximações de a) 2000 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes. Fonte: Autora (2021). 79

Figura 4-19 – Morfologia do óxido de grafeno na a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021)..... 79

Figura 4-20 Espectroscopia do Infravermelho: A) das resinas aniônicas e catiônicas e do óxido de grafeno; B) das membranas de polissulfona pura (PS), polissulfona aniônica (PSA) e polissulfona catiônica (PSC); C) das membranas de polietersulfona pura (PES), polietersulfona aniônica (PESA) e polietersulfona catiônica (PESC); D) das membranas com adição de 2,5% de óxido de grafeno, nas membranas de: polissulfona aniônica (PSAOG2,5); polissulfona catiônica (PSCOG2,5); polietersulfona aniônica (PESAOG2,5) e polietersulfona catiônica (PESCOG2,5); E) das membranas com adição de 5,0% de óxido de grafeno, nas membranas de: polissulfona aniônica (PSAOG5,0); polissulfona catiônica (PSCOG5,0); polietersulfona aniônica (PESAOG5,0) e polietersulfona catiônica (PESCOG5,0); F) quadro contendo as principais ligações e o nº de onda correspondente. Fonte: Autora (2021). 81

Figura 4-21 Espectroscopia Raman das membranas de polissulfona (PS): A) aniônica; B) catiônica e das membranas de polietersulfona (PES): C) aniônica e D) catiônica. Fonte: Autora (2021). 84

Figura 4-22 – Microscopia de força atômica das membranas de polissulfona: A) PS; B) PSA; C) PSAOG2,5; D) PSAOG5,0; E) PSC; F) PSCOG2,5; G) PSCOG5,0. Fonte: Autora (2021). 85

Figura 4-23 – Microscopia de força atômica das membranas de polietersulfona: A) PES; B) PESA; C) PESAOG2,5; D) PESAOG5,0; E) PESC; F) PESCOG2,5; G) PESCOG5,0; H) OG seco. Fonte: Autora (2021). 86

Figura 4-24 – Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina catiônica em solução NaCl/HCl 0,1 M. Fonte: Autora (2021). 88

Figura 4-25 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina aniônica em solução NaCl/HCl 0,1 M. Fonte: Autora (2021). 90

Figura 4-26 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina catiônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,1. Fonte: Autora (2021)..... 91

Figura 4-27 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina aniônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,1 M. 93

Figura 4-28 - pH *versus* condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina catiônica em solução NaCl 0,1M/HCl 0,01M..... 94

Figura 4-29 - pH *versus* da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina aniônica em solução NaCl 0,1M/HCl 0,01M..... 95

Figura 4-30 - pH *versus* condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina catiônica em solução NaCl/HCl 0,01M. 96

Figura 4-31 - pH *versus* condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina aniônica em solução NaCl/HCl 0,01M. 97

Figura 4-32 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina catiônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,01M. 98

Figura 4-33 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina aniônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,01M. 99

Figura 4-34 – Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I) para a solução de manganês utilizando: A) conjunto de membranas PSR, B) conjunto de membranas PSROG, C) conjunto de membranas PESR e D) conjunto de membranas PESROG. 101

Figura 4-35 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise. 104

Figura 4-36 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise. 105

Figura 4-37 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise. 106

Figura 4-38 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise. 107

Figura 4-39 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise. 108

Figura 4-40 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona

aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise. 109

Figura 4-41- Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise..... 110

Figura 4-42 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise..... 111

Figura 4-43 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise. 112

Figura 4-44 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise. 113

Figura 4-45 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise. 114

Figura 4-46 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise. 115

Figura 4-47 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise. 116

Figura 4-48 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona

aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise. 116

Figura 4-49 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise..... 117

Figura 4-50 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise..... 118

Figura 4-51 - Análise mineralógica por difração de raios-X das amostras A) do Rio Doce e B) do Rio Gualaxo do Norte..... 122

Figura 4-52 – Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I) para as amostras de água coletadas, A- do Rio Doce e B- do Rio Gualaxo do Norte. Fonte: autora (2021)..... 123

Figura 4-53 – pH *versus* tempo das amostras de água coletadas dos: A) Rio Doce e B) Rio Gualaxo do Norte..... 125

Figura 4-54 – Condutividade *versus* tempo das amostras de água coletadas dos: A) Rio Doce e B) Rio Gualaxo do Norte. 125

Figura 4-55 – Concentração de cromo, ferro e manganês ao longo do tempo das amostras de água coletadas dos: A) Rio Doce e B) Rio Gualaxo do Norte. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 - Experimentos de diálise para cada membrana analisada e diferentes concentrações. Fonte: Autora (2021)..... 53

Tabela 3-2 - Relação dos experimentos realizados na célula eletrolítica com as diferentes membranas para os íons de manganês. Fonte: Autora (2021)..... 56

Tabela 3-3 - Parâmetros utilizados nos experimentos de eletrodiálise. Fonte: Autora (2021). 56

Tabela 3-4 - Coordenadas da localização exata da retirada das amostras analisadas. Fonte: Autora (2021) 61

Tabela 4-1- Dados obtidos de permeabilidade, capacidade de troca iônica e módulo de Young das membranas produzidas com as matrizes poliméricas de polissulfona e polietersulfona. Fonte: Autora (2021) 63

Tabela 4-2 – Parâmetros de rugosidade (rugosidade média (Ra); raíz quadrada média dos dados (Rq) e diferença média entre os picos mais altos e os valores mais baixos das superfícies das membranas (Rz)). Fonte: Autora (2021)..... 87

Tabela 4-3 - valores encontrados para cada uma das correntes e seus respectivos valores de segurança. Fonte: Autora (2021) 102

Tabela 4-4 – Porcentagens de retenção dos íons de manganês da solução diluída e acúmulo nas soluções concentradas e eletrolíticas. Fonte: autora (2021)..... 119

Tabela 4-5 – Valores de pH, condutividade e de sólidos suspensos das amostras coletadas do Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce. Fonte: Autora (2021)..... 120

Tabela 4-6 – Concentração, em mg/L, dos íons metálicos obtidos em leitura de espectrometria de absorção atômica das amostras do Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce. Fonte: Autora (2021) 120

Tabela 4-7 - valores encontrados para cada uma das correntes e seus respectivos valores de segurança. Fonte: Autora (2021) 124

LISTA DE ABREVIATURAS

PS – Membrana de polissulfona pura

PSA – Membrana de polissulfona aniônica

PSC – Membrana de polissulfona catiônica

PES – Membrana de polietersulfona pura

PESA – Membrana de polietersulfona aniônica

PSC – Membrana de polietersulfona catiônica

OG – Óxido de grafeno

PSAOG2,5 - Membrana de polissulfona aniônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno

PSCOG2,5 - Membrana de polissulfona catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno

PSAOG5,0 - Membrana de polissulfona aniônica com adição de 5,0% de óxido de grafeno

PSCOG5,0 - Membrana de polissulfona catiônica com adição de 5,0% de óxido de grafeno

PESAOG2,5 - Membrana de polietersulfona aniônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno

PESCOG2,5 - Membrana de polietersulfona catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno

PESAOG5,0 - Membrana de polietersulfona aniônica com adição de 5,0% de óxido de grafeno

PESCOG5,0 - Membrana de polietersulfona catiônica com adição de 5,0% de óxido de grafeno

NUCBIO - Núcleo de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química

UFU - Universidade Federal de Uberlândia

PVDF - Fluoreto de polivinilideno

PSR – Conjunto de membranas de polissulfona pura regeneradas

PESR – Conjunto de membranas de polietersulfona pura regeneradas

PSROG – Conjunto de membranas de polissulfona com adição de óxido de grafeno regeneradas

PESROG - Conjunto de membranas de polietersulfona com adição de óxido de grafeno regeneradas

1 INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental tornou-se um aspecto imprescindível nos mais diversos setores das indústrias em escala mundial. Como forma de remediar o impacto causado pelas indústrias, a demanda por soluções e remediações ambientais é crescente e contribui para os mais diversos estudos envolvendo a recuperação e reaproveitamento de rejeitos e coprodutos industriais.

No Brasil, as atividades mineradoras atuam desde as décadas de 60 e 70 e são geradoras de grande quantidade de rejeitos decorrentes da extração e beneficiamento de minérios (LIMA; ABREU, 2020). O desastre da barragem de Fundão em Mariana – MG, ocorrido em novembro de 2015, ressaltou a gravidade dos problemas ambientais relacionados à exploração mineral. A deposição dos rejeitos deve ser controlada, uma vez que a exposição à metais pesados, presentes nos processos de mineração, colocam em risco o meio ambiente. Desta forma, são necessários estudos sobre métodos de recuperação e avaliação dos impactos causados (FIGUEIREDO et al., 2020; LIMA; ABREU, 2020; QUEIROZ et al., 2018).

O uso de membranas destaca-se como tecnologia limpa para o tratamento de efluentes contendo metais, principalmente em técnicas de separação de espécies iônicas e não iônicas, apresentando funções de barreira seletiva, cuja finalidade é separar duas fases, sob ação de uma força motriz, restringindo total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases que pode ser de caráter líquido, gasoso ou solução (ANADÃO, 2010; MEIRELES et al., 2015; WARSINGER et al., 2018).

As membranas podem ser classificadas quanto: ao tipo de material empregado em sua fabricação (orgânicos ou inorgânicos); à estrutura (simétricas ou assimétricas); à configuração (de folhas planas ou formato cilíndrico); ao método de produção (inversão de fases, extrusão a quente, dentre outros); ao regime de separação (gradiente de pressão transmembrana, gradiente de concentração transmembrana de espécies permeáveis à membrana e gradiente de potencial elétrico) e às aplicações (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, diálise, eletrodiálise, pervaporação, separação de gases) (JEONG et al., 2018; PARK et al., 2018; VINCENT; KRUGER; BESSARABOV, 2017)

Dentre os processos de separação por membranas, a técnica de eletrodiálise é um processo que relaciona o uso de membranas de troca iônica com gradiente de potencial elétrico, cujo

objetivo é a remoção de espécies iônicas de soluções aquosas. Essa técnica pode remover íons com cargas elétricas positivas ou negativas, com limite de massa molecular de 300 Da (ALHARATI et al., 2017; KAMCEV et al., 2018). A eletrodiálise destaca-se por demandar pouco gasto energético no tratamento de efluentes e se apresenta como alternativa para processos que envolvam separação de íons para produção industrial (ANADÃO, 2010; VINCENT; KRUGER; BESSARABOV, 2017).

Dentre as propriedades da membrana de eletrodiálise destacam-se sua habilidade de adsorção de água, densidade de cargas na superfície, seletividade e resistência elétrica. Desta forma, é necessário que a membrana apresente alta permeosseletividade (a membrana deve ser permeável somente aos contra-íons – cátions móveis da solução), alta seletividade, baixa resistência elétrica (implicando que a membrana possua alta permeabilidade ao contra-íon), estabilidade mecânica e dimensional (a membrana deve apresentar alta resistência mecânica e um baixo grau de intumescimento em soluções diluídas), alta estabilidade química (ou seja, a membrana deve ser estável ao longo da escala de pH na presença de agentes oxidantes e solventes orgânicos) e resistência térmica (ANADÃO, 2010; VINCENT; KRUGER; BESSARABOV, 2017).

As membranas heterogêneas de troca iônica têm se destacado por sua seletividade, alta porosidade, alta permeabilidade, resistência mecânica e estabilidade química. A incorporação de resinas de troca iônica em membranas íons seletivas pode ser uma alternativa para a produção e melhora na porosidade das membranas (ADELLI et al., 2017; NASSER, 2020).

Atualmente as membranas, em sua maioria, são importadas o que inviabiliza o seu uso nos diversos seguimentos no Brasil, devido ao alto custo de aquisição. Desta forma, o estudo do desenvolvimento de membranas eficientes e acessíveis é requisito primordial no aprimoramento de processos de separação de metais e outros compostos que possam gerar valor agregado a resíduos e coprodutos. Vale destacar que, geralmente, o processo de separação é o que apresenta maior custo na separação/concentração de produtos industriais (GALIANO et al., 2018).

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo geral produzir membranas de troca iônica para aplicação de técnica de eletrodiálise avaliando o desempenho na remoção de íons de manganês (Mn^{+2}) de efluentes sintéticos, para posterior tratamento das amostras de água

coletadas do Rio Gualaxo do Norte e do Rio Doce, que contém rejeitos provenientes do rompimento da barragem de Fundão, em Mariana – MG.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar a concentração de resinas de troca iônica a serem incorporadas nas membranas;
- Determinar a viabilidade do uso de óxido de grafeno na incorporação das membranas;
- Definir a densidade de corrente limite a ser utilizada no sistema de eletrodiálise, para cada solução diluída a ser estudada, com o objetivo de minimizar ou inibir a ocorrência de polarização por concentração das membranas catiônica e aniônica;
- Avaliar a eficiência do uso da eletrodiálise na remoção de manganês para cada membrana produzida;
- Avaliar o uso das membranas ao longo dos experimentos e a necessidade de limpeza química delas;
- Aplicar a membrana que obteve melhor eficiência e retenção de íons nas amostras coletadas do Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 **A Mineração no Brasil**

A colonização portuguesa no Brasil ocorreu em abril de 1500 e desde então, em busca de jazidas tão ricas quanto as da América Espanhola, deu-se início a mineração em terras brasileiras a procura de potenciais tesouros (ouro e diamante). Porém, com o avanço da ciência pode-se, do ponto de vista geológico, compreender as diferenças entre a metalogênese do Brasil e seus vizinhos andinos (LIMA; ABREU, 2020).

No Brasil, há uma predominância de elementos siderófilos (Fe, Co, Ni e Cr) e litófilos (Al e Mn), enquanto na Cordilheira dos Andes os calofilos (Cu, Pb, Zn, Cd e Hg) que são os elementos mais abundantes na grande maioria das minas e depósitos econômicos. Por um lado, essa abundância permite ao Brasil ter reservas excedentes de amianto, bauxita, berilo, cromo, fluorita, ouro, quartzo, grafite, minério de ferro, caulim, lítio, magnesita, manganês, nióbio, terras raras, talco, tântalo e estanho. Por outro, o Brasil é importador de carvão, cobalto, cobre, diamante (pó), chumbo, molibdênio, petróleo e gás, platina, potássio, prata, enxofre, titânio, vanádio, e zinco (MACHADO; SILVIA, 2001; GUERRA et al., 2017; LIMA; ABREU, 2020).

Dados do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) apontam a importância da mineração no PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro. No ano de 2020, o setor de mineração foi responsável por 2,5% do total do PIB (sem contar o segmento de petróleo e gás) com um faturamento de R$ 209 bilhões de reais, totalizando um crescimento de 36% em relação ao ano de 2019, sendo que o valor arrecadado de tributos pelo Governo Federal foi R$ 6,1 bilhões de reais. Apesar do cenário desafiador da Covid-19, a mineração no Brasil apresentou aumento em sua produção e exportação no ano de 2020. O que representa um cenário promissor para a recuperação econômica do país pós pandemia (IBRAM, 2021)

No segundo trimestre de 2020 os estados do Pará e Minas Gerais representaram 42,7% e 37,6%, respectivamente, no faturamento nacional de mineração naquele período. Sendo o minério de ferro o maior responsável por este cenário, representando 59,3% do faturamento total. Seguido por ouro (13,7%), cobre (7,8%), alumínio (3,3%), calcário (2,3%) e outros minerais (13,6%) (IBRAM, 2020).

A atividade mineradora no estado de Minas Gerais extrai os mais diversos tipos de minérios, suas vastas minas de ferro abastecem as indústrias siderúrgicas, as minas de bauxita fornecem matéria prima para a produção de alumínio, as de calcário munem a indústria de cimento e, as rochas fosfáticas têm seu uso em fertilizantes. Com isso, o estado de Minas Gerais pode ser considerado um paraíso mineralógico com destaque para o Quadrilátero Ferrífero (QF), onde a abundância e formações ferríferas o consolidaram como a maior jazida de ferro do Brasil durantes as décadas de sessenta e setenta (LIMA; ABREU, 2020; SPIER; KUMAR; NUNES, 2020; COUTO et al., 2021)

O Quadrilátero Ferrífero é uma estrutura geológica com aproximadamente 7.000 km² de área e estende-se entre a capital mineira de Belo Horizonte e a cidade de Ouro Preto – MG, compondo a parte sul da Serra do Espinhaço. A formação rochosa do QF é composta por gnaisses e granitos no embasamento cristalino e três unidades de rochas metassedimentares: o supergrupo Rio das Velhas; o supergrupo proterozóico Minas; e o grupo proterozóico Itacolomy. O primeiro constituído por metassedimentos vulcanoclásticos, químicos e pelíticos (*greenstone belt*) formando jazidas de ouro. O segundo, de espessura considerável apresenta composição metassedimentar pelítica e quartzosa. O Itacolomy compõe a terceira unidade e mais importante em termos econômicos, contendo os minérios de ferro, localmente denominados itabiritos e internacionalmente conhecidos como *banded Iron Formations (BIF´s).* Alguns solos e rochas do Quadrilátero possuem teores de manganês elevados, principalmente aqueles relacionados aos dolomitos ferruginosos da Formação Gandarela*. A existência do mineral promove significativa influência em suas cores geralmente mais escuras (LIMA; ABREU, 2020; SPIER; KUMAR; NUNES, 2020; COUTO et al., 2021)

A extração de minério de ferro, maior responsável pelo setor mineral, tem apresentado crescente demanda mundial e sua extração ocorre principalmente em minas localizadas nos estados do Pará e Minas Gerais. Com a alta demanda, minas que apresentam depósitos de minério de baixa qualidade (mineralogia complexa) estão sendo cada vez mais exploradas, exigindo assim, seletividade do minério extraído. Essa seletividade pode ocorrer através dos grânulos ou por flutuação catiônica. Os rejeitos dessa extração são acondicionados em barragens (LIMA; ABREU, 2020; SPIER; KUMAR; NUNES, 2020).

*Formação Gandarela: formação rochosa característica da região da Serra do Gandarela, localizada próxima a Ouro Preto – MG.

2.1.1 Barragem de Fundão, Mariana - MG

As barragens são estruturas de terras compactadas que recebem esse nome, podendo se classificar como a jusante (Figura 2.1-A) ou à montante (Figura 2.1-B). No dia 05 de novembro de 2015, a barragem a montante, localizada no distrito de Bento Rodrigues no município de Mariana – MG, em operação desde 2008 se rompeu. Com o rompimento, cerca de 50 milhões de m^3 de rejeito foram, de forma abrupta, desaguados ao longo do leito do Rio Gualaxo do Norte, em Barra Longa – MG (QUEIROZ et al., 2018; COIMBRA; ALCÂNTARA; DE SOUZA FILHO, 2020; DUARTE et al., 2021).

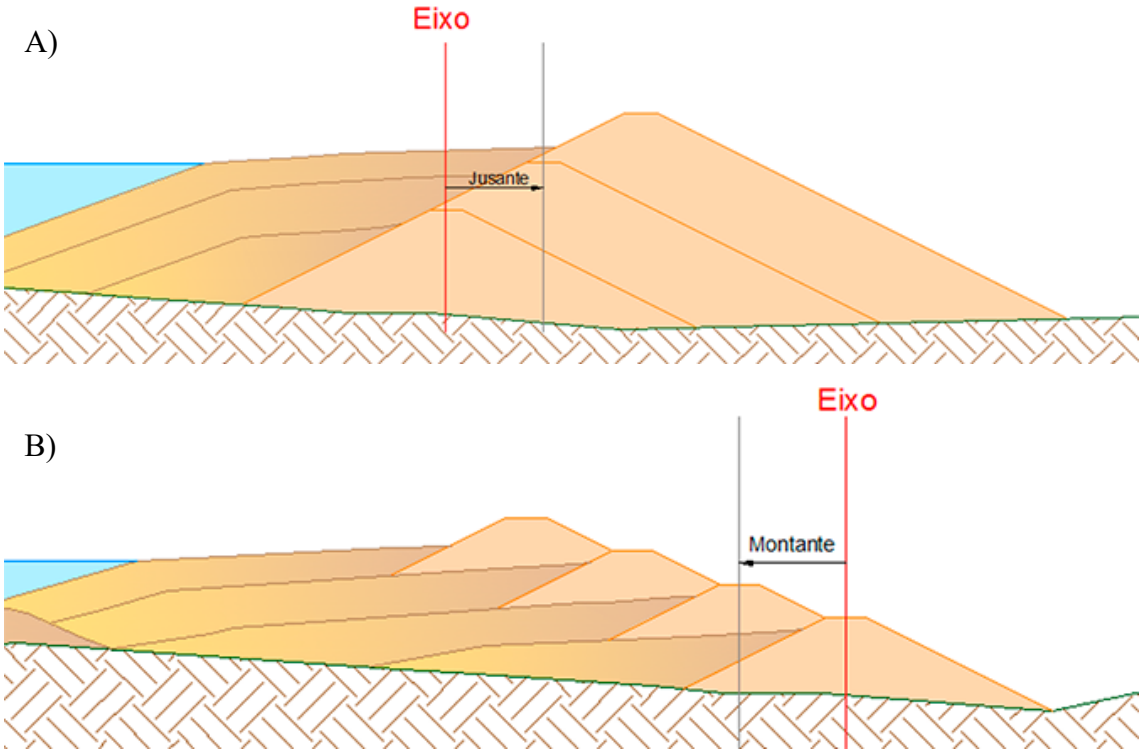


Figura 2-1 - Modelos de barragens mais utilizadas na mineração brasileira, A) a jusante e B) à montante. Fonte:(VALE, 2021).

A lama de rejeitos percorreu cerca de 60 km no Rio Gualaxo do Norte até seu encontro com o Rio do Carmo, no município de Barra Longa – MG, que desagua após cerca de 22 km no Rio Doce. No total os rejeitos percorreram cerca de 600 km até o desague do Rio Doce em Regência, distrito do município de Linhares – ES no Oceano Atlântico. É possível visualizar o trajeto percorrido na Figura 2.2, que mostra uma das 12 bacias hidrográficas brasileiras, a Região Hidrográfica Atlântico Sudeste. Essa bacia hidrográfica, representada na Figura 2.3, mostra todo o percurso do Rio Doce e os municípios que o compõem (MARTA-ALMEIDA et al., 2016; GUERRA et al., 2017; DAVILA et al., 2020; DUARTE et al., 2021).

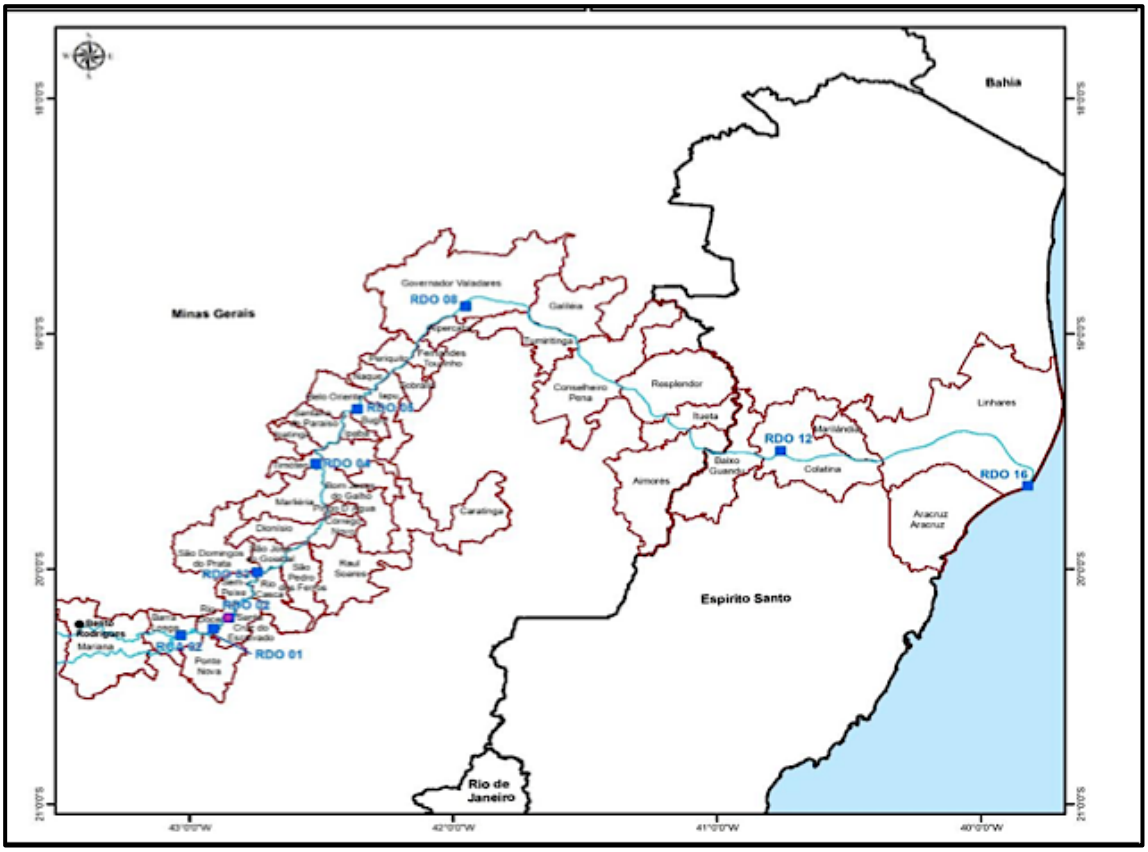


Figura 2-2 - Mapa do trajeto da lama de rejeitos desde a barragem de Fundão até o deságue em Linhares – ES. Fonte: "Fundação Renova", 2021.

Foram realizados os mais diversos estudos acerca do rompimento da barragem de Fundão, que apontam que os rejeitos da barragem acometeram todo o leito dos rios até chegar ao mar e apresentaram significativa presença na região norte marítima próxima a Abrolhos, devido ao vento que possivelmente arrastou partículas finas e metais potencialmente tóxicos (COIMBRA; ALCÂNTARA; DE SOUZA FILHO, 2020).

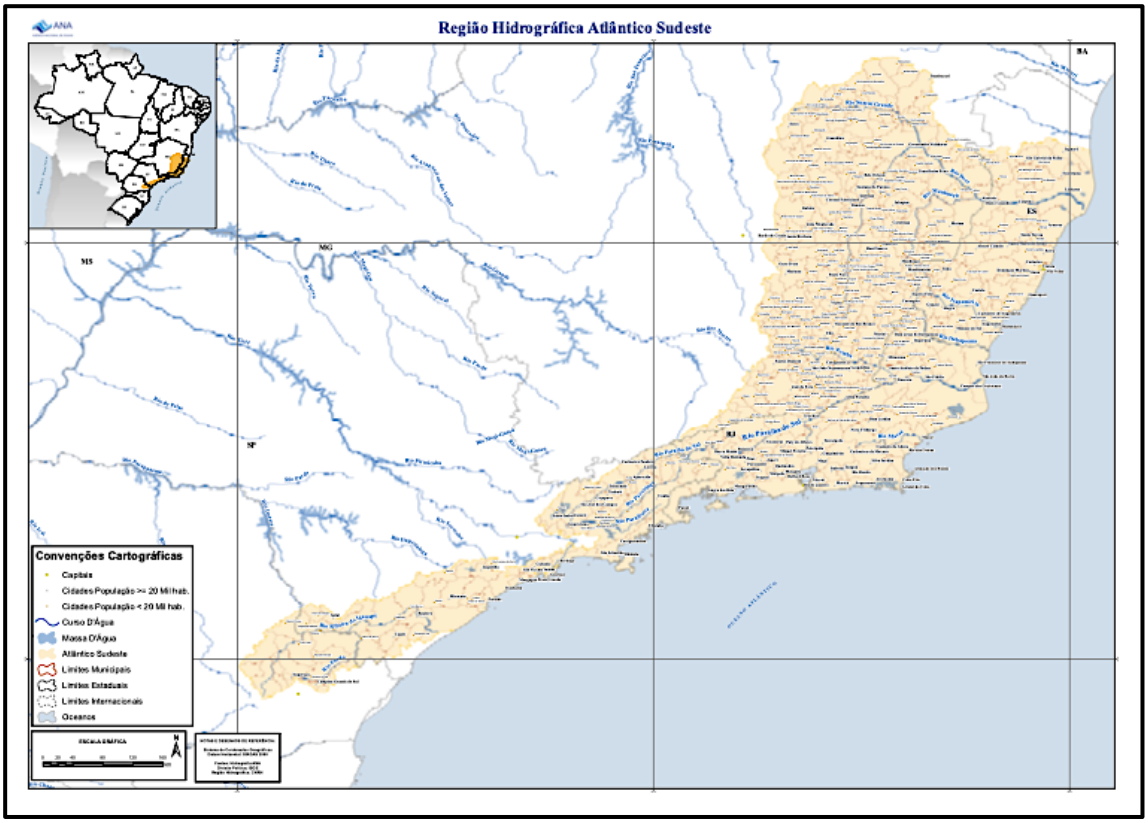


Figura 2-3 - Região Hidrográfica Atlântico Sudeste. Fonte: "ANA", 2020.

2.1.2 Estudos de metais nos rios afluentes do rio Doce

Guerra et al. (2017) avaliaram a presença dos metais (As, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) em 60 amostras ao longo da barragem hidrelétrica de Candonga, no município de Rio Doce - MG. Verificaram que após o rompimento da barragem houve enriquecimento do sedimento com As e Mn, o que sugere avaliação para impacto no ecossistema, uma vez que as partículas encontradas são muito mais finas do que as que podem estar relacionadas a particularidade do solo da região, ao qual é pertencente da região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais. Os autores enfatizam, que os níveis de As encontrados (6,2 µg/L), por mais que estejam elevados, não podem ser considerados alarmantes, já o Mn, apresentou quantias acima de 10 mg/L o que representa um alto nível de fundo natural e pode representar riscos ao ecossistema.

Queiroz et al. (2018) realizaram um estudo de amostras de solo e rejeitos para determinar teores de metais totais de Fe, Mn, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb e Co. Detalharam que os rejeitos da mina de Fundão são, principalmente, compostos de Fe (valores médios em mg kg^{-1} para Fe: 45.200 ± 2.850; Mn: 433 ± 110; Cr: 63,9 ± 15,1; Zn: 62,4 ± 28,4; Ni: 24,7 ± 10,4; Cu: 21,3

± 4,6; Pb: 20,2 ± 4,6 e Co: 10,7 ± 4,8), provenientes de Fe-oxi-hidróxidos (goethita, hematita); caulinita e quartzo. Afirmam que o rejeito impactou diretamente na composição do solo. Porém os valores encontrados estavam abaixo dos limites estabelecidos Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (exceto Ni e Cr). E, ao comparar com registros pré-acidente (2 dias antes) os valores de Mn foram 24 vezes maiores e os de Zn e Cu mais que 200 vezes. Enfatizam a necessidade de estudos para monitorar possíveis liberações de metais associados ao Fe que poderiam ocasionar contaminações crônicas.

Aguiar et al. (2020) realizaram um estudo para avaliar a biodisponibilidade de Zn, Cu, Pb, Ni e Cr um ano e meio após o rompimento da barragem de Fundão. Foram avaliadas um total de 48 estações de controle ao longo do Rio Doce e detectaram que anterior ao desastre, a mobilidade dos metais eram de Pb> Ni> Cu> Zn> Cr, com Pb Cu, Ni e apresentando alto risco ecológico (RAC> 30%) na maioria das estações. Após o acidente, a ordem de mobilidade alterou para: Cu> Pb> Ni> Zn> Cr. O chumbo foi o metal que apresentou maior risco de biodisponibilidade, o cobre, o níquel e o zinco aumentaram muito nas frações redutíveis o que estava associado à composição original do rejeito. E o elemento cromo não apresentou amostras com alto risco de biodisponibilidade. Ressaltam a necessidade de controle dos metais liberados.

Há controversos estudos encontrados na literatura, como o de Davila et al. (2020) que realizaram análises em amostras de rejeitos do distrito Bento Rodrigues até a Usina Hidrelétrica de Candonga e uma amostra no interior da barragem de Fundão. Os pesquisadores investigaram a presença dos metais As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, V, Zn e Mn e, identificaram que os teores desses metais nos rejeitos da barragem, foram menores do que nas amostras não afetadas pelo rompimento e nos sedimentos dos rios com derramamento da barragem. A contaminação do Rio Doce foi apontada antes mesmo do acidente. As amostras não afetadas apresentaram elevados teores de As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni e Zn, com pelo menos uma amostra excedendo os valores de referência de qualidade estabelecidos pelo CONAMA (2011). O As apresentou altos níveis, acima do indicado na resolução, apresentando risco carcinogênico e o Mn apresentou altos teores, que podem estar associados à região do quadrilátero ferrífero. Destacando assim, que os rejeitos depositados não são passíveis de contaminação por metais pesados na região.

Duarte et al. (2021) realizaram um rastreamento em sedimentos do Rio Doce e apontaram que o derramamento dos rejeitos da barragem impactou diretamente os sedimentos aluviais

do Rio Doce. O tamanho dos grãos de sedimentos após o desastre se alterou, tornando-se mais fino devido ao intenso fluxo derramado, que ocasionou remobilização e redeposição dos sedimentos. Eles relataram aumento nos teores de Cádmio e Arsênio acima do permitido pelo CONAMA (2011), sendo o cádmio diretamente ligado ao rejeito derramado no leito do rio e o Arsênio já se mantinha assim, mesmo antes do derramamento, o que sugere poluição fluvial anterior ao derramamento. Os outros metais estudados não apresentaram aumento significativo, porém se mantiveram abaixo do nível 2 da resolução º 357/2005 do CONAMA (2005), após o derramamento. Destacaram ainda, que o rejeito do minério de ferro sedimentou ao longo do leito, o que pode ocasionar liberação de metais tóxicos, por isso recomendam intenso monitoramento para detectar ressuspensão do rejeito.

Estes estudos apontam a necessidade de monitoramento e acompanhamento contínuo dos metais presentes ao longo do leito do Rio Doce, principalmente para as populações ribeirinhas.

2.1.3 Manganês (Mn)

O manganês é o 12º elemento químico mais abundante da terra e o 5º metal mais profuso, é um metal de transição de cor cinza prateada, quebradiço e brilhante. Sua formação se deu ao longo de toda a história geológica da formação da crosta terrestre, é possível encontrá-lo disponível em rochas e minérios de manganês (por exemplo, em teor de Mn/kg de rocha: Basalto: 1.300; Gnaisse: 600; Calcário: 550), solos primários minerais e dissolvidos em águas naturais (KULESHOV, 2017; RÖLLIN; NOGUEIRA, 2019; QUEIROZ et al., 2021).

Biologicamente, o manganês é um metal essencial à saúde humana e para todos os organismos vivos. A necessidade nutricional humana diária é entre 30 e 50 µg/kg de peso corporal, sendo possível encontra-lo em grãos, cereais, nozes, frutas e outros alimentos (RÖLLIN; NOGUEIRA, 2019). Não há evidência científica que estabeleça uma ingestão segura e adequada, mas segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), recomenda-se o consumo, entre adultos, de 2 – 3 mg/dia. O elemento manganês está diretamente envolvido na formação óssea e no metabolismo de aminoácidos, de colesterol e de carboidratos. Além de auxiliar na manutenção dos sistemas reprodutivos, nervoso e imunológico, o manganês também está envolvido na regulação de açúcar no sangue, na formação de cartilagem e do

fluido lubrificante das articulações (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011; RÖLLIN; NOGUEIRA, 2019; QUEIROZ et al., 2021).

O manganês é um metal essencial e seus mais diversos papéis fisiológicos na saúde humana, pode mascarar a toxicidade do metal. Contudo, em casos de exposição aquém da necessária expõe a saúde humana a vários riscos. Os meio de contaminação se dão por inalação, ingestão e absorção cutânea, e níveis elevados de concentrações de manganês podem acarretar distúrbios neurodegenerativos, toxicidade cardiovascular e lesão hepática (KULESHOV, 2017; RÖLLIN; NOGUEIRA, 2019; QUEIROZ et al., 2021).

O estado de Minas Gerais possui destaque no cenário nacional da produção de manganês que teve função relevante para o abastecimento dos aliados na Primeira Guerra Mundial (1914 -1918). Durante a Segunda Guerra Mundial, além do Manganês, o Brasil forneceu aos aliados, principalmente Estados Unidos da América e Reino Unido, diversos minerais como mica, quartzo, tungstênio, tântalo, zircão, berilo e minério de ferro. Criada no mesmo período, a Companhia Vale do Rio Doce, tinha como objetivo exportar minério de ferro do Brasil para abastecer os países supracitados, que necessitavam em caráter de urgência desses metais para construção de seus armamentos, tendo o governo brasileiro assinado os "Acordos de Washington" para tal fornecimento (MACHADO; SILVIA, 2001). Desde então, Minas Gerais se apresenta como um dos principais fornecedores de manganês do mundo, tendo o Quadrilátero Ferrífero como maior "fornecedor" do metal. Sendo a região, uma das mais exploradas no país para extração do mineral, normalmente encontrado associado ao minério de ferro (KULESHOV, 2017).

Estudo recente de Queiroz et al. (2021) avaliou o potencial de contaminação da exposição de metais pesados à vida humana e selvagem após o rompimento da barragem de Fundão. Os autores coletaram amostras do solo, da água e peixes sete dias após o rompimento da barragem, no ano de 2015, e novamente dois anos depois, em 2017 (ambas as coletas em estações chuvosas). Realizaram análises químicas da composição dos metais e concluíram que a presença do Mn, antes do rompimento, estava ligada a oxi-hidróxidos de Fe. E, com o tempo, o Mn e o Fe dissolvidos foram liberados dos solos quando esses sofreram dissolução redutiva. Afirmam ainda, que encontraram elevadas concentrações de manganês no fígado e tecido musculares de peixes, consumidos pela população ribeirinha do Rio Doce, o que pode comprometer e impactar diretamente na saúde da população local, além do consumo de outros animais e plantas, o que aumenta a exposição ao metal.

2.1.4 Cromo (Cr)

Facilmente encontrado na crosta terrestre, o cromo é um componente natural, sendo a cromita ($FeCr_2O_4$) o único mineral de cromo. A concentração do elemento cromo, encontrado na crosta terrestre, é maior que 200 mg kg^{-1} em rochas ígneas básicas, que constituem cerca de 1% da paisagem do ecossistema terrestre. O cromo é um elemento de transição, frágil, acinzentado e pertence ao grupo VI-B da tabela periódica. Considerado um dos metais pesados mais tóxicos encontrados na forma natural, o cromo é um elemento altamente reativo e encontrado na natureza em diferentes estados de oxidação (-2 a +6), sendo o Cr(III) e o Cr(VI) predominantes, devido a sua estabilidade química. O cromo trivalente é um micronutriente essencial para o desenvolvimento e atividade metabólica de alguns seres vivos, como os humanos, enquanto o seu par hexavalente é altamente tóxico e, devido a sua mobilidade em sistemas biológicos, interagem com biomoléculas no citoplasma da célula, aumentando sua capacidade cancerígena (PRASAD et al., 2021; PUSHKAR et al., 2021).

O Brasil é o único produtor de cromo no continente americano, sendo suas principais reservas encontradas nos estados da Bahia, Amapá e Minas Gerais. A produção brasileira corresponde a 2% da mundial. Sendo que, as principais reservas mundiais se encontram no Cazaquistão, África do Sul e Índia (LIMA, 2009). As principais indústrias que fazem uso do cromo e, consequentemente, são as que mais liberam esse metal nos seus efluentes, são as indústrias de aço, metalização, curtimento de couro, tingimento têxtil, galvanoplastia, metalurgia, fabricação de produtos químicos, dentre outras (PRASAD et al., 2021; PUSHKAR et al., 2021).

O dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é um dos compostos derivados de cromo hexavalente mais utilizados nas indústrias de tintas, tintas e plásticos, pigmentos, curtimento de produtos de couro, conservantes de madeira e em aço inoxidável. O intemperismo e lixiviação de minas de cromita também causam poluição em água e solos com cromo (PRASAD et al., 2021). Alguns estudos apontam a presença de cromo no Rio Doce, antes e após o derramamento da barragem em seu afluente, que pode estar diretamente correlacionado a extração do minério de ferro e à região do Quadrilátero Ferrífero (AGUIAR et al., 2020; FERNANDES, 2017; QUEIROZ et al., 2018) A resolução nº 413, de 13 de maio de 2011 do CONAMA, determina o limite de 0,1 mg/L de Cr(VI) e 1,0 mg/L de Cr(III) em lançamentos de efluentes (CONAMA, 2011).

Alvarez, Gómez e Zavala (2021) realizaram um estudo sobre a necessidade nutricional de cromo no organismo humano e a toxicidade da exposição a altas concentrações. Apontaram as divergências sobre as recomendações, por parte de agências de saúde, sobre a ingestão diária de cromo. Para a FDA (*Food and Drug Administration*), agência sanitária dos Estados Unidos da América, o limite para consumo é de 120 mcg Cr, enquanto o comitê da Academia Nacional de Ciências, do mesmo país, recomenda até 35 mcg para homens adultos e 25 mcg para mulheres. Ressaltam alguns estudos sobre a importância do cromo para a saúde humana, apontando benefícios em algumas doenças como diabetes, depressão, síndrome metabólica, síndrome dos ovários policísticos, redução de peso, entre outras. Apontam ainda que, a exposição ao cromo é prejudicial à saúde humana, principalmente em seu estado hexavalente. Ao ser ingerido, parte do Cr(VI) é reduzido a Cr(III) por via metabólica, através dos fluidos gastrointestinais, de forma semelhante, ocorre a redução pelo pulmão, quando inalado. A excreção do cromo ocorre através da urina, o que pode ser um fator de medição da contaminação pelo metal. Atentam que a exposição dérmica ao Cr pode causar reações alérgicas, úlceras, dermatites, eczema e corrosões cutâneas. Sendo que, o Cr(III) causa reações bem mais leves quando comparado ao Cr(VI). A inalação de compostos do Cr(VI) causa perfuração do septo nasal, bronquite, asma, pneumonite, faringite, problemas hepáticos e tem sido associada ao câncer brônquico.

A filtração por membrana é empregada para tratar efluentes inorgânicos com alta concentração de Cr (VI). No processo de separação por membrana, a necessidade de espaço é menor do que o tratamento convencional para separar muitos tipos de metais pesados. Assim, a combinação de técnicas de tratamento de adsorção, eletrocoagulação, eletrodeionização e eletrodiálise com o uso de membranas é útil para o tratamento de efluentes contaminados com Cr (VI) (PRASAD et al., 2021; PUSHKAR et al., 2021).

2.2 **Membranas**

A busca por tecnologias consideradas limpas, para o tratamento de águas, tem sido cada vez mais promissora. Quando comparada a outros processos de separação, o uso de membranas pode ser considerada uma tecnologia de separação relativamente nova, seu uso tem sido amplamente utilizada por indústrias para o tratamento de despejo de efluentes (LEE et al., 2021). O uso de membranas movimenta a economia mundial em mais de $ 10,8 bilhões ao ano, fazendo o uso, principalmente de polímeros de origens fósseis como matriz polimérica

em sua produção. O uso de plásticos fósseis acarreta desafios para as indústrias, devido ao alto custo e disposição dos resíduos plásticos. Desta forma, além do uso da tecnologia limpa, também há a expectativa de produção de biopolímeros, a chamada, "química verde" (GALIANO et al., 2018).

As membranas são eficientes nos processos de separação, possui baixo custo operacional, baixa demanda energética e podem ser aplicadas aos mais diversos tipos de separação de: espécies químicas presentes em misturas; suspensões e soluções; fase líquida e fase gasosa; purificação de correntes e obtenção de componentes com alta pureza (NASSER, 2020).

As membranas atuam como uma barreira seletiva entre duas fases, permitindo a permeação das espécies desejadas, sob ação de força motriz, permitindo, assim, a passagem de uma ou mais espécies selecionadas da fase de alimentação. A alimentação consiste na solução ou na mistura de caráter líquido ou gasoso e o permeado consiste na solução particionada desejada, a Figura 2.4 ilustra esse processo de filtração (ANADÃO, 2010; NASSER, 2020).

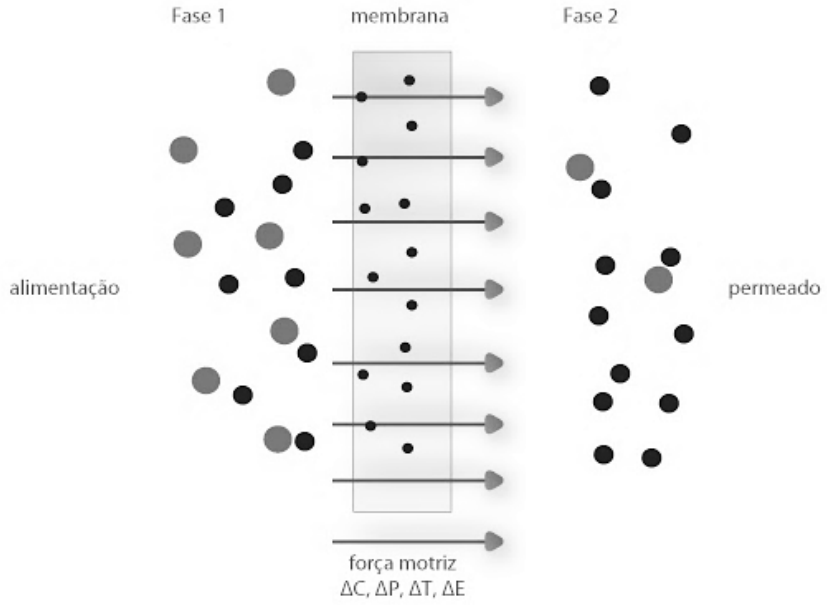


Figura 2-4 – Processo de filtração de uma mistura através de uma membrana que atua como barreira seletiva, restringindo o transporte (total ou parcial) de uma ou mais espécies químicas presente na fase de alimentação. Fonte: PROCESSOS DE SEPARAÇÃO, (2021).

O material ao qual a membrana é sintetizada a classifica como orgânica ou inorgânica, sendo as orgânicas provenientes de materiais como polímeros, biopolimeros ou líquidos de substâncias orgânicas e, inorgânicas as derivadas de metais ou materiais cerâmicos. Em geral, as membranas possuem espessuras que variam entre 1 e 10.000 μm. As estruturas das

membranas podem ser determinadas como simétricas: possui estrutura uniforme ao longo de toda a estrutura, pode ser porosa, cilíndrica ou densa e possui menor permeabilidade (Figura 2.5 -A); assimétricas: não possui estrutura uniforme, apresenta estrutura porosa (50 a 150 μm), o que resulta em maior permeabilidade, pode apresentar uma fina camada (0,1 a 0,5 μm) densa em sua superfície, de mesmo material (integral) ou de outro (composta) (Figura 2.5 - B) (ANADÃO, 2010; NASSER, 2020).

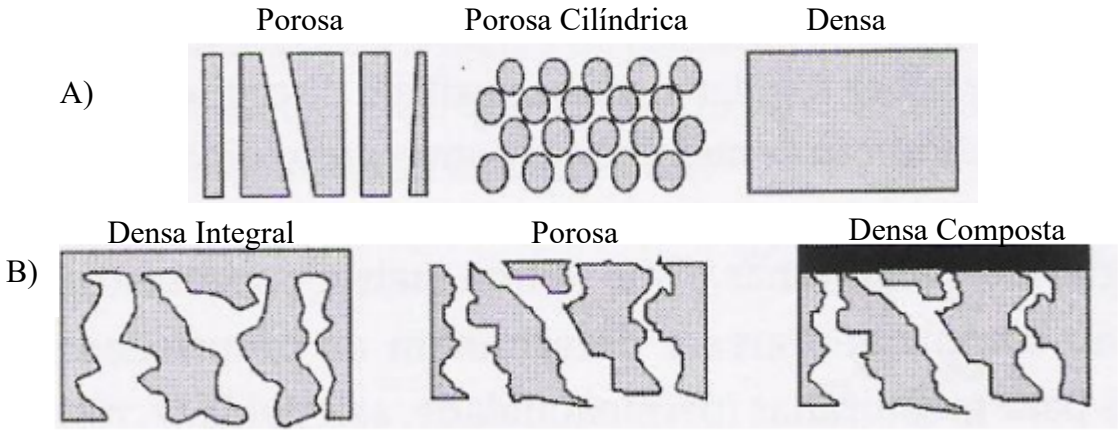


Figura 2-5 – Ilustração da estrutura de membranas – A) membranas simétricas: porosa, porosa cilíndrica e densa; B) membranas assimétricas: densa integral, porosa e densa composta. Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA, (2006).

A configuração das membranas pode ser plana ou em formatos cilíndricos e seus métodos de produção podem ser através de inversão de fases, fundição/laminação, deposição de vapor, galvanoplastia, prensagem seguida de sinterização, extrusão, dentre outros. Os regimes de separação das membranas podem ser de acordo com o gradiente de pressão transmembrana, gradiente de concentração transmembrana de espécies permeáveis à membrana e gradiente de potencial elétrico. Por fim, a classificação das membranas pode ser realizada também, de acordo com a aplicação, seja por diálise, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, eletrodiálise, pervaporação ou outros métodos (ANADÃO, 2010; NASSER, 2020).

Visando o tratamento de águas com tecnologias cada vez mais sustentáveis, diversos estudos têm sido encontrado na literatura sobre a busca por biopolímeros para a produção de membranas (ATHIRA; MOHANTY; NAYAK, 2020; ENGEL, 2011; GALIANO et al. , 2018; MEDINA-GONZALEZ et al. , 2011; SILVA; BELMONTE-RECHE; DE AMORIM,

2021). Os biopolímeros podem ser de origem animal, de fermentação bacteriana e vegetal. Destaque tem sido dado as membranas de acetato de celulose que despontam como grande potencial para utilização como matriz polimérica orgânica, de origem vegetal, de membranas de processos de filtração (GALIANO et al. , 2018).

A celulose é um polissacarídeo produzido pelas plantas. É um dos principais polímeros presentes na natureza, deriva principalmente da biomassa ligocelulósica composta também por lignina e hemicelulose. O acetato de celulose pode ser produzido tratando a celulose com ácido acético, anidrido acético e ácido sulfúrico como catalisador (GALIANO et al. , 2018).

As principais vantagens das membranas de acetato de celulose são a tenacidade, alta biocompatibilidade, baixo custo e alta capacidade de escoamento de fluido. Porém apresentam baixa faixa de operação de pH, suscetível a ataque biológico, compactação estrutural sob alta pressão. Desta forma, vários estudos são feitos para melhorar a estrutura dos poros na membrana e a morfologia da seção transversal (SILVA; BELMONTE-RECHE; DE AMORIM, 2021).

A diversidade de uso das membranas de acetato de celulose é mais uma vantagem, Athira; Mohanty; Nayak (2020) preparam membranas mistas de acetato de celulose com polietersulfona para adesão de plaquetas, na adsorção de proteínas do sangue. Com o objetivo de tornar o processo ainda mais limpo, Medina-Gonzalez et al. (2011) propuseram a preparação de membranas de acetato de celulose utilizando lactato de metila como biossolvente e LiCl e $CaCl_2$ como agente porogênios, sendo que, todos os materiais utilizados são compostos orgânicos biodegradáveis, não tóxicos e não voláteis.

A membrana de acetato de celulose, é bem densa e pode apresentar pouca porosidade, dessa forma, Silva; Belmonte-Reche; De Amorim (2021) produziram membranas de acetato de celulose, visando o aumento dos poros, utilizando a técnica de inversão de fases. Os autores identificaram que com o aumento da concentração de acetato de celulose na mistura com o solvente NMP, os poros da membrana reduzem. Já o aumento de água na relação com a acetona, no processo de inversão de fases, aumentou o a porosidade da membrana e a melhor permeabilidade ocorreu com o suporte de polietileno ao invés de vidro.

2.2.1 Membranas de troca iônica

As membranas de troca iônica fazem parte de uma classe importante das membranas poliméricas, são membranas densas com cargas fixas na matriz polimérica. Essas membranas atuam como uma barreira seletiva e permitem a passagem seletiva de íons com carga oposta e obstrui a passagem de íons de mesma carga, o transporte de íons ocorre por conta de um gradiente de concentração ou por aplicação de um potencial elétrico. Essas membranas podem ser classificadas como homogêneas ou heterogêneas, são membranas seletivas, formadas por filmes poliméricos finos (polissulfona, polietersulfona, poliestireno, acetato de celulose) com um grupo carregado de íons negativos ou positivos. Elas são classificadas em cinco grupos, principalmente com base em seus grupos carregados: membrana de troca aniônica, membrana de troca catiônica, membranas de troca iônica anfotéricas, membranas bipolares e membranas de troca iônica mosaica. Essas membranas e a forma como são carregadas ionicamente, podem ser vistas na Figura 2.6 (LUO; ABDU; WESSLING, 2018; AL-AMSHAWEE et al., 2020).

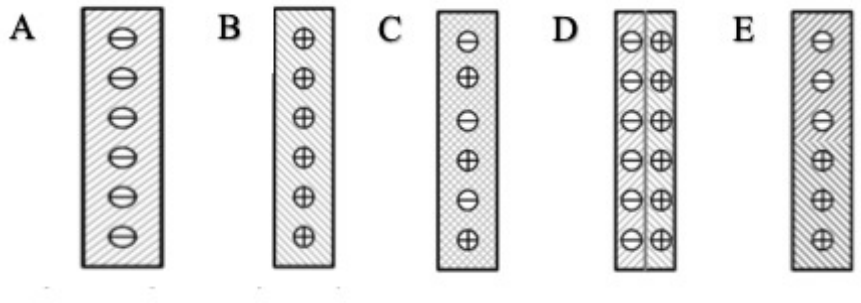


Figura 2-6 – Ilustração da distribuição de íons dos cinco grupos característicos de membranas de troca iônica: A) membrana de troca aniônica; B) membrana de troca catiônica; C) membrana de troca iônica anfotérica; D) membrana bipolar; E) membrana de troca iônica mosaica. Fonte: Adaptado de Luo; Abdu; Wessling, (2018).

As membranas catiônicas possuem cargas negativas covalentemente ligadas à estrutura do polímero da membrana, que bloqueia os íons negativos (ânions) e, permite que íons positivos (cátions) passem. De forma similar, as membranas aniônicas possuem cargas positivas bloqueando os íons positivos (cátions) e permitindo a passagem de íons negativos (ânions) (AL-AMSHAWEE et al., 2020; NASSER, 2020).

A preparação de membranas homogêneas de troca iônica pode ser realizada de três formas: polimerização ou policondensação de monômeros contendo sítios funcionais; introdução dos grupos funcionais em um filme polimérico; fundição de uma solução de polímero em um filme. Já as membranas de troca iônica heterogêneas são preparadas combinando pó de resina de troca iônica e resina polimérica (principalmente polímero inerte), e então prensadas a quente para formar um filme. As membranas de troca iônica heterogêneas, quando comparadas as membranas de troca iônica homogêneas, apresentam melhor propriedade mecânica, maior estabilidade química e menor custo de produção (AL-AMSHAWEE et al., 2020; LEE et al., 2021).

2.2.2 Resinas de troca iônica

O processo de troca iônica possibilita a remoção de íons dissolvidos indesejáveis em soluções aquosas, sendo esses íons substituídos por uma quantidade equivalente de outras espécies iônicas. No processo de remoção, os íons indesejados presente na solução aquosa são retidos em uma fase sólida imiscível denominada por resina. As resinas de troca iônica (IR) são polímeros reticulados insolúveis em água com grupos ionizáveis que podem ser usados para formar complexos (ADELLI et al., 2017; ZUO et al., 2017).

Por se tratar de uma fase sólida insolúvel, as resinas apresentam capacidade limitada, pois está relacionada à quantidade de sítios ativos presentes nas resinas, estes sítios possuem capacidade limitada e sua saturação ocorre quando passam a ser ocupados pelos íons retidos pela resina. O processo de retenção iônica envolve uma reação de equilíbrio químico, desta forma, as resinas podem ter a sua capacidade recuperada. Esse processo é chamado de regeneração das resinas que está condicionado à concentração da solução regenerante (ADELLI et al., 2017; AL-AMSHAWEE et al., 2020; NASSER, 2020; ZUO et al., 2017).

As resinas de troca iônica são denominadas por catiônica quando seus sítios ativos apresentam carga negativa, podendo ser denominadas, a depender do grupo funcional (GF) ativo, como fortemente ácida (GF: ácido sulfônico R-SO_3-H^+) ou fracamente ácida (GF: um ácido carboxílico R-COO-H^+). A resina Amberlit IRP69 (*Dow Company*), contêm grupos funcionais de ácido sulfônico, enquanto as resinas Amberlit IRP64 e IRP88, contêm grupos funcionais de ácido carboxílico. As resinas de troca aniônica também são divididas em resinas de troca fortemente básica (GF: aminas quaternárias R-N$(CH_3)^{3+}$) como a Duolite

AP 143/1083 e Amberlit IRA-410, e trocadores aniônicos basicamente fracos, como Dowex WGR-2 e Amberlit IRA-67 (ADELLI et al., 2017).

Devido a essa permesseletividade iônica, as membranas de troca iônica passaram a ser utilizadas nos mais diversos processos industriais, incluindo a diálise por difusão (DD) e a eletrodiálise (ED).

Estudos encontrados na literatura na última década, apontam grandes avanços sobre a produção de membranas, além da necessidade de mais estudos acerca da sustentabilidade e diminuição dos custos de produção, incorporando e incentivando o uso de membranas também em processos de recuperação e tratamento de efluentes.

Silva (2011) desenvolveu membranas poliméricas condutoras a partir da poli (éter imida), PEI. A condutividade destes materiais foi investigada através de duas rotas de modificação: a sulfonação da PEI e a inserção de partículas condutoras na matriz da PEI formando um material híbrido. Caracterizou o polímero quanto termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), infravermelho (FTIRATR), diálise protônica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). O processo de diálise mostrou que as membranas modificadas apresentaram um melhor desempenho no transporte de prótons, após a adição das partículas condutoras. A EIE constatou uma redução na resistência à difusão de prótons. Excelentes candidatos a eletrólito em sistemas de célula a combustível do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*).

Hosseini et al. (2014) preparam membranas de troca iônicas heterogêneas com partículas de co-zeólito, base em PVC, matriz mista e estudaram o efeito dos aditivos usados, a concentração de eletrólitos e variações de pH nas propriedades eletroquímicas das membranas. A utilização de nanopartículas de zeólito na solução de fundição aumentou a condutividade elétrica da membrana e o fluxo iónico. O número de transporte de membrana, a seletividade e a condutividade elétrica da membrana foram aprimorados pelo aumento da concentração de eletrólitos. Além disso, as membranas apresentaram maior número de transporte e seletividade,

Li et al. (2015) desenvolveram membranas de troca iônica alcalina com alta condutividade iônica. Utilizaram o método de mistura ácido-base para melhorar a performance da membrana. O poli (éter-éter-cetona) básico funcionalizado com imidazólio, empregado como matriz polimérica para perseguir elevada capacidade de permuta iónica (IEC), bem

como a alta condutividade hidróxido, enquanto o poli (éter-éter-cetona) sulfonado ácido (SPEEK) é utilizado como agente de reticulação para melhorar a estabilidade das membranas de mistura. O método *in situ de Menshutkin*/reticulação foi realizado para evitar a floculação no processo de preparação de membranas de mistura. Obtiveram membranas de mistura densas e sem defeito.

Amorim et al. (2016) desenvolveram membranas aniônicas heterogêneas para uso em eletrodiálise, a partir da resina de troca iônica Dowex MAS, em matriz polimérica de polissulfona, com posterior evaporação de solvente. Fizeram o teste em 2 concentrações da resina: 25 e 50%, utilizando clorofórmio como solvente e telas de tecido como suporte para a preparação da membrana. Caracterizaram as membranas por FTIR, MEV, absorção de água e capacidade de troca iônica. Obtiveram resultados satisfatórios como ânions seletivas.

Alharati et al. (2017) utilizaram um processo híbrido para remoção do elemento bromo em solução aquosa utilizando microfiltração e resina de troca iônica, sem adição contínua de resina. A solução de boro utilizada foi de 0,751 g/L de ácido bórico (99,97%) e resina de troca iônica seletiva Amberlit IRA 743 *(Dow Company)*. Para regeneração da resina e membrana foram utilizados ácido clorídrico (HCl 37%) e hidróxido de sódio (NaOH). As resinas foram moídas de modo que suas partículas ficassem entre 40 e 60 μm. Os parâmetros analisados foram: dosagem de resina (g/L); concentração de Boro (mg/L); pressão transmembrana (bar); tamanho dos poros da membrana (μm); nível limite (mg/L); tempo de tratamento (min); volume de água tratado (L); volume de água tratada L/g de resina. A membrana utilizada é cerâmica, tubular, diâmetro externo 10 mm e interno 6 mm com 40 cm de comprimento, área ativa de 0,0075 m^2, a camada ativa é de ZrO_2-TiO_2 depositada em suporte monolítico de TiO_2/Al_2O_3. Os tamanhos dos poros das membranas testadas foram de 0,1 e 0,45 μm. A solução de ácido bórico foi mantida a um volume constante no reator em processo de circuito fechado, com a suspensão retornada continuamente ao tanque de alimentação, cuja vazão foi de 5,45 L/min e velocidade tangencial de 3,2 m/s na membrana tubular. O pH da solução foi mantido a 8,2 e temperatura entre 20 e 22ºC. A vazão de permeado foi dada em função da divisão da vazão pela área da membrana. Foram realizadas leituras da concentração de boro em intervalos de tempo regulares através do método azometina-H.

Os autores ainda, com o objetivo de investigar o efeito da dosagem de resina, o volume tratado na penetração foi dividido pela quantidade de resina usada. A regeneração da resina

foi efetuada em 3 passos distintos para garantir a eficiência. Os autores concluíram que que este processo híbrido pode ser uma alternativa possível. Este se mostrou eficaz para a remoção de boro abaixo de um nível de 0,3 mg/L sem adição de resina fresca no sistema. Um aumento na pressão transmembrana e no tamanho dos poros da membrana levou a um maior fluxo de permeado. No entanto, este efeito positivo foi à custa do volume tratado na ruptura, que foi encontrado para diminuir a maior fluxo de permeado. Além disso, um aumento na dosagem da resina levou a um aumento no volume tratado na ruptura; no entanto, esse efeito deve ser avaliado em volumes maiores de água. Por fim, a resina de troca iônica e a membrana foram efetivamente regeneradas e reutilizadas em quantidades ótimas de HCl, seguidas de NaOH para recondicionamento. Para aplicações industriais, prevê-se que grandes dispositivos de membrana e reatores terão que ser usados. Para executar continuamente o processo, duas plantas similares poderiam ser instaladas, funcionando alternadamente para remoção de boro e regeneração de resina/membrana de troca iônica. No entanto, mais estudos são necessários para investigar a remoção de boro da água do mar e para volumes muito maiores (ALHARATI et al., 2017).

2.2.3 Óxido de Grafeno (OG)

As membranas de matriz mista, nas quais componentes inorgânicos são incorporados à polímeros orgânicos, se apresentam como potencial para produção de membranas de troca iônica de alto desempenho, pois combinam as vantagens dos polímeros e dos materiais inorgânicos. As características das membranas de matriz mista, dependem dos componentes, da natureza das interações entre a fase orgânica e inorgânica ou distribuição da fase dispersa (ZUO et al., 2017).

O uso de óxido de grafeno, como componente inorgânico, tem se destacado na produção de membranas, diversos estudos podem ser encontrados na literatura nos últimos anos acerca do tema (THORAT; GUPTA; MURTHY, 2017; SILVA et al., 2020; VINCENT; KRUGER; BESSARABOV, 2017; WARSINGER et al., 2018). O óxido de grafeno pode ser obtido a partir da sintetização do grafite, que por sua vez ocorre a separação de uma camada hexagonal do grafite, tornando-se grafeno e, a parte funcionalizada do grafeno é o óxido de grafeno (MONDAL; CHAKRABORTY, 2020).

Algumas características do óxido de grafeno têm chamado a atenção, a condutividade térmica, a resistência mecânica e a estabilidade química, além da capacidade de formação de filmes com espessuras de 0,5 ηm espertaram o interesse de pesquisadores voltados à produção de membranas seletivas (MONDAL; CHAKRABORTY, 2020; SILVA et al., 2020). Silva et al. (2020) fizeram uso de óxido de grafeno como revestimento de membranas de fibra oca de alumina para deposição de paládio. Com o intuito de reduzir a rugosidade da superfície externa das membranas, o óxido de grafeno foi eficaz e reduziu ainda a quantidade necessária de paládio para recobrimento da membrana e melhorou a seletividade da membrana.

Com o intuito de tornar membranas comerciais mais estáveis e duráveis, evitando incrustações, em aplicações de eletrodiálise, JIN et al.(2018) modificaram uma membrana de troca iônica comercial com óxido de grafeno sulfonado e reduzido, combinada com polidopamina (PDA). Os autores constataram melhora na estabilidade, e formação de camada anti-incrustante na retenção de ânion monovalente. Mondal e Chakraborty (2020) sintetizaram óxido de grafeno a partir do grafite, caracterizam o óxido produzido e o aplicaram para remoção de Cr(VI). Os pesquisadores atestam a eficiência do uso de óxido de grafeno na remoção de cromo hexavalente, por adsorção.

Li et al. (2020) incorporaram óxido de grafeno quaternizado em membranas de troca iônica de matriz polimérica de poli(álcoolvinilico) (PVA) e polietilenoimina quaternizada (QPEI) para aplicações em eletrodiálise. A eficiência da membrana produzida no processo de separação foi de 83,9%, valor próximo ao apresentado, pelos autores, da eficiência de uma membrana aniônica comercial.

2.3 **Eletrodiálise**

A eletrodiálise é um processo de separação eletroquímica, que faz uso de membranas de troca iônica dispostas em séries e paralelas entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), dentro de uma pilha de eletrodiálise. Devido a diferença de potencial elétrico como força motriz, resulta em uma corrente diluída e uma corrente concentrada formada por transporte seletivo de íons através das membranas que apresentam permesseletividade, baixa resistência elétrica, estabilidade térmica, química e resistência mecânica. As membranas são um componente chave para as células de eletrodiálise, uma vez que membranas convencionais

não interagem de forma seletiva com as moléculas ionicamente carregadas (NASSER, 2020; WANG et al., 2017a; ZUO et al., 2017).

A Figura 2.7 representa uma célula de eletrodiálise genérica, as membranas de troca catiônica e aniônica são separadas por espaçadores, formando compartimentos que possibilitam que as soluções de alimentação permeiem o sistema, enquanto a densidade de corrente elétrica de uma fonte externa é aplicada aos eletrodos. Os cátions da solução são transportados para o cátodo, enquanto os ânions são transferidos para o ânodo. O sistema é alimentado com a solução a ser tratada juntamente com uma solução de eletrodo cuja função é manter a condutividade elétrica e proteger os eletrodos. Os cátions e ânions são transferidos dos compartimentos diluídos para os compartimentos concentrados através das membranas de troca iônica (SCARAZZATO et al., 2020).

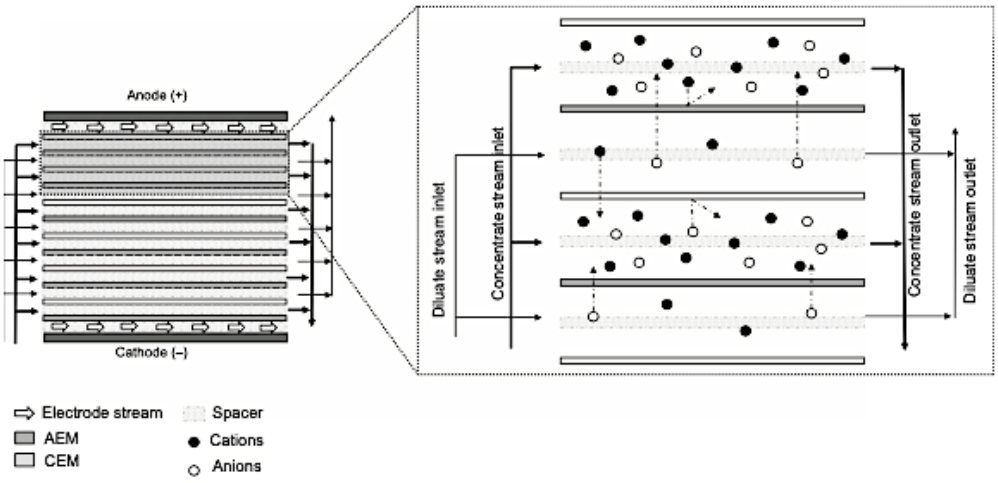


Figura 2-7 – Ilustração do funcionamento de uma célula de eletrodiálise genérica, em que as soluções permeiam os compartimentos formados pelos pares de membranas catiônicas e aniônicas. Fonte: Scarazzato et al. (2020).

As células de eletrodiálise se apresentam como uma alternativa aos processos de separação, no entanto, a incrustação das membranas de troca iônica é uma resistência para que o processo seja amplamente difundido e aplicado. A incrustação da membrana, geralmente é causada pelas interações químicas e/ou físicas entre as membranas e os incrustantes, podendo levar a um aumento da resistência elétrica da membrana e perda parcial da seletividade, demandando maior carga energética e menor eficiência. As membranas de troca aniônica podem facilmente repelir os cátions e preferencialmente transportar os ânions através das membranas. Como resultado, as membranas de troca aniônica são propensas a

serem incrustadas devido à interação eletrostática. Essas substâncias orgânicas são adsorvidas na superfície das membranas e/ou se alojam dentro das membranas (NASSER, 2020; WANG et al., 2017b).

Como alternativa as incrustações, pode-se fazer o uso concomitante das células de eletrodiálise com forças externas (microondas, campo magnético, ultrassônico, pulso elétrico) para reduzir o bloqueio da membrana, aumentar a taxa de dessalinização e otimizar a recuperação de água. Outra necessidade das células de eletrodiálise são as limpezas periódicas das membranas para regeneração dos sítios ativos, o que pode encarecer o processo (NASSER, 2020; RAN et al., 2017).

Heinonen, Zhao e Van Der Bruggen (2020) avaliaram o uso combinado de processos de troca iônica e eletrodiálise para produzir ácidos hidroxicarboxílicos (valiosos produtos químicos utilizados na indústria) a partir de soda alcalina e licor negro kraft (provenientes do processo lignocelulósico). Os autores fizeram uso de resinas de troca aniônica fortemente ácida para separação do tiossulfato ($S_2O_3^{2-}$) da mistura de licor negro e soda alcalina e do uso de resina de troca catiônica fortemente básica para tratamento da solução rica em tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$). As resinas utilizadas foram regeneradas com soluções de sulfato de sódio e ácido sulfúrico, respectivamente, o que ocasiona em geração de resíduo de sulfato de sódio (Na_2SO_4). O uso da eletrodiálise por parte dos pesquisadores, foi utilizada para geração dessas soluções regenerantes das resinas, a partir da conversão dos resíduos de Na_2SO_4 em ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH). As membranas utilizadas foram do tipo catiônica, aniônica e bipolares. Obtiveram como resultados 90% de rendimento das soluções desejadas e 95% e 93% de pureza das soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, respectivamente. Demonstrando, assim que o uso concomitante de troca iônica e eletrodiálise com membranas bipolares foi usado com êxito para a regeneração das resinas utilizadas no processo de hidroxiácidos, reduzindo o consumo de produtos químicos e reciclando-os de forma eficiente.

A Figura 2.8 representa o processo de EDBM (eletrodiálise com membranas bipolares) dos autores supracitados, onde fizeram uso de um sistema EDBM, em escala de laboratório PCCell ED 64-004 (PCCell GmbH), em modo de lote com quatro trios de células e uma membrana de troca catiônica adicional ao lado do ânodo. As membranas utilizadas têm área de superfície efetiva de 64 cm^2 e a espessura do espaçador era de 0,45 mm. As soluções de alimentação, ácido e base foram circuladas a uma taxa de fluxo de 20 L/h. Foi utilizada uma

diferença de potencial elétrico constante de 16 V e, os experimentos foram continuados até que a condutividade elétrica da alimentação estivesse próxima de zero (HEINONEN; ZHAO; VAN DER BRUGGEN, 2020).

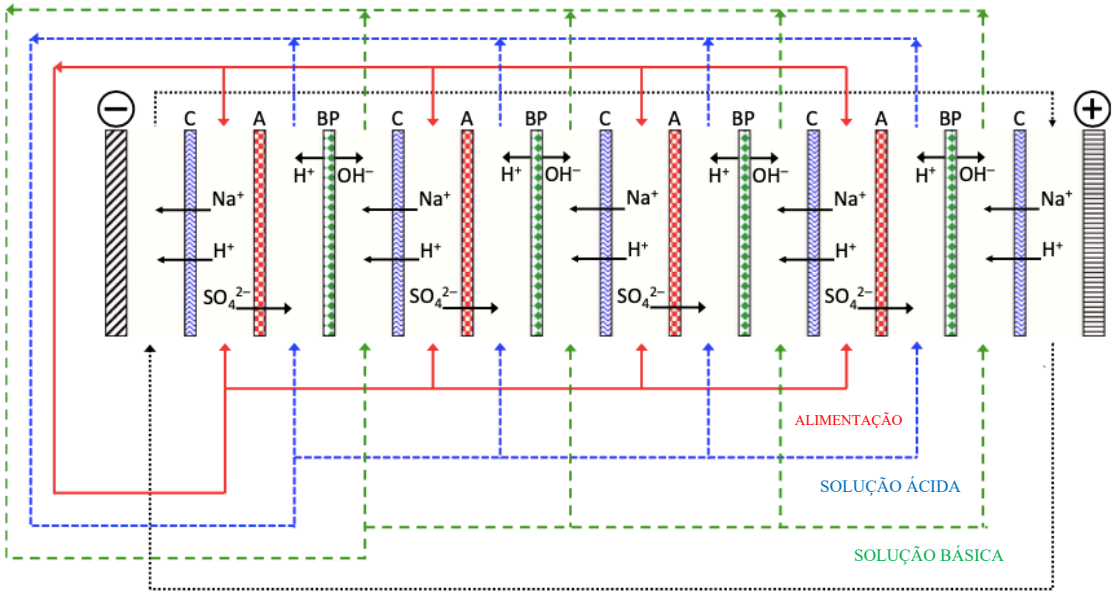


Figura 2-8 – Esquema da célula de eletrodiálise composta com membranas bipolares proposta por Heinonen et al. (2020), para produção de soluções regenerativas, a partir do uso de resíduo obtido durante o processo de produção de ácidos hidroxicarboxílicos. Fonte: Adaptado de HEINONEN; ZHAO; VAN DER BRUGGEN (2020).

Jarma et al. (2021) realizaram um estudo com duas células de eletrodiálise com troca iônica e membranas bipolares para separação de boro e lítio e recuperação desses metais a partir de uma solução aquosa. O processo de eletrodiálise de membrana bipolar consiste na combinação tradicional da eletrodiálise com membranas bipolares, tendo como ordem sequencial membrana de troca catiônica, membrana bipolar e membrana de troca aniônica como unidade de repetição, formando a célula de eletrodiálise. Os autores fizeram uso de membranas comerciais, nas configurações supracitadas, com uso de espaçadores entre as membranas. Na pilha 1, fizeram uso de membranas catiônicas fortemente ácidas (Na) e aniônicas fortemente básica (Cl). Já na pilha 2, as membranas utilizadas possuíam matriz de polietileno para grupos sulfônicos na catiônica e a aniônica fracamente básica de trimetilamina. Aplicaram sob mesmas condições para as duas pilhas, diferentes voltagens de 15 e 20 V. Com diferentes concentrações das soluções inseridas, tendo obtido como melhores resultados de separações quando utilizados 20 V de potencial elétrico e soluções de 0,05 mol/L H_3BO_3 (no compartimento ácido), 0,05 mol/L de LiOH (compartimento de

base) e 0,1 mol/L de LiOH (Eletrodo), obtendo 77,5% e 99,8% de separação e 54,0% e 86,4% de recuperação na pilha 1.

Lee et al. (2021) realizaram um estudo com o objetivo de dessalinizar e concentrar água residual simulada através de um dispositivo de eletrodiálise de pequena escala, comparando o processo no uso de membranas de troca iônica homogêneas e heterogêneas. Os autores fizeram uso de membranas comerciais e diferentes concentrações de solução de NaCl. Através do experimento, puderam concluir que as membranas homogêneas apresentaram maior eficiência na concentração da solução (191,2 g/L contra 149,3 g/L no compartimento de concentração) e na corrente elétrica, além melhor desempenho químico. Porém, a membrana de troca iônica homogênea é mais suscetível a arranhões em suas superfícies, o que pode acarretar diminuição do seu desempenho a longo prazo, tornando assim a membrana heterogênea mais atrativa para uso que não requeira altas taxas de separação e concentração, pois apresenta melhor custo x benefício, requer menos limpeza, causa menos incrustação e possui menos custo de produção.

O processo de eletrodiálise é realizado em condições de corrente limite abaixo do limite de densidade de corrente (i_{lim}), que é a densidade de corrente máxima que pode ser aplicada quando a eletrodiálise opera em regime sublimitador, é um parâmetro importante em eletrodiálise e está relacionado à polarização da concentração na vizinhança da membrana. A densidade de corrente limite pode ser determinada experimentalmente, pelas medições da queda de potencial através da membrana em função do tempo. A determinação da densidade de corrente limite para pilhas de eletrodiálise industrial compostas por múltiplos pares de células é realizada de acordo com a abordagem de Cowan e Brown (1959) (Figura 2.9). A resistência geral da pilha é traçada em relação à densidade de corrente recíproca; a densidade de corrente limite é obtida pela intersecção entre as linhas tangentes às regiões de sublimitação e sobrelimitação (SCARAZZATO et al., 2020).

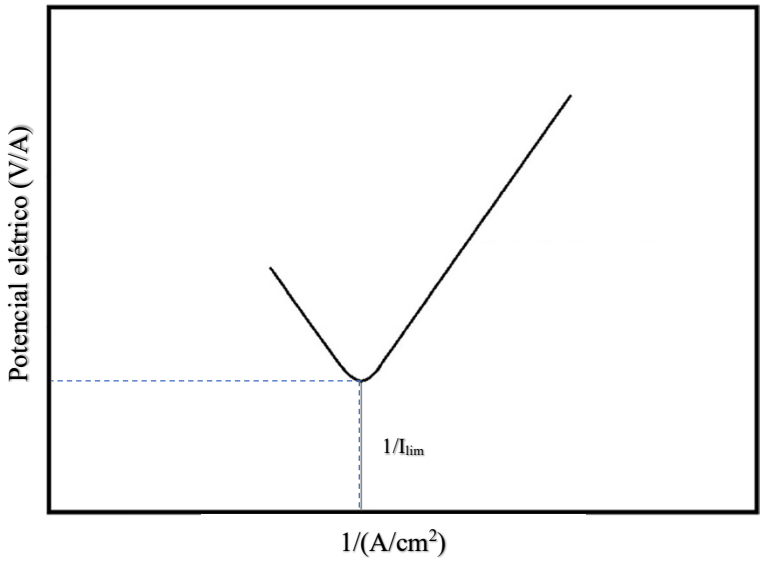


Figura 2-9 – Curva de "Cowan e Brown" para determinação da corrente limite, obtida pela interseção das linhas tangentes às regiões de sublimitação e sobrelimitação dos dados obtidos experimentalmente, devido a queda de potencial da membrana em função do tempo. Fonte: Scarazzato et al. (2020).

A contaminação de rios tem se tornado cada vez mais frequente, seja por resíduos industriais, utilização de fertilizantes, despejamento de esgotos ou a mineração. Com o aumento populacional a demanda por águas limpas tem sido cada vez mais requisitada. Portanto, diversos estudos nesta área são encontrados e, além de proporcionar águas utilizáveis, pode-se recuperar e reaproveitar os rejeitos, gerando coprodutos e agregando valor às produções industriais.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 **Preparação das membranas**

As membranas de Polissulfona P.A. (Sigma-Aldrich) e Polietersulfona P.A. utilizadas foram produzidas utilizando o solvente N,N-dimetilacetamida (VETEC). As proporções em massa utilizadas para a solução polimérica foram de 20% de polissulfona e 80% de N,N-dimetilacetamida, denominada de PS. De forma análoga, foram utilizados 20% de polietersulfona e 80% de N,N-dimetilacetamida em proporções massa/massa, denominada de PES. As proporções foram definidas após experimentos em que foram analisadas as melhores condições para obtenção das membranas mais lisas e uniformes. As membranas foram preparadas com a adição do polímero e do solvente em um Erlenmeyer de vidro, vedado e colocado sob agitação magnética (100 rpm), por cerca de 8 horas até homogeneização da solução. Após a dissolução completa do polímero, foram adicionados 2,5% ou 5% em massa da respectiva resina e realizado o espalhamento sobre o vidro (Figura 3.1-A) para formação de filmes poliméricos e imersa em solução de álcool etílico 20% (Sciavicco 99,5º GL) para inversão de fase (Figura 3.1-B). Após inversão, as membranas foram acondicionadas em solução com 5% de azida de prata e posterior adaptação para a célula de eletrodiálise (Figura 3.1-C).

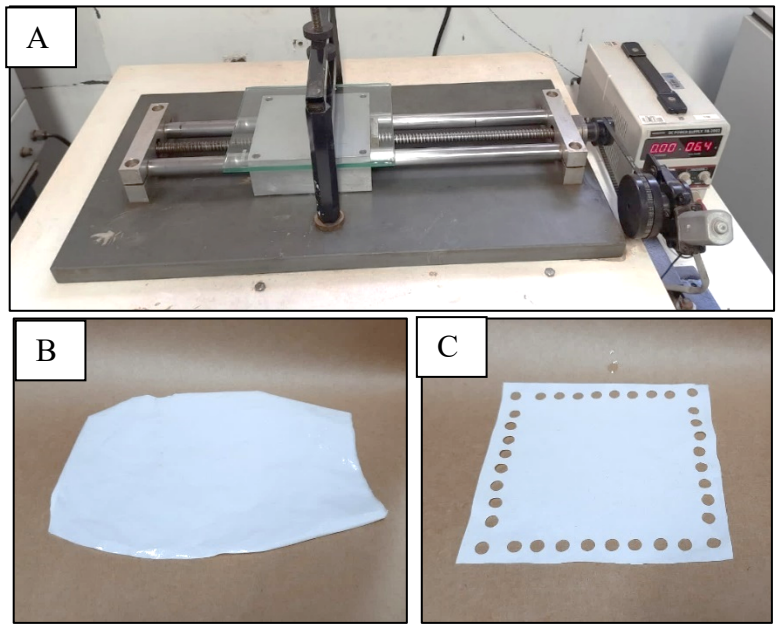


Figura 3-1 – Etapas do processo de fabricação das membranas: A) Superfície de espalhamento da solução das membranas; B) Membranas após inversão de fase e C) Membranas prontas para utilização nas células de eletrodiálise. Fonte: autora (2021).

Nas membranas produzidas, foram incorporadas as resinas de troca aniônica Duolite AP143/1083 e a resina de troca catiônica Amberlit IRP69, ambas da *Dow Company*. A resina AP143/1083 é uma resina fortemente básica, possui amônia quaternária como grupo funcional, copolímeros de estireno-divinilbenzeno e forma iônica Cl^-. Já a resina Amberlit IRP69 é fortemente ácida, possui ácido sulfônico como grupo funcional, copolímero de estireno-divinilbenzeno e forma iônica Na^+. A Figura 3.2 apresenta as resinas utilizadas, à esquerda, tem-se a resina aniônica, que aparenta cor mais clara, quando comparada à da esquerda, catiônica, que aparenta cor mais escura.

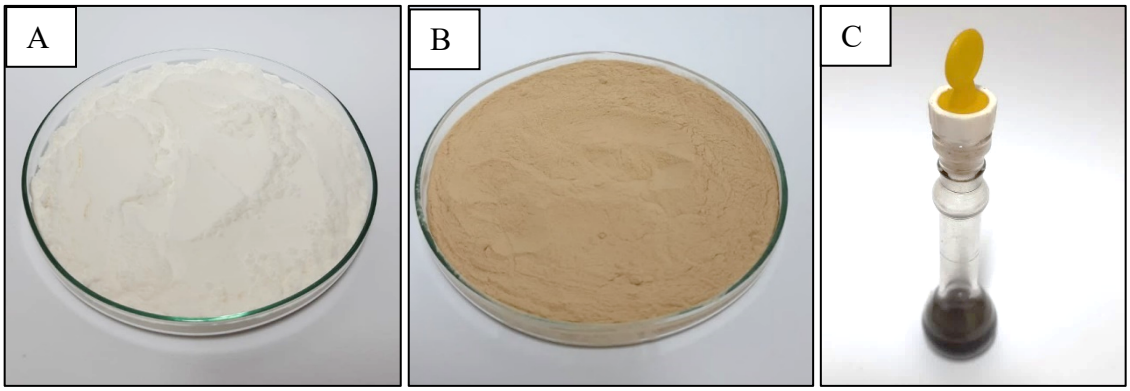


Figura 3-2 – Material utilizado durante os ensaios experimentais: A) Resina aniônica; B) Resina catiônica e C) Solução de óxido de grafeno produzido pelo NUCBIO/UFU. Fonte: Autora (2021).

Em algumas membranas fez-se o uso de óxido de grafeno, nas proporções 2,5 ou 5% de adição. Em cada condição de membrana, foram preparadas 20 amostras. O óxido de grafeno foi preparado por oxidação e esfoliação de pó de grafite pelo Núcleo de Biotecnologia da Faculdade de Engenharia Química (NUCBIO) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU). A síntese do grafeno foi realizada pelo método de Hummer modificado (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; SILVA et al. , 2020). A Figura 3.2-C apresenta a solução de óxido de grafeno sintetizada pelo NUCBIO.

3.2 **Diálise**

Os experimentos realizados em célula de diálise consistiram em um aparato experimental em acrílico separados por uma membrana (aniônica ou catiônica) e agitados constantemente por agitadores mecânicos, a 250 rpm, conforme Figura 3.3. Em um lado do aparato era colocada uma solução de Cloreto de Sódio (NaCl) e no outro Ácido Clorídrico (HCl). Desta forma, a membrana, que separava as soluções, promovia a troca de íons das soluções, sem

que estas entrassem em contato entre si. Este equipamento foi desenvolvido na Oficina da Faculdade de Engenharia Química da UFU, para uso do NucBio.

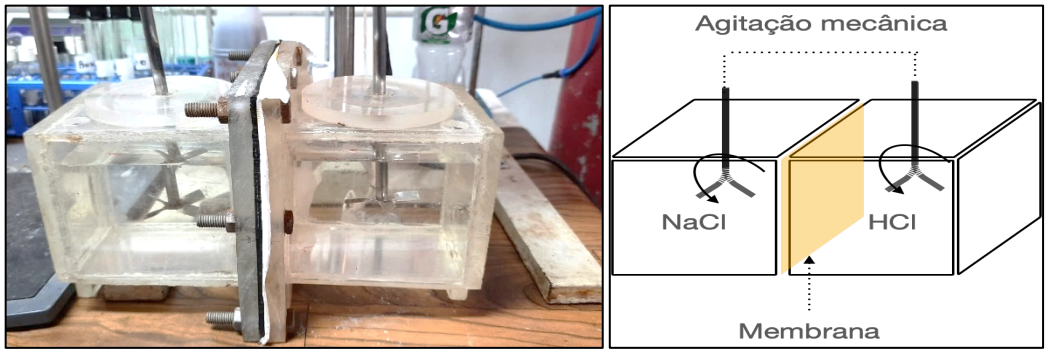


Figura 3-3 – Aparato experimental da célula de diálise utilizado durante os experimentos para acompanhar o processo de troca iônica da solução utilizada. Fonte: Autora (2021).

Após a realização dos experimentos na célula de diálise, foram analisadas o pH e a condutividade elétrica com o objetivo de avaliar a troca de íons através das membranas. Foram realizados 10 experimentos com a membrana de Polissulfona P.A., podendo ser aniônica (PSA) ou catiônica (PSC) e diferentes concentrações da incorporação das resinas, adição de óxido de grafeno e diferentes concentrações molares das soluções utilizadas (Tabela 3.1).

Tabela 3-1 - Experimentos de diálise para cada membrana analisada e diferentes concentrações. Fonte: Autora (2021)

	Composição da membrana	Solução de NaCl	Solução de HCl
Experimento 1	PSC 5%	0,1 M	0,1 M
Experimento 2	PSA 5%	0,1 M	0,1 M
Experimento 3	PSC 2,5% + OG 2,5%	0,1 M	0,1 M
Experimento 4	PSA 2,5% + OG 2,5%	0,1 M	0,1 M
Experimento 5	PSC 5%	0,1 M	0,01 M
Experimento 6	PSA 5%	0,1 M	0,01 M
Experimento 7	PSC 5%	0,01 M	0,01 M
Experimento 8	PSA 5%	0,01 M	0,01 M
Experimento 9	PSC 2,5% + OG 2,5%	0,01 M	0,01 M
Experimento 10	PSA 2,5% + OG 2,5%	0,01 M	0,01 M

3.3 **Eletrodiálise**

O aparato experimental utilizado, encontra-se no NUCBIO/UFU (Figura 3.4). A unidade piloto de eletrodiálise é composta por uma célula eletrolítica de bancada com dois compartimentos, PCCell ED 64 0 02 010, da fabricante alemã PCCEll GmbH. A célula possui ânodo de titânio, revestida por platina e irídio, já o cátodo é composto por aço inoxidável V4a. Na célula entram, alternadamente as membranas catiônicas e aniônicas, separadas por espaçadores. O procedimento experimental, acerca da montagem da célula, dimensionamento e configuração da disposição das membranas na célula, fora baseado em Dos Santos (2020).

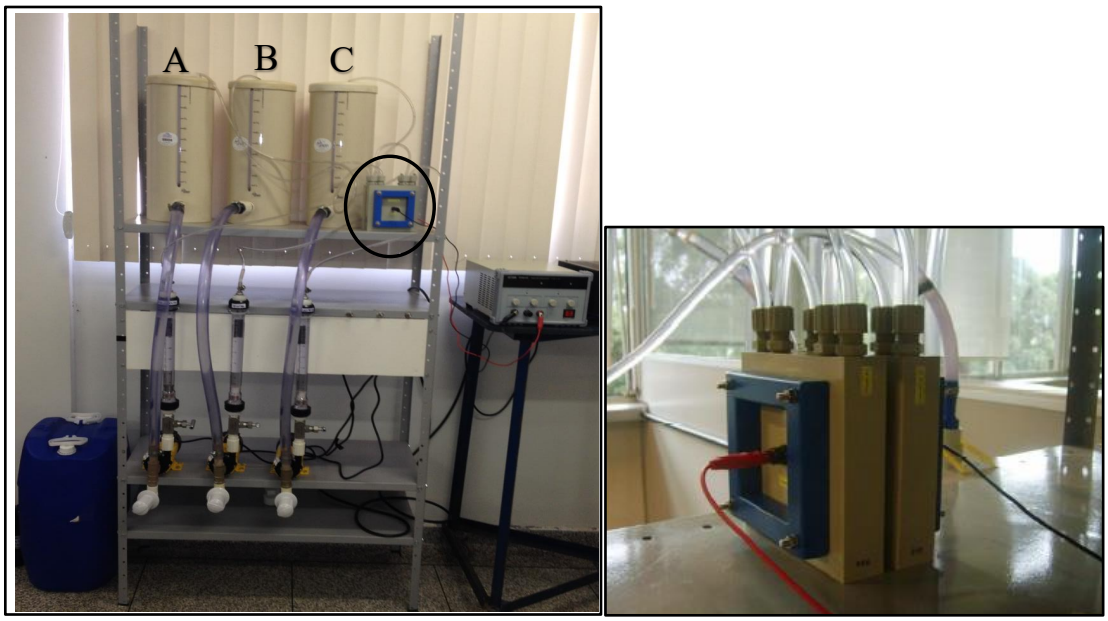


Figura 3-4 – Aparato experimental da célula de eletrodiálise utilizado durante os experimentos. Fonte: Adaptado de Dos Santos (DOS SANTOS, 2020).

A imagem destacada por um círculo na Figura 3.4 é a célula eletrolítica utilizada, o tanque de armazenamento (A) estoca a solução eletrolítica, o tanque (B) armazena a solução diluída e o (C) a solução concentrada. A Figura 3.5 representa, esquematicamente, o processo de eletrodiálise utilizado no experimento.

As membranas foram dispostas na seguinte configuração na célula eletrolítica: ânodo, espaçador, (membrana catiônica, espaçador, membrana aniônica, espaçador) 10x, membrana catiônica, espaçador e cátodo. Totalizando 22 espaçadores, 11 membranas catiônicas e 10

membranas aniônicas. Os espaçadores utilizados foram desenvolvidos pela empresa alemã PCCEL com objetivo de manter o espaço necessário das membranas, possuem alta estabilidade química, 450 µm de espessura, abertura de 11,2 mm (#45) e matriz polimérica de silicone/propileno.

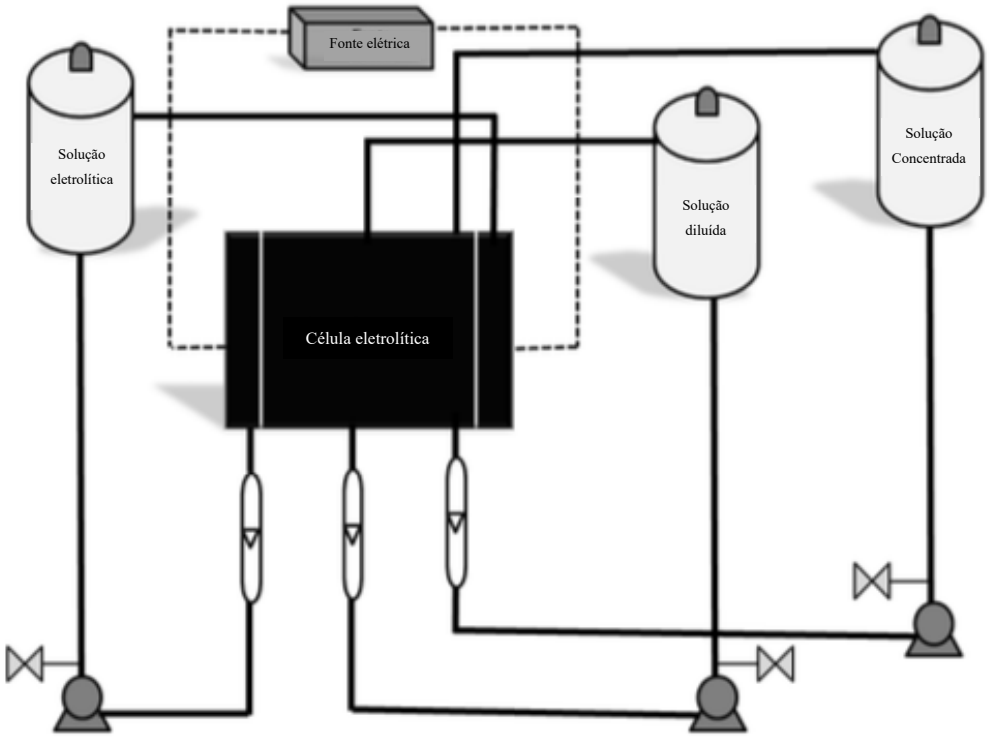


Figura 3-5 - Fluxograma da unidade experimental de eletrodiálise. Fonte: Dos Santos (2020).

As condições do ensaio e disposição das bombas e dos tanques de soluções (eletrólito, concentrado e diluído) e a vazão foram realizadas conforme proposto por Dos Santos (2016), a fonte elétrica utilizada foi determinada através da curva proposta por Cowan e Brow (1959). Nos experimentos de eletrodiálise, foram utilizados efluentes sintéticos para verificação do comportamento dos íons de manganês. Para tal, foi utilizado efluente sintético de manganês que continha 0,33 g/L de $MnSO_4.H_2O$, com concentração inicial de 100 mg/L de Mn. Já a solução de eletrólito utilizada foi de sulfato de sódio, contendo 37,3 g/L de Na_2SO_4. Dos experimentos avaliados, manganês foi utilizado para determinar e quantificar a presença de íons metálicos na solução antes e durante o processo de separação dos íons.

Desta forma, os experimentos foram determinados em 8 etapas, sendo cada experimento realizado também após a limpeza/regeneração das membranas, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3-2 - Relação dos experimentos realizados na célula eletrolítica com as diferentes membranas para os íons de manganês. Fonte: Autora (2021)

	Membrana
Exp. 1	PS + Resina
Exp. 2	(PS + Resina) Regenerada
Exp. 3	PS + Resina + OG
Exp. 4	(PS + Resina + OG) Regenerada
Exp. 5	PES + Resina
Exp. 6	(PES + Resina) Regenerada
Exp. 7	PES + Resina + OG
Exp. 8	(PES + Resina + OG) Regenerada

Sendo assim, baseado em Dos Santos (2016) e Dos Santos (2020) os parâmetros de experimentos da eletrodiálise, são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3-3 - Parâmetros utilizados nos experimentos de eletrodiálise. Fonte: Autora (2021).

Parâmetro	**Condição**
Volume de eletrólito	2 L
Volume de solução diluída	2 L
Volume de solução concentrada	2 L
Eletrólito	Solução de Na_2SO_4 [37,3 g/L]
Solução diluída de manganês	Solução de $MnSO_4.H_2O$ [0,33 g/L]
Solução concentrada	Água deionizada
Vazão do eletrólito	40 L/h
Vazão da solução diluída	40 L/h
Vazão da solução concentrada	40 L/h

3.4 **Concentração de íons metálicos**

A concentração de íons metálicos presente nas amostras foi determinada através do método de Espectrometria de Absorção Atômica por chama, utilizando o equipamento da marca

Shimadzu, modelo AA-7000. Os sais utilizados para determinação de concentração de manganês, ao serem diluídos em água, se dissociam liberando os íons catiônicos e aniônicos da estrutura do sal. Dessa forma, são liberados os íons Mn^{+2}. Este equipamento pertence ao NucBio/UFU.

As curvas de calibração para determinação da concentração de íons no equipamento foram determinadas utilizando padrões comerciais da SpecSol. As amostras para determinação da curva foram preparadas utilizando água deionizada e a solução padrão comercial em diferentes concentrações.

3.5 **pH**

A determinação do pH de cada amostra foi realizada pelo phmêtro digital de bancada PG 200 (Gehaka).

3.6 **Condutividade Elétrica**

A condutividade elétrica indica a facilidade com a qual um material ou solução é capaz de conduzir uma corrente elétrica. Para as amostras líquidas coletadas, a condutividade elétrica foi determinada pelo Condutivímetro de Bancada Digital Microprocessado, marca Bel, modelo W12D.

3.7 **Permeabilidade**

Para os testes de permeabilidade hidráulica, as membranas poliméricas produzidas foram manualmente cortadas de forma circular com área efetiva de 0,0045 m^2. A membrana foi então acoplada no módulo de filtração. A pressurização do sistema foi realizada com nitrogênio de forma a atingir pressões transmembranas de 0 a 4,0 bar. Água MiliQ foi utilizada nos testes de permeabilidade. Os testes foram realizados em temperatura ambiente.

Os dados de fluxo de água foram então plotados de acordo com os valores de pressão transmembrana e a Lei Darci (Equação 3.1).

$$F_{água} = C_p \Delta P \tag{3.1}$$

Em que, C_p é o coeficiente de permeabilidade da membrana e ΔP é a pressão transmembrana aplicada

3.8 **Estrutura e Morfologia**

A morfologia e estrutura das membranas foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura MEV EVO 10 Zeiss. Para a visualização das amostras nas seções transversais, as membranas foram imersas em nitrogênio líquido e imediatamente rompidas, a fim de preservar sua estrutura morfológica.

3.9 **Resistência mecânica**

A resistência mecânica das membranas foi determinada pela realização de testes de resistência à tração (Instron, modelo nº 5982) em tiras de membrana retangulares (3,3 mm × 16 mm) com uma célula de carga de 5 kN a uma taxa de deformação de 1 mm/min. As tiras foram adaptadas em suas extremidades com E.V.A. em cada lado, com dimensões de 1 x 1 cm, de forma que, dariam maior aderência à garra do equipamento. As imagens capturadas durante a realização do ensaio, podem ser observadas na Figura 3.6. O módulo de Young ou módulo de elasticidade foram fornecidos diretamente pelo software do próprio equipamento. Estes valores são obtidos pela tangente da variação da tensão em função da variação da elasticidade curva de deformação elástica da amostra.



Figura 3-6 – Equipamento utilizado para a realização do ensaio de tração. Fonte: Autora (2021).

3.10 **Capacidade de Troca Iônica**

Para determinação da capacidade de troca iônica, a membrana foi imersa em solução de H_2SO_4 0,5 M por 2 h e desidratada a 80 ºC até massa constante. Uma amostra de 0,06 g da membrana protonada foi imersa em solução de NaCl 2M por 24 h para liberação de íons H^+. Uma titulação com solução de NaOH 4 mM e fenolftaleína como indicador foi realizada para quantificar os prótons liberados na troca iônica. O cálculo da capacidade de troca iônica até a titulação atingir um valor constante foi determinado pela Equação 3.2:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \, x \, C_{NaOH}}{m_{seca}} \qquad (3.2)$$

Sendo: V_{NaOH} o volume [mL] de NaOH usado na titulação, C_{NaOH} a concentração [$g.mL^{-1}$] de NaOH usada na titulação e m_{seca} a massa seca [g] da membrana (GUO et al., 2010; SILVA, 2011).

3.11 **Corrente Limite**

A determinação da corrente limite baseou-se no trabalho de Galucchi (2010) e Dos Santos (2020). O potencial elétrico foi aumentado 0,2V e registrado o valor correspondente da corrente elétrica após estabilização, com a vazão mantida constante de 40 L/h. Para a determinação da curva, foi encontrada a densidade de corrente limite, que consiste na Equação 3.3, sendo que *i* é a densidade de corrente [$A.m^{-2}$], *I* é a corrente limite do sistema (A) e A é a área útil da membrana [m^2].

$$i = \frac{I}{A} \qquad (3.3)$$

O experimento foi realizado no NucBio/UFU coletando amostras a cada 15 minutos, durante 150 min. Para cada amostra coletada, foi realizada a leitura do pH, da condutividade elétrica e da concentração de Manganês no Espectrofotômetro de Absorção Atômica AA-7000 – Shimadzu.

3.12 **Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica utilizada em análises qualitativas, síntese e transformações orgânicas. Cujo objetivo é identificar os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações, uma vez que possuem distintas frequências e

intensidades de absorção no infravermelho (SILVERSTAIN; WEBSTER, 2000). Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos, para caracterização das membranas, em um espectrofotômetro modelo Spectrum Two da marca Perkin Elmer, no NucBio/UFU, utilizando célula de refletância total atenuada (ATR), horizontal de 7 centímetros, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe), 16 varreduras, resolução de 4 cm^{-1}, cobrindo a região espectral de 500-4000 cm^{-1}.

3.13 **Espectroscopia Raman**

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas com o intuito de verificar o conteúdo das ligações de carbono nas hibridizações sp^2 e sp^3. Para tal, foi utilizado um espectrômetro Raman (Shimadzu Scanning Probe Microscope, SPM-9600), com microscópio LabRam HR Evolution. O comprimento de onda utilizado foi de 633 nm, a temperatura ambiente e os espectros foram obtidos na faixa de intervalo entre 75 e 4000 cm^{-1}. Esta análise foi realizada pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Física-UFU.

3.14 **Microscopia de força atômica**

A microscopia de força atômica (AFM) foi realizada com o intuito de analisar a topografia e a distribuição morfológica das superfícies das amostras. As análises foram realizadas sem tratamento prévio e a rugosidade medida através do equipamento de AFM (Shimadzu, SPM 9600) com ponta Tap 300 para uma região de 10 x 10 µm. A rugosidade média foi avaliada por meio do software Gwyddion 2.53, em que todas as amostras foram feitas analisando o lado mais rugosa da membrana, ou seja, o que estava em contato com o vidro durante o espalhamento da solução e da inversão de fases. Esta análise foi realizada pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Física-UFU.

3.15 **Coleta de amostras do rio**

As amostras foram coletadas de acordo com a NBR 9898/1997 (Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores), no dia 02/01/2021. Foram retirados dois pontos, cujas coordenadas UTM Sirgas 2000, zona 23 K, estão descritas na Tabela 3.4. Ambas as amostras foram coletadas rigorosamente, a 1 metro da margem do rio e a 50 cm

de profundidade. A Figura 3.7, mostra no mapa a posição das coordenadas, com coleta no Rio Gualaxo do Norte (A1) e do Rio Doce (A2), logo após o encontro com o Rio do Carmo. Ainda na Figura 3.7, é possível ver a região do desastre, na barragem de Fundão (Barragem).

Tabela 3-4 - Coordenadas da localização exata da retirada das amostras analisadas. Fonte: Autora (2021)

	Longitude (E)	Latitude (N)	
Amostra 1	684351.46	7754429.85	Rio Gualaxo do Norte
Amostra 2	718942.79	7758405.53	Rio Doce

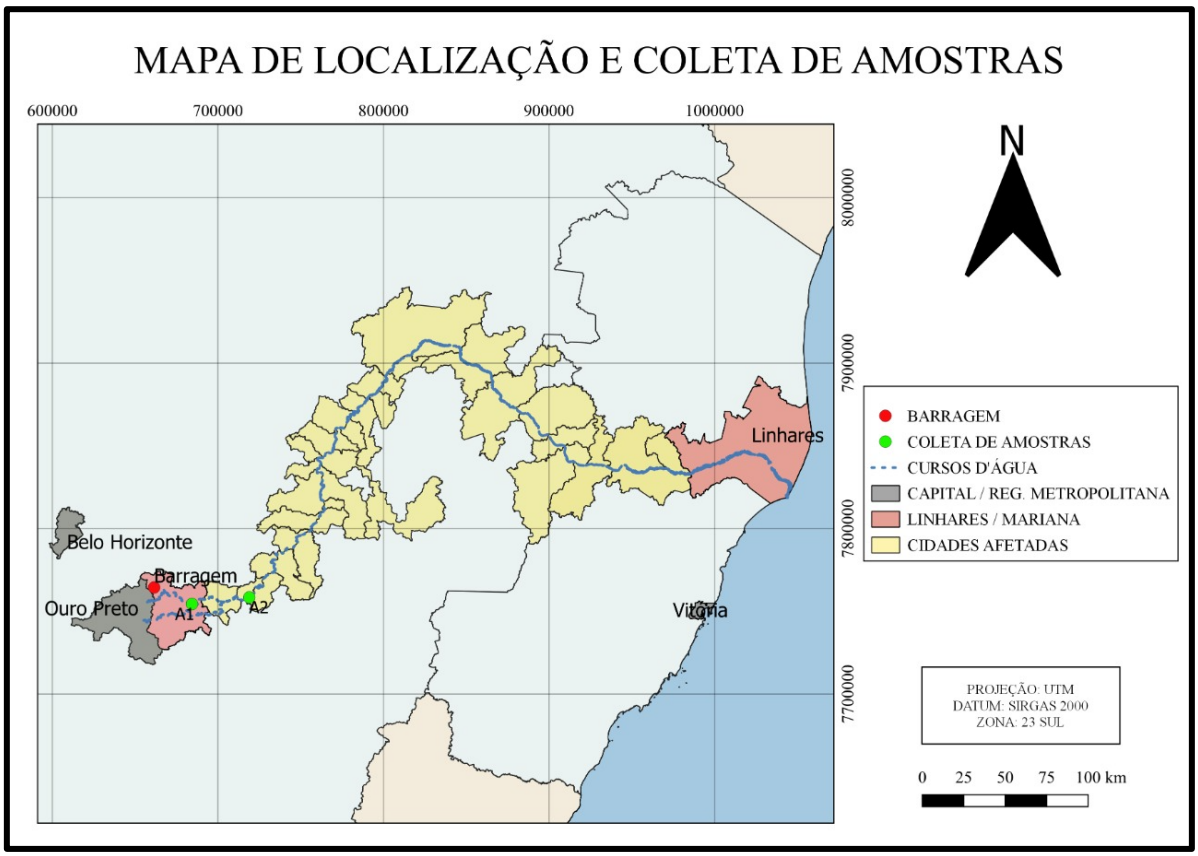


Figura 3-7 – Mapa de localização geográfica, produzido no software QGIZ, das coletas das amostras, ilustrando as coordenadas geográficas, em que o ponto A1 é do Rio Gualaxo do Norte e o ponto A2 do Rio Doce. Fonte: Autora (2021).

As amostras foram analisadas quanto ao pH, condutividade, sólidos suspensos, concentração de íons metálicos e análise da mineralogia por difração de raios-X.

3.15.1 Sólidos suspensos

A determinação de sólidos suspensos foi realizada filtrando 250 mL da amostra homogeneizada em membrana de 45 μm, sob vácuo. O material retido foi secado em estufa a 60 ºC até massa constante, descontando a massa da membrana sob mesmo tratamento sem material particulado.

3.15.2 Concentração de íons metálicos

Através da Espectrometria de Absorção Atômica, foram determinadas as concentrações dos íons metálicos de chumbo, cobalto, cromo, ferro, manganês, níquel e zinco presentes na amostra. Um tratamento preliminar das amostras foi realizado de acordo com a NBR 13809/1997 (Água - Tratamento preliminar de amostras para determinação de metais - Método da espectrometria de absorção atômica/emissão em chama).

A leitura das amostras no equipamento foi realizada de acordo com a NBR 13810/1997 (Água - Determinação de metais – Método de espectrometria de absorção atômica por chama). Foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, da Shimadzu, modelo AA-7000, no NucBio/UFU.

3.15.3 Difração de raios-X

A preparação das amostras consistiu no método descrito por Aguiar et al. (2020), foram lixiviadas com "água régia" (3 HCl:1 HNO_3), onde 10 g da amostra foram previamente secos em estufa por 2h a 60 ºC. A amostra ficou submergida por 16 h em repouso e mais 2 h a 85 ºC sob agitação. A amostra foi regenerada com água deionizada, seca em estufa a 80 ºC, homogeneizada em cadinho e armazenada até a leitura em difratômetro de raios-X (DRX).

A mineralogia da amostra foi determinada pela técnica de difração de raios-X, em goniômetro equipado com tubo de cobre, operado a 40 kV e 30 mA, com intervalo de ângulo 2θ entre 10 e 90º, passo de 0,02 e taxa de varredura de 2 º/min. A varredura foi realizada em um Difratômetro XRD-6000 (Shimadzu). Esta análise foi realizada pelo Laboratório Multiusuário do Instituto de Química - UFU.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 **Caracterização**

4.1.1 Permeabilidade

A permeabilidade das membranas de filtração pode estar relacionada ao tamanho e/ou a quantidade dos poros presentes em sua estrutura (RAJESH; MURTHY, 2014). A permeabilidade das membranas produzidas foi analisada considerando-se a área útil de 0,0045 m^2, pressão variando de 0 a 4,0 bar, com medidas do fluxo em triplicata. Os valores encontrados estão expressos na Tabela 4.1, em L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}.

Tabela 4-1- Dados obtidos de permeabilidade, capacidade de troca iônica e módulo de Young das membranas produzidas com as matrizes poliméricas de polissulfona e polietersulfona. Fonte: Autora (2021)

	Permeabilidade [L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}]	Capacidade de troca iônica [mmol g^{-1}]	Módulo de Young [MPa]
PS	0,1631 ± 0,0222	0,2626 ± 0,0094	203,4652 ± 29,0180
PSA	2,0814 ± 0,4424	0,8735 ± 0,0163	99,5556 ± 7,8381
PSC	5,8250 ± 2,2202	0,9566 ± 0,0437	93,8069 ± 8,7014
PSAOG2,5	59,4457 ± 5,8841	0,9548 ± 0,0056	72,8093 ± 8,5889
PSCOG2,5	16,6733 ± 4,1234	1,0278 ± 0,0068	93,1931 ± 8,3988
PSAOG5,0	40,6233 ± 1,3429	1,0087 ± 0,0829	66,4521 ± 6,9131
PSCOG5,0	26,3767 ± 2,9897	0,9348 ± 0,0210	106,0786 ± 9,4701
PES	0,3364 ± 0,0968	0,2281 ± 0,0501	120,4262 ± 13,9735
PESA	15,2001 ± 3,9927	0,9713 ± 0,0329	61,9596 ± 4,2132
PESC	17,2983 ± 6,3339	1,0580 ± 0,0245	82,7697 ± 7,4453
PESAOG2,5	20,8183 ± 2,8302	1,0840 ± 0,0187	70,3698 ± 7,9017
PESCOG2,5	16,03833 ± 3,7135	1,0728 ± 0,0337	52,6301 ± 2,4380
PESAOG5,0	38,4622 ± 7,1593	1,0060 ± 0,0172	62,5623 ± 6,0795
PESCOG5,0	21,1223 ± 1,2127	1,0574 ± 0,0119	88,8387 ± 10,1705
Resina Aniônica	-	1,4232 ± 0,0641	-
Resina Catiônica	-	1,4811 ± 0,0786	-
Óxido de Grafeno	-	0,7650 ± 0,0283	-

Os dados apresentados foram analisados ainda, quanto ao teste de Tukey, para comparar os pares de médias da permeabilidade. Sendo assim, a partir, da diferença mínima significativa, foi possível identificar que a matriz de polissulfona pura quando comparada a matriz de polietersulfona pura, apresentam diferenças significativas. Tendo a matriz de polissulfona apresentado um valor bem mais baixo de fluxo de permeabilidade quando comparada à de polietersulfona.

Para os pares de média da permeabilidade das membranas somente com adição das resinas aniônicas e catiônicas, as membranas de polietersulfona aniônicas e catiônicas apresentaram fluxos acima de 10x que as membranas de polissulfona aniônicas e catiônicas. Para os pares de membranas com a adição das resinas e de 2,5% de óxido de grafeno, a membrana de polissulfona aniônica apresentou valores maiores de permeabilidade maior que as membranas de polissulfona catiônica e das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica.

Nos pares de membranas com adição das resinas e de 5% de óxido de grafeno, tanto as membranas de polissulfona aniônica, quanto a membrana de polietersulfona aniônica, apresentaram valores significativamente maiores que as membranas com as resinas catiônicas, de polissulfona e polietersulfona. É possível notar ainda, que a adição de óxido de grafeno influenciou significativamente a permeabilidade das membranas de polissulfona. Tendo seu valor aumentado após a adição, porém sem maiores interferências na quantidade adicionada.

Medina-Gonzalez et al. (2011), produziram variações de membranas de acetato de celulose com biossolvente metil lactato e obtiveram permeação entre 13 e 177 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$. Silva; Belmonte-Reche; De Amorim (2021) estudaram as diferentes condições em membranas de acetato de celulose, obtiveram fluxos de permeabilidade de água pura maiores para membranas com maior porosidade e os menores valores de permeabilidade, para membranas com poros menores. As maiores taxas foram próximas a 1.000 e 750 $L\ h^{-1}\ m^{-2}\ bar^{-1}$. Para as membranas com menos poros, a taxa ficou entre 50 e 100 $L\ h^{-1}\ m^{-2}\ bar^{-1}$. Com o aumento da concentração de acetato, os poros diminuíram e consequentemente a vazão de escoamento.

Keawsupsak et al. (2014) preparam membranas a partir de polímeros biodegradáveis (poli(butileno-succinato) PBS; poli(butileno adipato-co-terfalato) PBAT e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) PHBV) em misturas com poli(ácido-lático)(PLA). Em

diferentes composições (1, 2 e 4% [m/m]), preparam 9 membranas que apresentaram fluxo de água pura filtrada, valores entre 6,5 e 65,2 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}. Jyothi et al. (2016) produziram membranas compostas com nano cargas de TiO_2 a partir da modificação de polissulfona hidrofóbica de ultrafiltração. As membranas foram utilizadas para remoção de Cr(VI), obtendo 100% de eficiência. A membrana de polissulfona apresentou a maior vazão de permeação de água pura de 15 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}, enquanto as membranas como nano partículas variaram entre 11 e 13,5 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}. Os autores atribuem essa diferença à tendência que as nano partículas têm de bloquearem os poros, dificultando o processo de transporte entre as membranas.

4.1.2 Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica foi medida em triplicata e o valor médio é encontrado na Tabela 4.1, para todas as membranas produzidas para uso em eletrodiálise. Os valores encontrados podem ser expressos em mmol/g ou mol/kg de membrana seca, a capacidade de troca iônica das membranas apresentou diferença mínima significativa, através do teste de Tukey, após a adição das resinas, quando comparada com as membranas de polissulfona e polietersulfona puras. A adição do óxido de grafeno apresentou diferença, porém não há distinção quanto a concentração, porém também não apresenta diferença entre as membranas aniônicas e catiônicas de cada composição.

A capacidade de troca iônica é uma característica das membranas, que influencia na captação da água e na fixação de íons na matriz da membrana (JYOTHI et al., 2016). O aumento da capacidade iônica pode resultar em maior condutividade e melhores vias de contra-íon (WARSINGER et al., 2018).

Jin et al. (2018) fizeram uso de membranas comerciais com capacidade de troca iônica de 2,0 e 1,04 mol/kg, para as membranas de troca aniônica e catiônica, respectivamente. Li et al. (2020) incorporaram óxido de grafeno quaternizado (QGO) em PVA e mistura de PVA-QPEI, obtiveram índices de troca iônica entre 0,1 – 0,37 mmol/g nas membranas de PVA-QGO e 0,86 – 1,37 mmol/g nas membranas de PVA-QPEI-QGO.

Wang et al. (2017a) realizaram um estudo sobre o uso de quatro fabricantes de membranas comerciais com características anti-incrustante, as membranas de troca aniônica e as membranas de troca catiônica modelo (FAS, TWEDAI, TWEDAII) possuíam 1,0 mmol/g

de capacidade de troca iônica. Enquanto as modelos 3362BW aniônica e a 3361BW catiônica, 1,8 e 2,0 mmol/g, respectivamente.

Jyothi et al. (2016) produziram uma membrana composta com nano cargas de TiO_2 a partir da modificação de polissulfona hidrofóbica de ultrafiltração. As membranas foram utilizadas para remoção de Cr(VI), obtendo 100% de eficiência com capacidade iônica de 1,90, 1,47, 1,81, 1,67 mmol/g nas membranas A, A1, A2 e A3 produzidas. Enquanto a membrana só de polissulfona possuía 0,275 mmol/g.

4.1.3 Resistência mecânica das membranas

A resistência mecânica das membranas de polissulfona é exibida na Figura 4.1. As membranas de matriz polimérica de polissulfona apresentaram comportamento elástico e plástico. É possível notar que a membrana polissulfona pura apresenta, maior taxa de deformação, maior comportamento plástico, maior resistência à tração e ruptura lenta, enquanto todas as outras membranas, com adição das resinas e do óxido de grafeno, têm ruptura abrupta e menores valores da taxa de deformação. Esse é um comportamento esperado, uma vez que, a mistura de resinas em matrizes poliméricas torna a membrana mais frágil, pois atuam como propagadora de trincas na estrutura das matrizes poliméricas. Porém, quanto menor o diâmetro da partícula e quanto mais homogênea é a mistura dos componentes a serem incorporados, a resistência à ruptura tende a ser maior (KARIDURAGANAVAR et al., 2006).

Comportamento semelhante é visualizado na Figura 4.2, que apresenta as membranas de matriz polimérica de polietersulfona. A membrana PES pura apresentou maior taxa de deformação e maior resistência à tração que as outras membranas (PESA, PESC, PESAOG e PESCOG). As membranas com adição de óxido de grafeno também tiveram maior resistência à tração e maior taxa de deformação que seus pares só com a incorporação das resinas. Quando comparadas, as matrizes poliméricas de polissulfona e polietersulfona, mostraram comportamento similar.

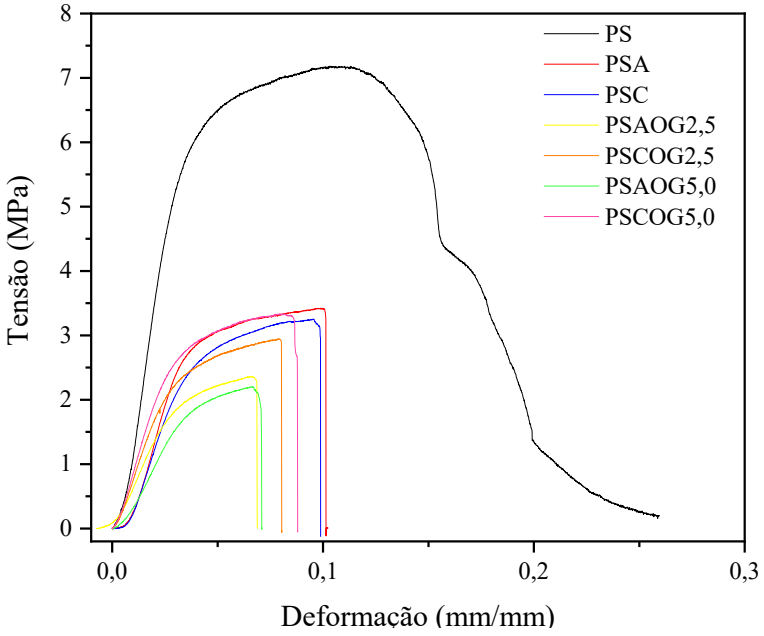


Figura 4-1 - Comportamento da tração das membranas de polissulfona. Fonte: Autora (2021).

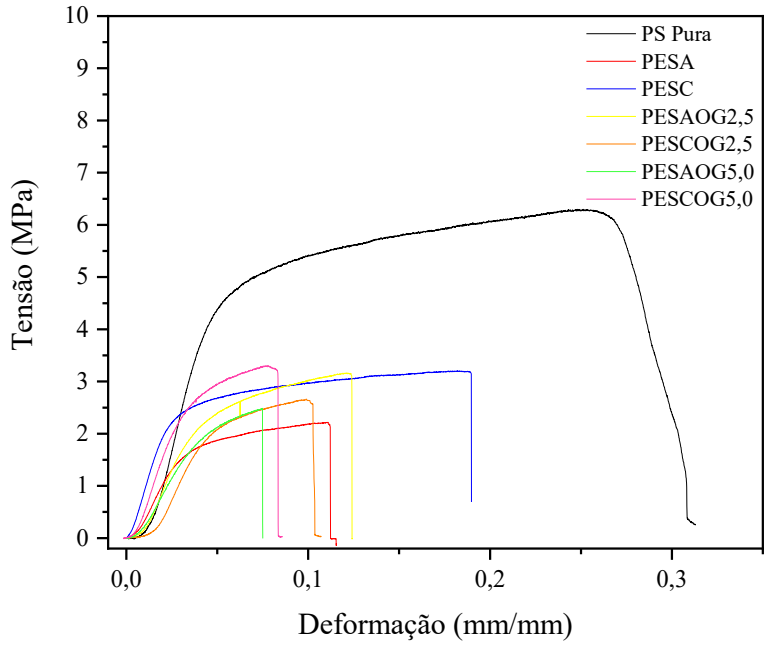


Figura 4-2 – Comportamento da tração das membranas de polietersulfona. Fonte: Autora (2021).

A resina catiônica Amberlit IRP 69 possui 99% das partículas com granulometria inferior a 150 µm e no mínimo 75-90% das partículas inferiores à 75 µm. Já a resina aniônica DUOLITE ARP 143/1083 apresenta 100% das partículas menores que 425 µm, no mínimo 85% das partículas inferiores a 150 µm e no mínimo 50% das partículas inferiores a 75 µm (ADELLI et al., 2017). Portanto, a resina catiônica apresenta partículas menores e mais homogêneas que a aniônica. O que é possível notar nas Figuras 4.1 e 4.2, que as membranas

com adição da resina catiônica apresentaram maior resistência à tração que seus pares de resina aniônica.

O óxido de grafeno tem tido destaque por apresentar diversas vantagens (como: estabilidade química, condutividade térmica, resistência mecânica e seletividade) para uso em membranas seletivas (MONDAL; CHAKRABORTY, 2020; SILVA et al., 2020). E a curva de resistência mecânica das membranas de polissulfona, que são as membranas com incorporação de óxido de grafeno (PSAOG e PSCOG) tiveram maior taxa de deformação, maior resistência à tração que as membranas com as mesmas resinas (PSA e PSC, respectivamente), apesar de possuírem a mesma proporção de resina.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores do módulo de Young para cada membrana produzida. Esse módulo de elasticidade corresponde a inclinação da deformação elástica do material analisado, pode ser considerado a rigidez ou a resistência do material à deformação elástica. Considera-se que quanto maior o módulo, maior a rigidez do material (CALLISTER, 2008). Nas membranas de polissulfona produzidas, a incorporação de resinas reduziu o módulo de elasticidade variando entre 70 e 144 MPa, enquanto a membrana de polissulfona pura apresentou módulo de 144,14 MPa indicando maior rigidez do material.
A membrana pura de polietersulfona apresentou um módulo de elasticidade de 113,20 MPa, quando incorporadas resinas e óxidos de grafeno nas matrizes de polietersulfona os módulos de elasticidades variaram entre 46 e 89 MPa.

Shukla; Shahi (2019) preparam membranas de troca catiônica de poli (éter-éter-cetona) sulfonado (SPK) com adição de óxido de grafeno imidizado. Os autores compararam a resistência mecânica das membranas produzidas e a membrana com adição de óxido de grafeno imidizado apresentou melhor resistência de ruptura em 66,7 %, apresentando módulo de armazenamento de 2700 MPa, contra 1800 MPa da membrana catiônica de poli(éter-éter-cetona).

Athira; Mohanty; Nayak (2020) prepararam membranas de polietersulfona pura, polietersulfona sulfonada e membranas mistas de polietersulfona com adição de acetato de celulose. Cada uma delas apresentou, respectivamente, resistência à tração de 0,87 ± 0,05 MPa, 0,49 ± 0,70 MPa e 0,87 ± 0,05 MPa e módulo de Young 33,34 ± 2,02 MPa, 28,45 ± 1,75 MPa e 45,63 ± 1,60 MPa. A medida do módulo de Young é proporcional à rigidez de um material ao ser submetido a uma tensão externa de tração ou compressão. O módulo é a

razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo, quando o comportamento é linear (ATHIRA; MOHANTY; NAYAK, 2020)

Barros et al. (2020) fizeram uso de membranas comerciais para aplicação em eletrodiálise com resistência à tração de 6 MPa na membrana catiônica HDX100 e 0,6 MPa na membrana comercial aniônica HDX200. Keawsupsak et al. (2014) nas diferentes composições de produção das 9 membranas (1, 2 e 4 % [m/m]), apresentaram resistência à tração entre 2,8-4,9 MPa.

4.1.4 Morfologia das membranas

As imagens obtidas das seções transversais das membranas produzidas, por microscópio eletrônico de varredura (MEV), podem ser visualizadas nas Figuras 4.3 a 4.16. Nelas são apresentadas além da seção transversal, as superfícies superior e inferior. A superfície superior das membranas produzidas, são as superfícies de espalhamento que estavam em contato com o ar e posteriormente com a água no processo de inversão de fases, enquanto as superfícies inferiores estavam em contato direto com o vidro. É possível visualizar que os poros se projetam da superfície inferior em direção a superfície superior.

A Figura 4.3 mostra as seções transversais das membranas de polissulfona como matriz polimérica. Na Figura 4.3- A é possível visualizar os microvasos e a camada densa superior formados durante o processo de inversão de fases da membrana. Na Figura 4.3-B e 4.3 -C apresentam, respectivamente, as superfícies superior e inferior. Nelas não é possível notar diferenças visuais na sua formação. Ambas apresentam superfícies lisas e sem poros aparentes.

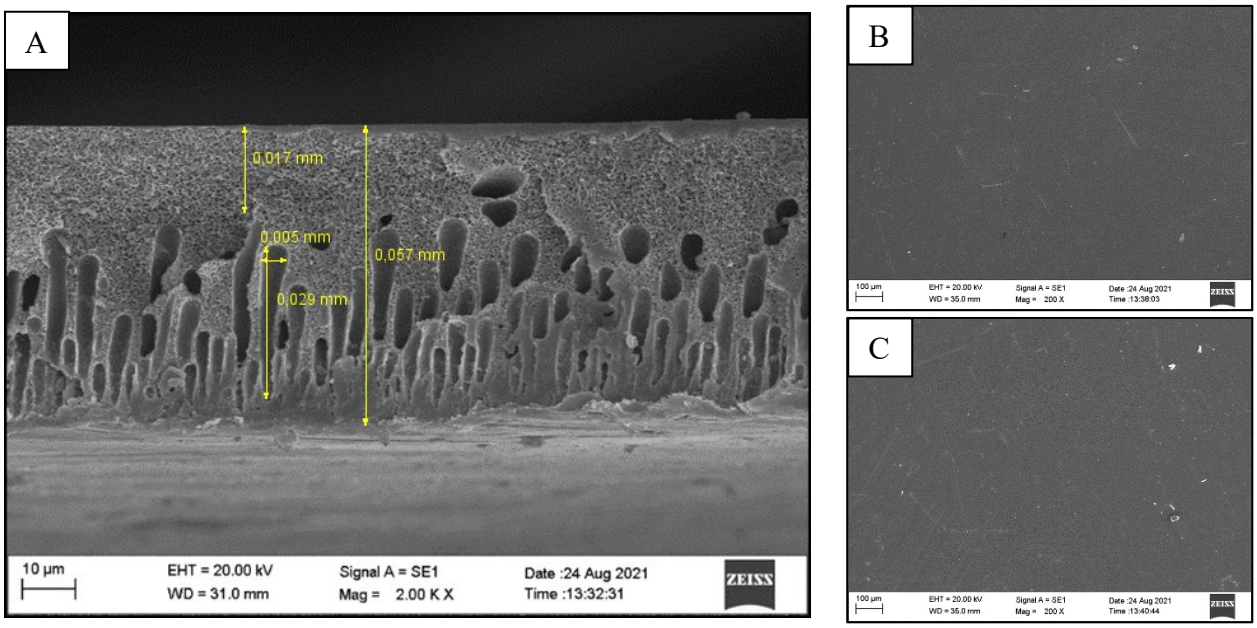


Figura 4-3 – Morfologia da membrana de polissulfuna pura a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

A Figura 4.4 apresenta a membrana de polissulfona aniônica, é possível notar através da seção transversal da membrana (Fig. 4.4 -A), a formação de microvasos e uma camada densa superior. A presença da resina de troca aniônica também é notada, uma vez que a incorporação da resina foi presente e nesta parte da membrana um grão está localizado no interior de um microvaso da membrana. Um outro grão é visualizado, mais esbranquiçado e de menor diâmetro, assim como nas superfícies da membrana, esses grãos são provenientes da azida de sódio utilizada para armazenamento das membranas, caracterizado por Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) durante a análise de morfologia no equipamento MEV. A Figura 4.4 -B apresenta a superfície superior desta membrana, nela é possível notar que a superfície é lisa, porém menos que com a resina pura da Figura 4.3 -B, enquanto a Figura 4.4 -C da superfície inferior é mais áspera e é possível observar as resinas proeminentes na superfície.

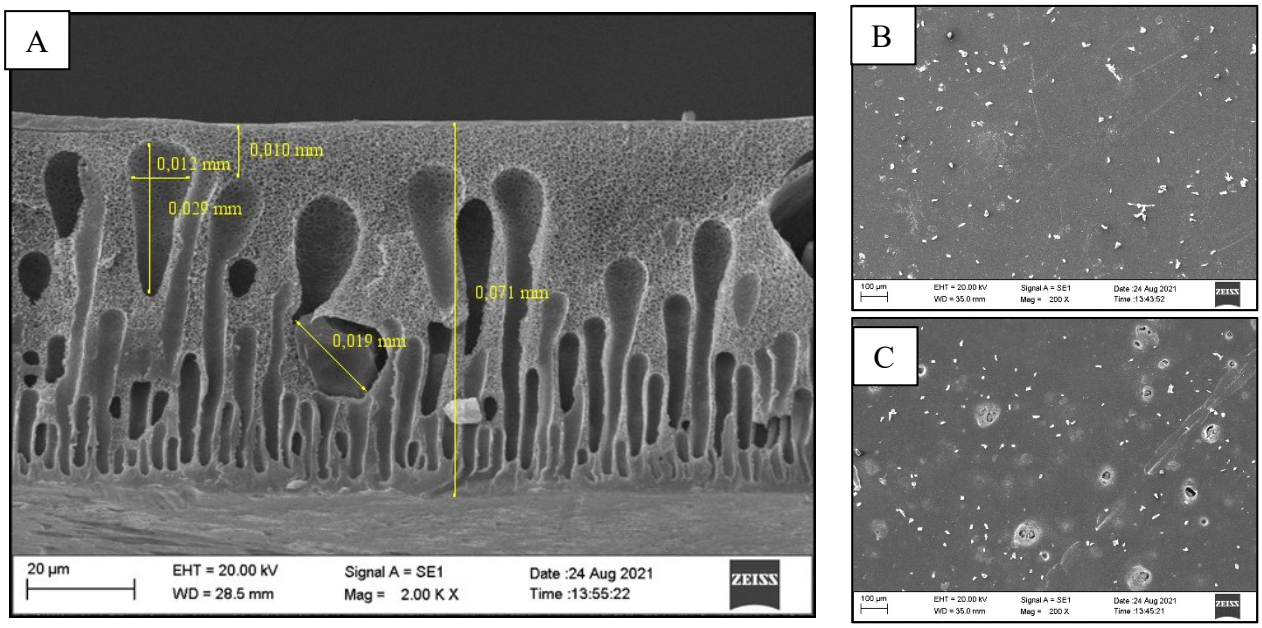


Figura 4-4 – Morfologia da membrana de polissulfuna aniônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

A membrana de polissulfona catiônica apresentada, na Figura 4.5-A, a formação de microvasos em sua estrutura e uma camada densa na parte superior. Assim como na adição da resina aniônica, é notável a presença das partículas da resina catiônica no interior da membrana, provenientes da incorporação da resina. A superfície superior (Fig. 4.5-B) aparenta ser uniforme e lisa, enquanto a inferior (Fig. 4.5-C) ressalta as partículas da resina ao longo de sua superfície.

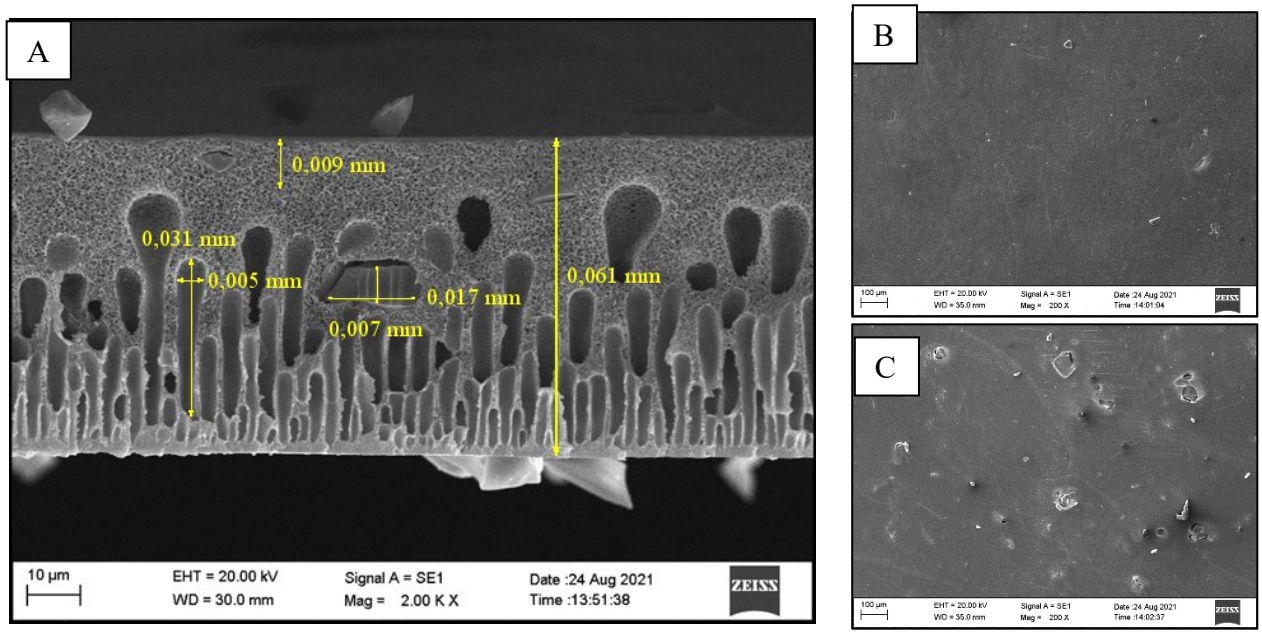


Figura 4-5 – Morfologia da membrana de polissulfuna catiônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

A Figura 4.6-A apresenta a seção transversal da membrana de matriz polimérica de polietersulfona pura que apresenta uma fina camada densa na superfície e formação de microvasos. É possível notar certa inclinação desses vasos, que podem estar atrelados à formação durante o espalhamento do filme, porém as características de uma membrana porosa, com microvasos, e formação de camada densa se mantiveram. Assim como na matriz polimérica de polissulfona pura, as superfícies superiores (Fig. 4.6 -B) e inferior (Fig. 4.6 -C) da membrana de polietersulfona pura também são mais uniformes e lisa ao longo de sua estrutura.

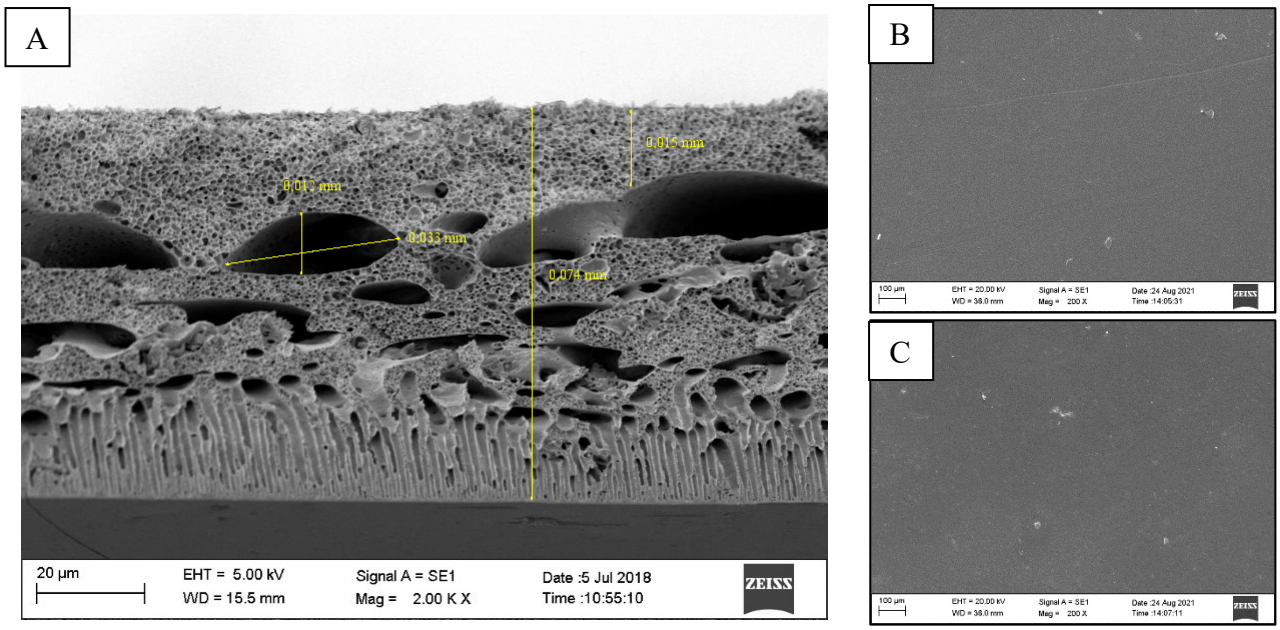


Figura 4-6 – Morfologia da membrana de polietersulfona pura a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

As membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente, mostram as resinas no interior da membrana, formação de microvasos maiores que nas de polissulfona e uma camada densa superior mais fina. Em ambas, as superfícies superiores também apresentam camada mais uniforme ao longo da estrutura e mais lisa, quando comparadas as superfícies inferiores, que se destacam pela aspereza e pelos grãos das resinas proeminentes ao longo da superfície.

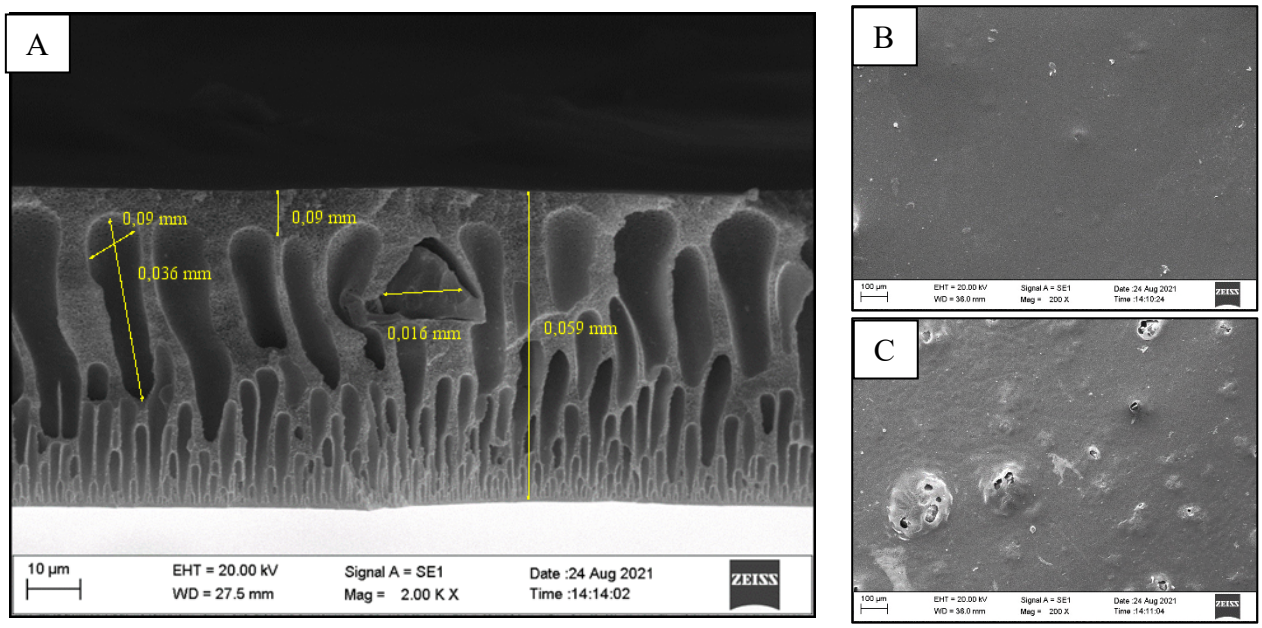


Figura 4-7 - Morfologia da membrana de polietersulfona aniônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

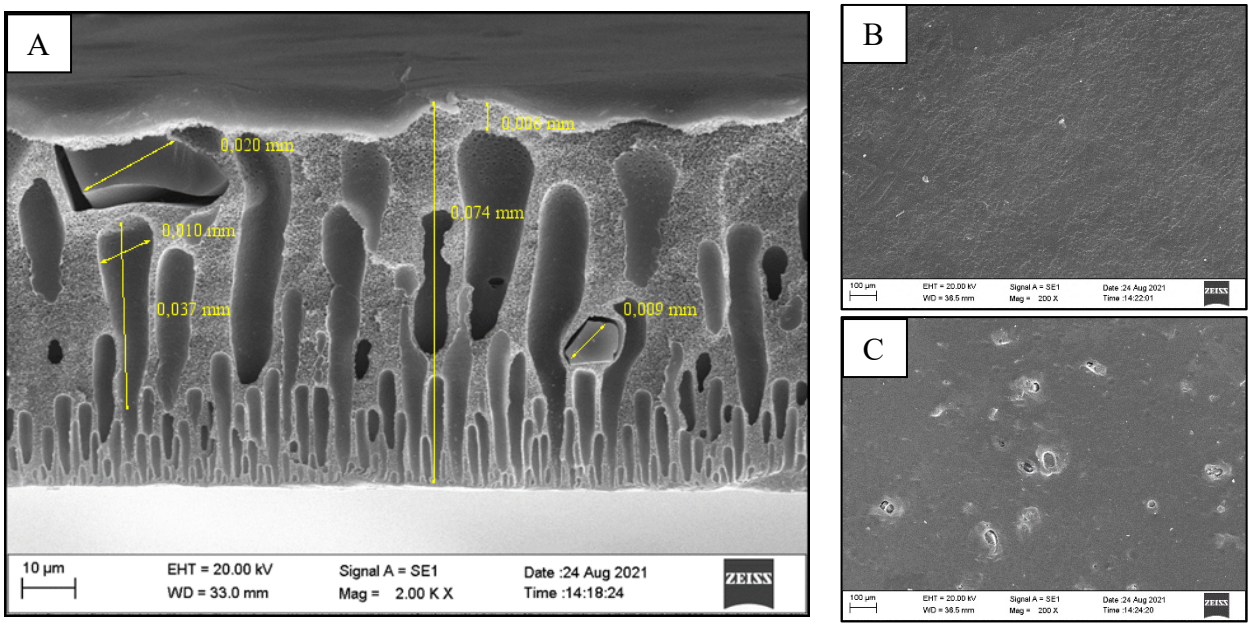


Figura 4-8 - Morfologia da membrana de polietersulfona catiônica a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

Nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 encontram-se as membranas de polissulfona aniônica e catiônica e as membranas de polietersulfona aniônica e catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno, respectivamente. Nas seções transversais é possível analisar que os diâmetros dos poros formados são maiores e a camada densa mais fina ou não formada, quando comparada com as membranas cuja incorporação tenha sido somente de resina. Considerando que todas as imagens apresentam 200x a aproximação das superfícies, é

possível verificar ainda, que as superfícies superiores dessas figuras (B) seguem as demais já apresentadas, aparentam ser mais lisas e uniformes ao longo da superfície. De forma similar, as superfícies inferiores das membranas (C) são mais ásperas e as partículas das resinas encontram-se sobressalentes ao longo da superfície. Quando comparado os pares de membranas, com e sem a adição de 2,5% de óxido de grafeno é notável maior aglomeração dessas partículas nas superfícies inferiores.

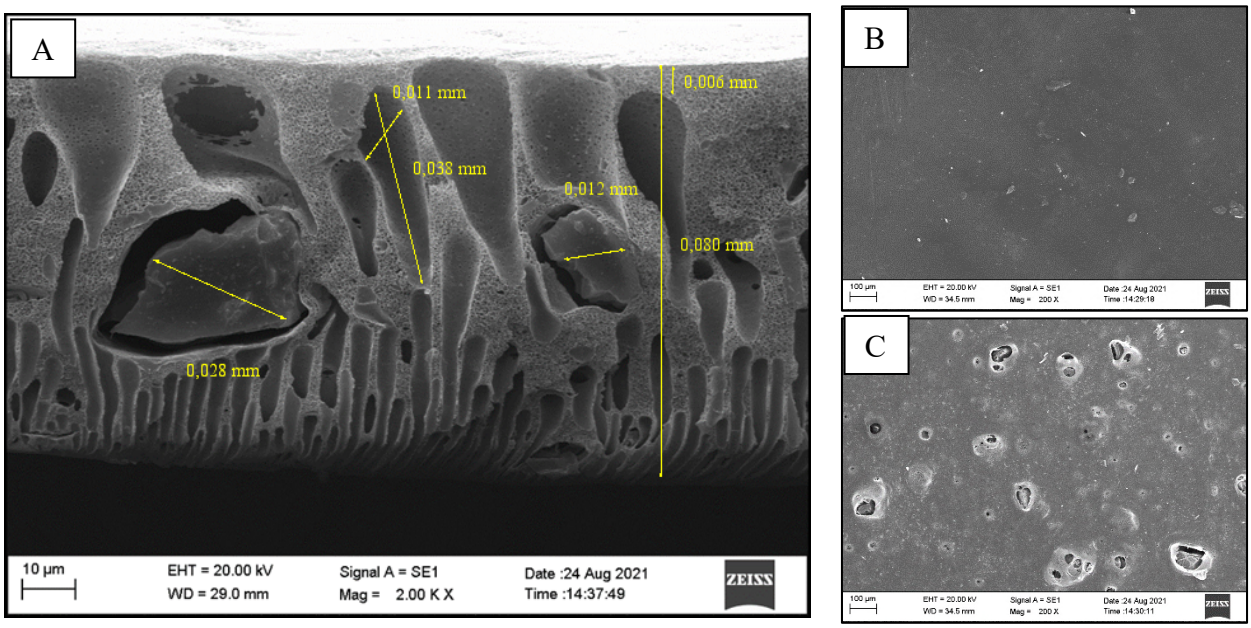


Figura 4-9 - Morfologia da membrana de polissulfona aniônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

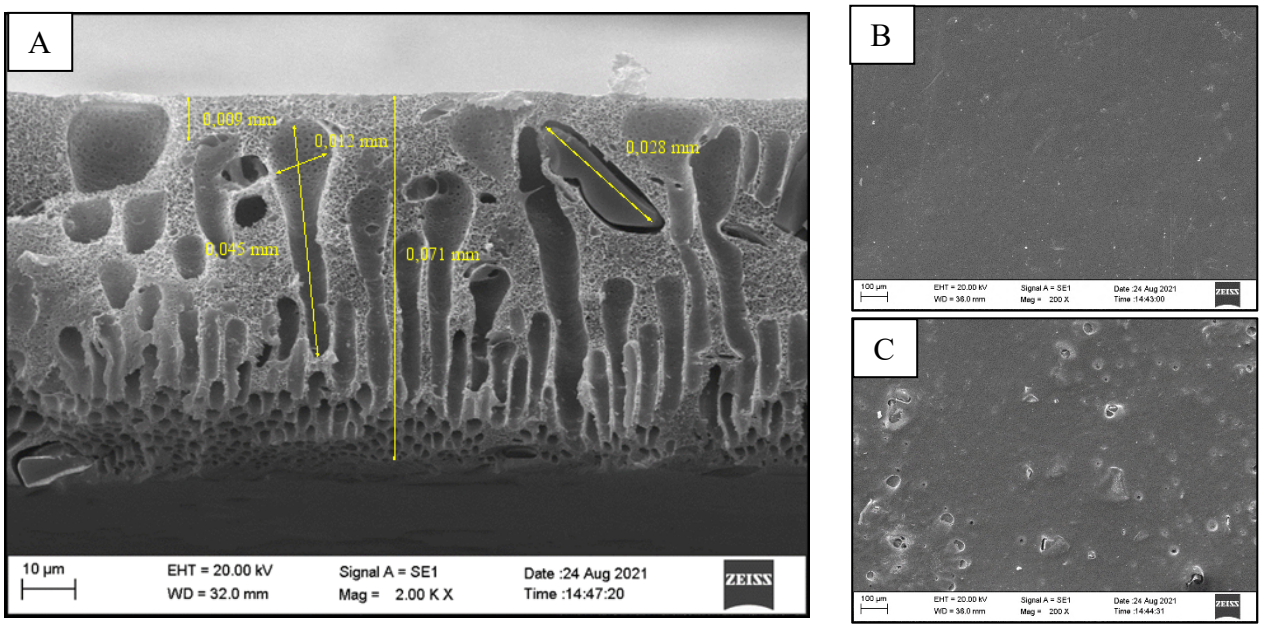


Figura 4-10 - Morfologia da membrana de polissulfona catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

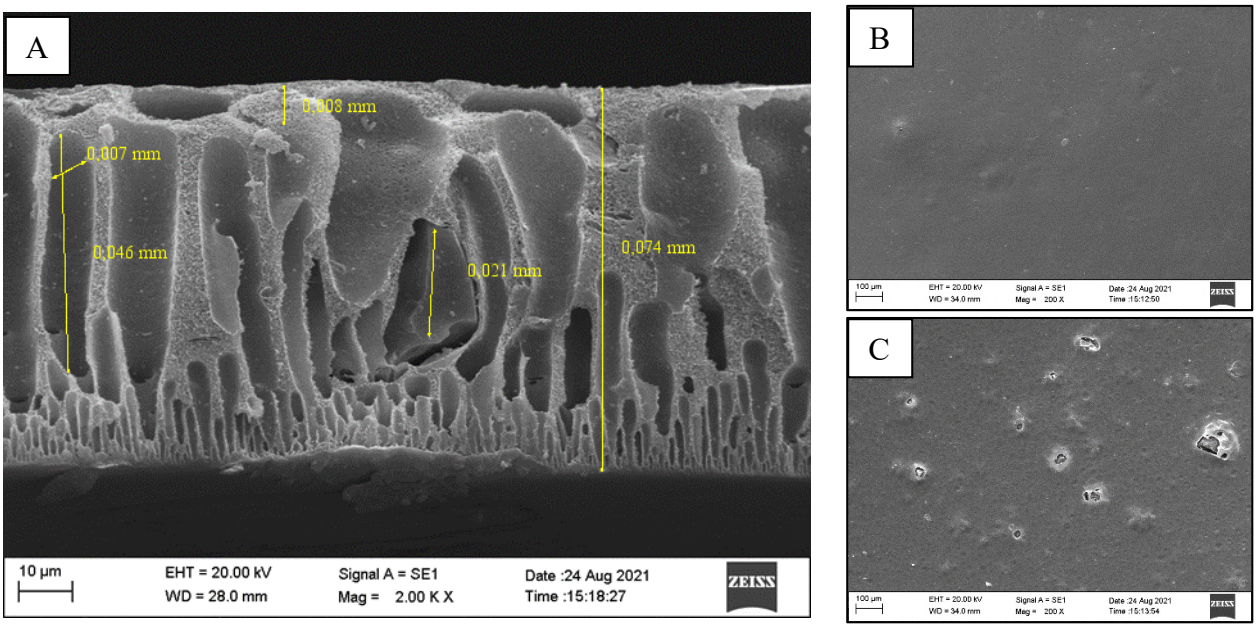


Figura 4-11 - Morfologia da membrana de polietersulfona aniônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

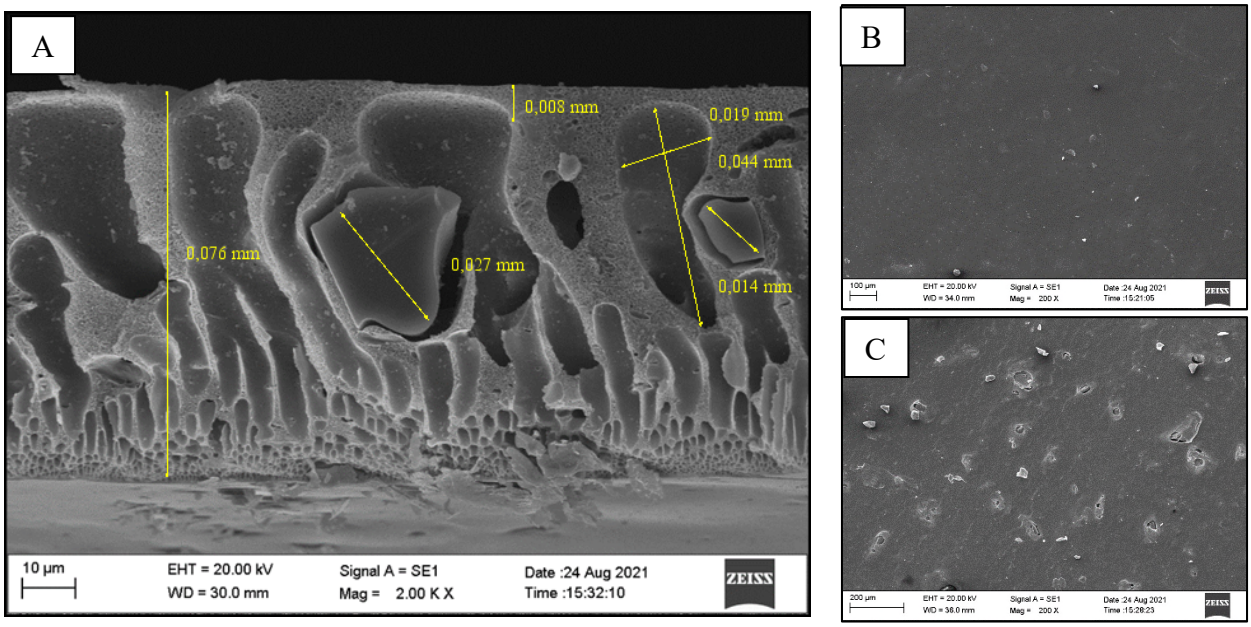


Figura 4-12 - Morfologia da membrana de polietersulfona catiônica com adição de 2,5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

A adição de 5% de óxido de grafeno, visualizadas nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16, ocasionou dispersão dos poros diferentes aos notados na formação dos microvasos padrões das Figuras 4.3-A e 4.6-A das membranas de polissulfona pura (Fig. 4.13-A e 4.14-A) e principalmente nas membranas de polietersulfona pura (4.15-A e 4.16-A). As superfícies superiores das membranas mantêm o padrão das visualizadas anteriormente, possuindo

característica mais lisa e uniforme (B), enquanto as superfícies inferiores apontam maior aglomerado e aspereza (C). Ao comparar com as membranas com adição de 2,5% de óxido de grafeno, as superfícies inferiores apresentam ainda mais aglomerados de resinas, o que caracteriza que o aumento da concentração de óxido de grafeno, nota-se maior quantidade de furos e proeminências das resinas, mesmo mantendo a concentração das resinas, sejam aniônicas ou catiônicas.

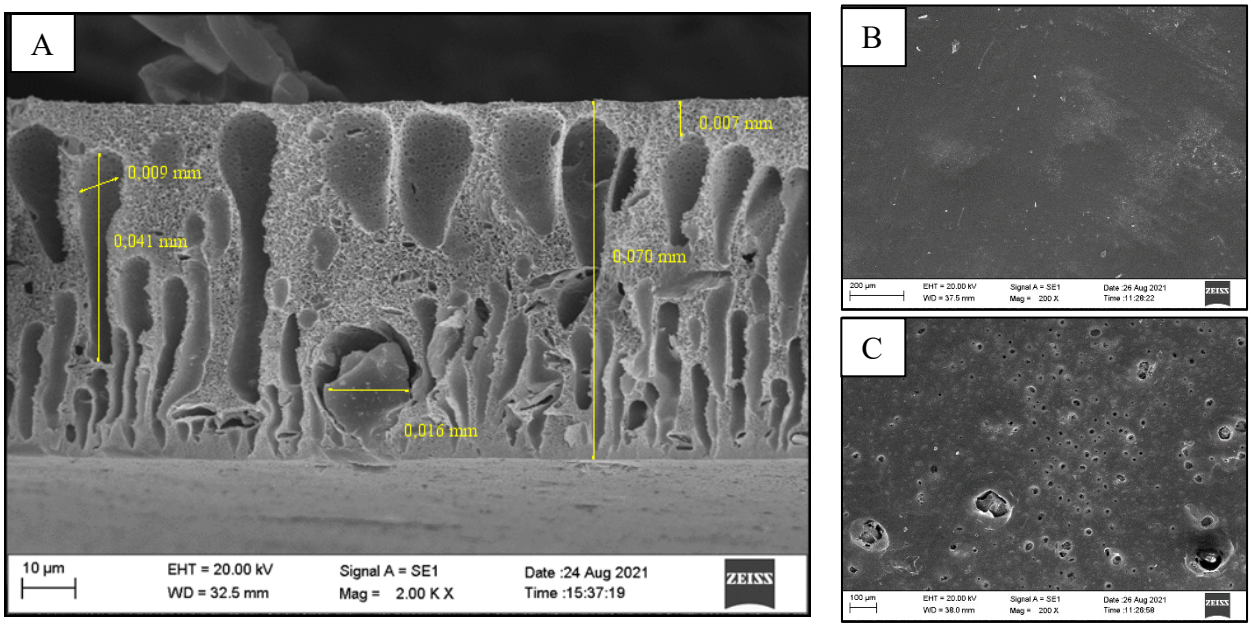


Figura 4-13 - Morfologia da membrana de polissulfona aniônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

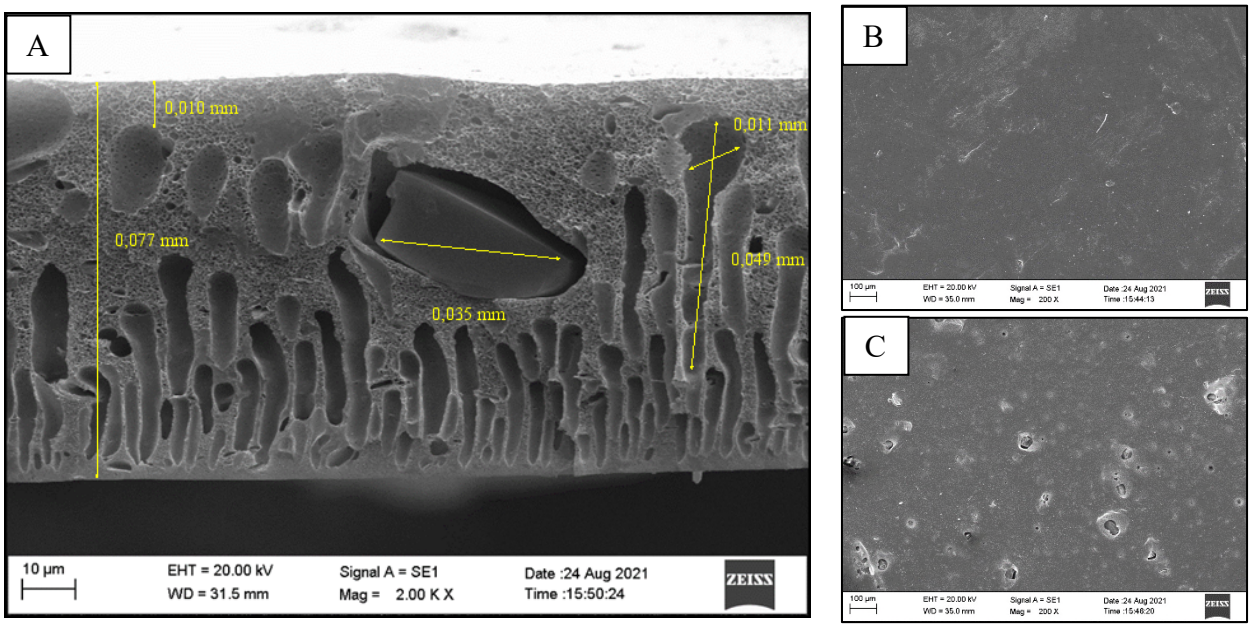


Figura 4-14 - Morfologia da membrana de polissulfona catiônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

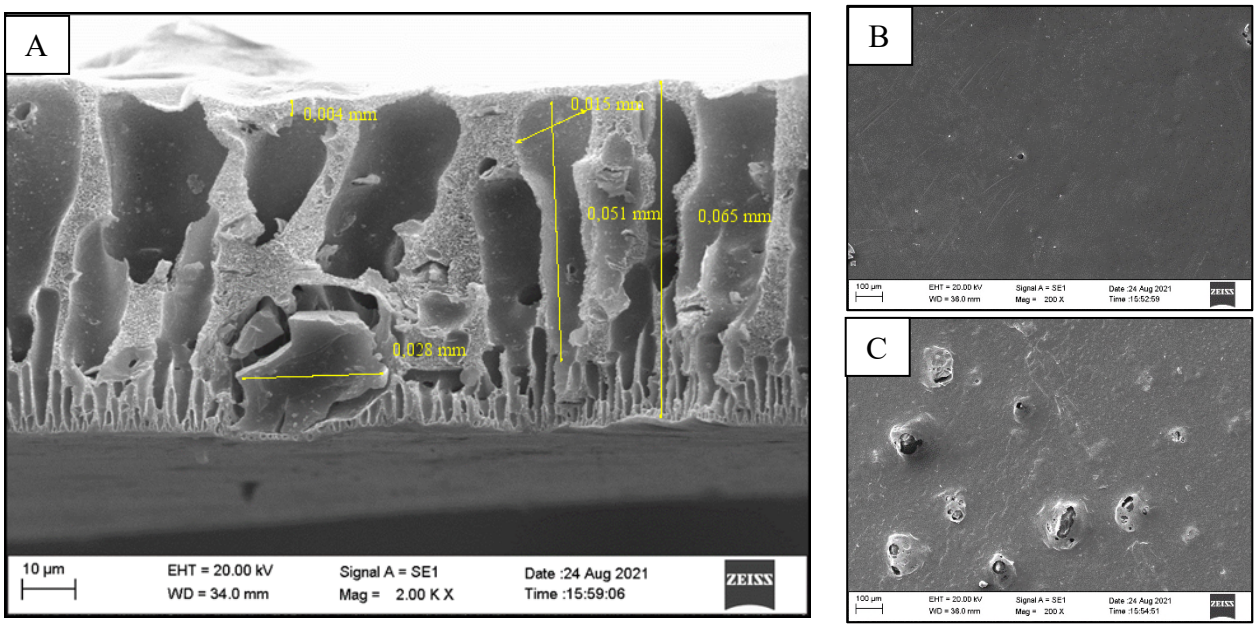


Figura 4-15 - Morfologia da membrana de polietersulfona aniônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

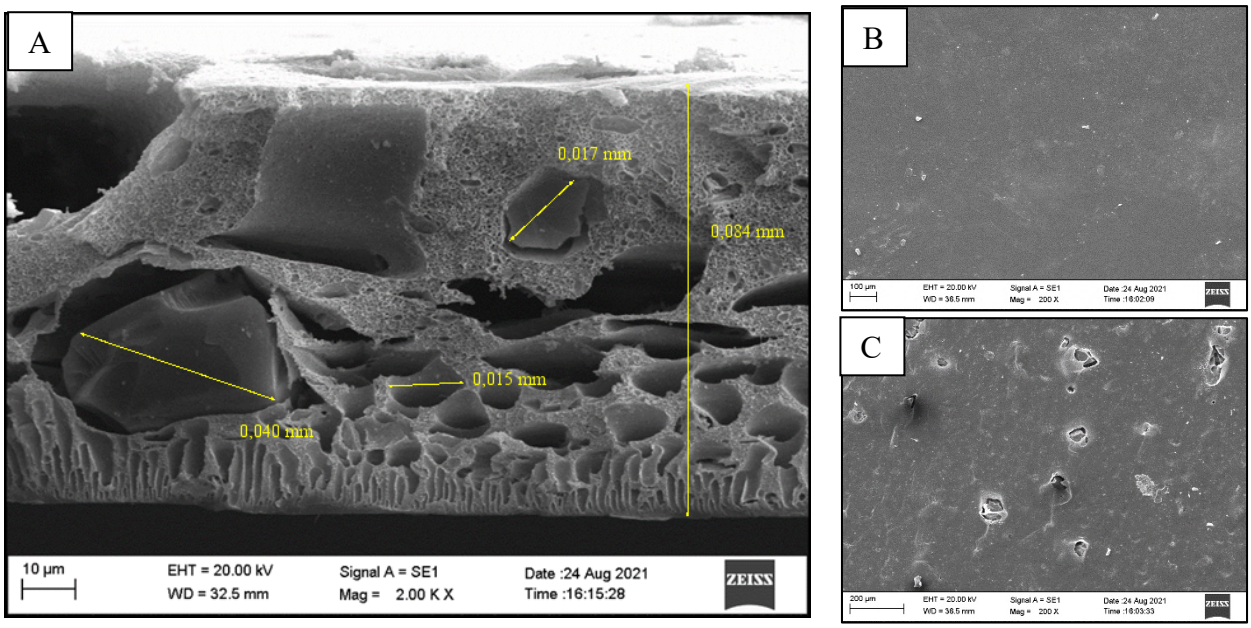


Figura 4-16 - Morfologia da membrana de polietersulfona catiônica com adição de 5% de óxido de grafeno a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

A morfologia das resinas aniônicas e catiônicas e o do óxido de grafeno estão apresentados nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, respectivamente. As aproximações dessas figuras foram realizadas em 2.000x (A) para visualizar a resina na mesma imagem que as seções transversais das membranas, em 200x (B) para melhor visualizar as distribuições das partículas na superfície e em 500x (C) para observar na mesma ampliação das imagens das

superfícies das membranas. A resina aniônica Duolite AP143/1083, apresenta de acordo com o manual do fabricante 100% das partículas menores que 450 µm, sendo 85% delas menores que 150 µm e 50% menor que 75 µm (ADELLI et al., 2017). Na morfologia da Figura 4.17-B é possível notar que as partículas apresentam certa disformidade nos tamanhos, assim como as sugeridas pelo fabricante. Na Figura 4.15-C nota-se propriedades semelhantes as da superfície inferior das membranas, porém em maior concentração. De acordo com o manual do fabricante, a resina catiônica Amberlit IRP 69, apresenta distribuição das partículas de 75 a 90% maior que 75 µm e no máximo 1% maior que 150 µm, o que proporciona uma distribuição mais uniforme, que é observável na Fig. 4.18-B (ADELLI et al., 2017).

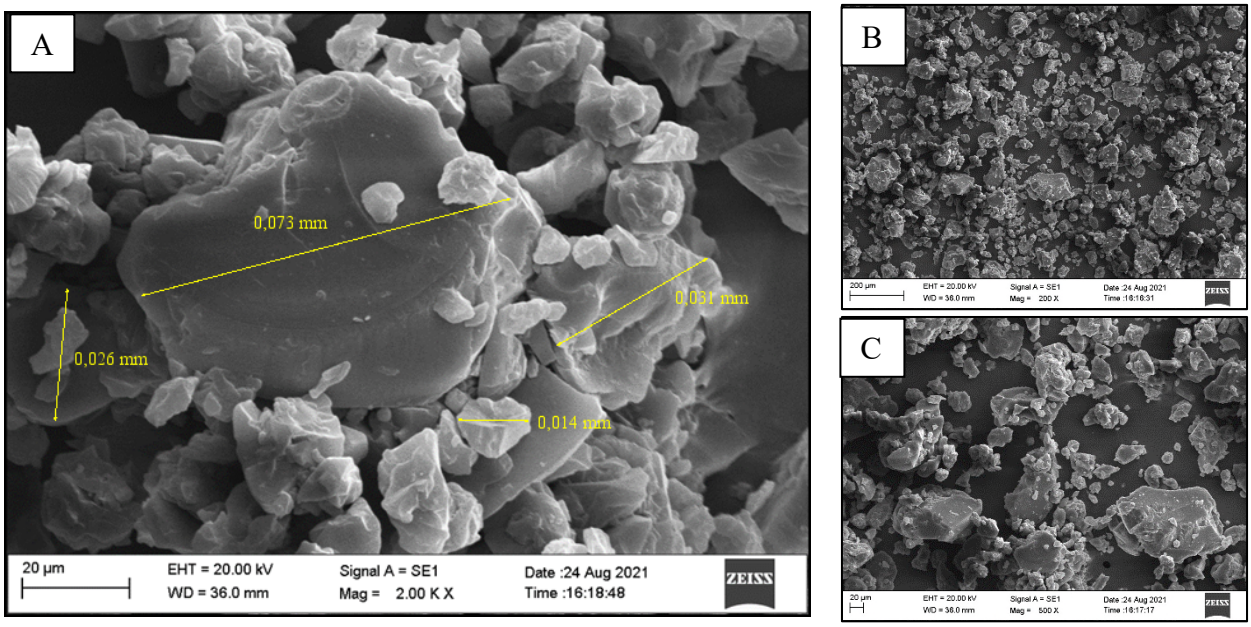


Figura 4-17 – Distribuição morfológica da resina aniônica com aproximações de a) 2000 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes. Fonte: Autora (2021).

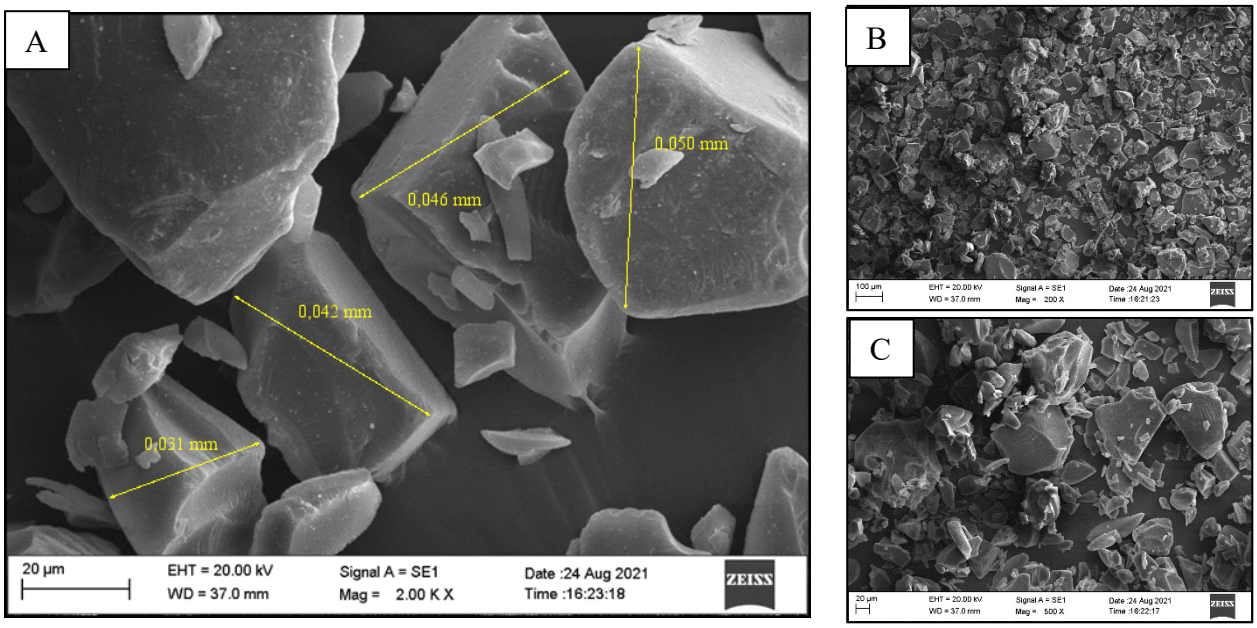


Figura 4-18 – Distribuição morfológica da resina catiônica com aproximações de a) 2000 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes. Fonte: Autora (2021).

A Figura 4.19-A apresenta a seção transversal da folha de óxido de grafeno seca, foi possível essa análise, devido a capacidade de formação de filmes característicos do óxido de grafeno. As superfícies superior e inferior da formação do filme do óxido de grafeno apresenta estrutura uniforme e peculiar, sendo um pouco mais rugosa, o que caracteriza a maior proeminência visualizada nas superfícies inferiores das membranas com adição de óxido de grafeno, aumentando a rugosidade de acordo com o aumento dessa substância.

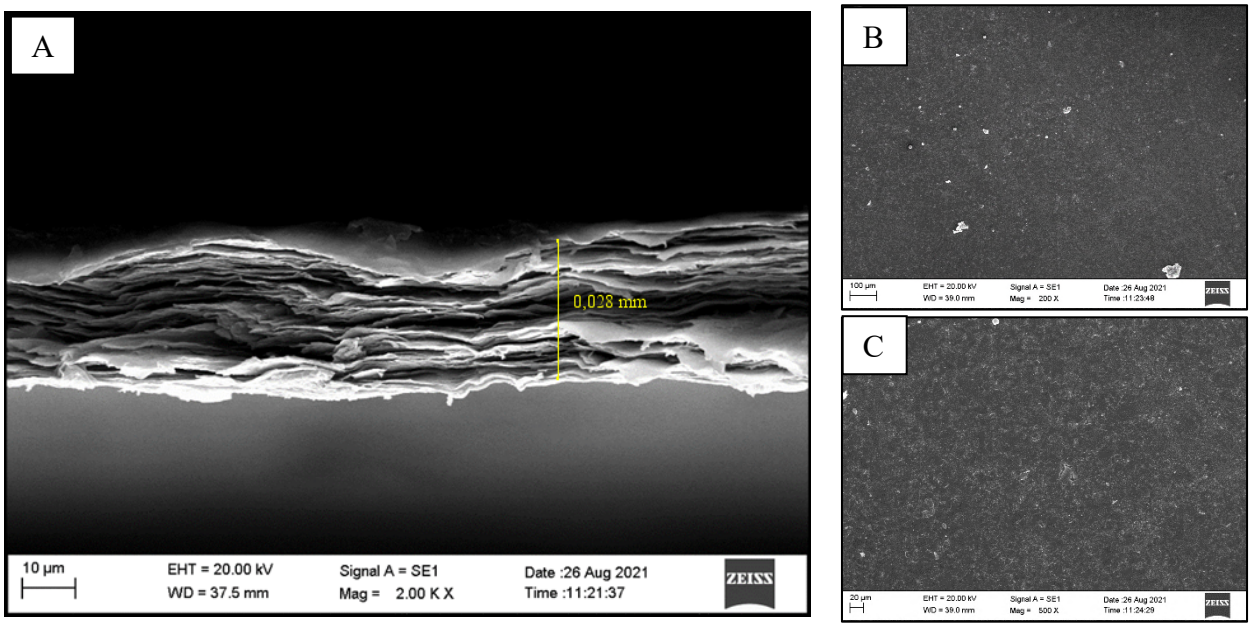
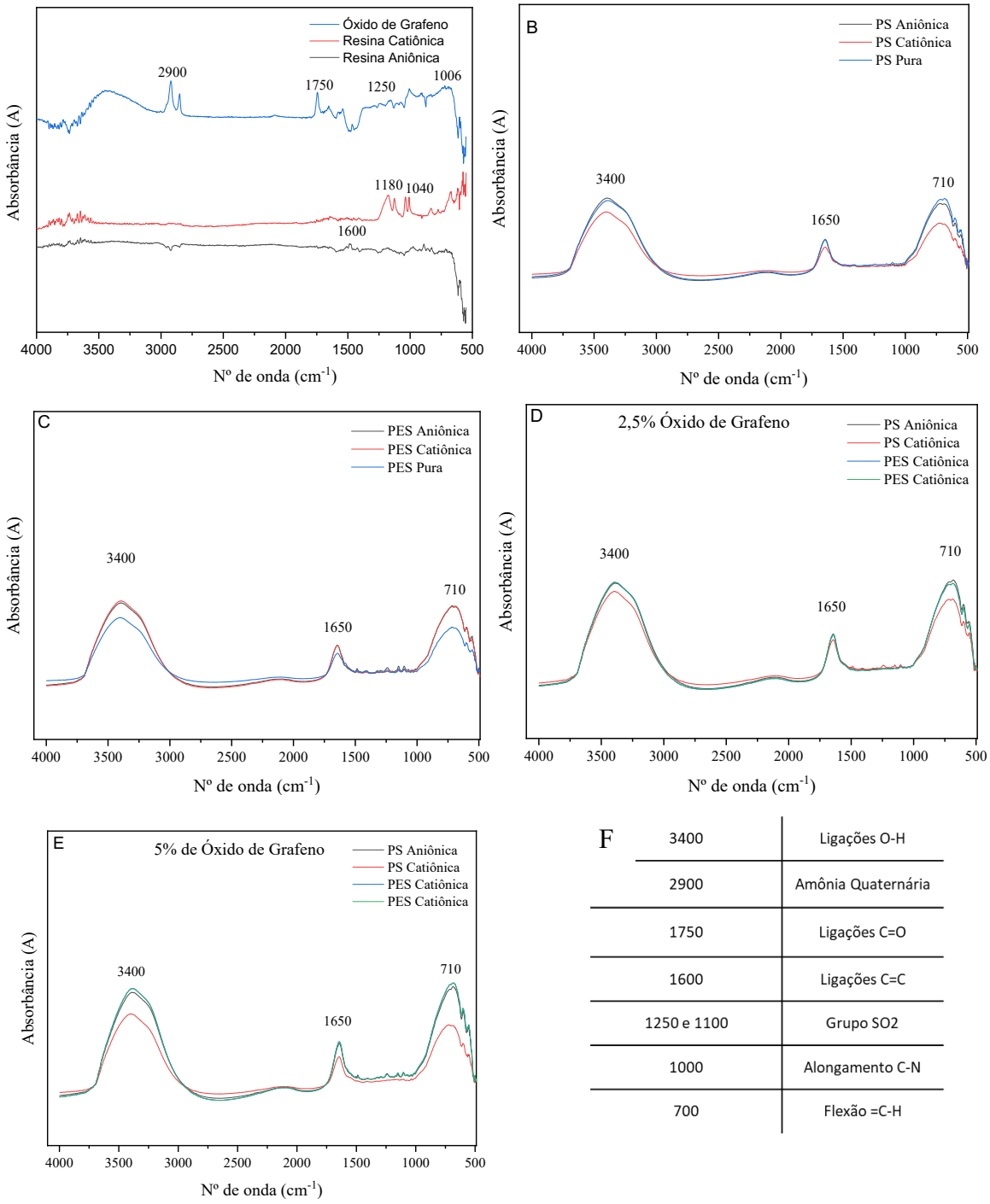


Figura 4-19 – Morfologia do óxido de grafeno na a) seção transversal, b) superfície superior e c) superfície inferior. Fonte: Autora (2021).

4.1.5 Espectroscopia do Infravermelho

A Figura 4.20-A apresenta o resultado do espectro na região do infravermelho da resina aniônica, da resina catiônica e do óxido de grafeno. Nelas é possível notar as principais bandas de absorção. As resinas exibem vibrações de curvatura, características de amônio quaternário, a aniônica apresenta leves picos em torno de 2900 cm^{-1} correspondentes às vibrações de alongamento CH, CH_2 e CH_3 e duas bandas em torno de 1600 cm^{-1} correspondentes ao anel aromático (ADELLI et al., 2017). Já a catiônica, apresenta alongamento assimétrico e simétrico do grupo SO_2 são geralmente atribuídos em 1200 e 1050 cm^{-1}, respectivamente e alongamento C-N em 1000 cm^{-1} (AMAN; MESHALI; ABDELGHANI, 2014; SIVANESWARIS et al., 2016).

No óxido de grafeno, foram identificados uma região de leve estiramento axial característicos das vibrações O-H entre 3600 e 3200 cm^{-1}; uma região de estiramento C-H alifáticos (CH_3 e/ou CH_2) em torno de 2950 cm^{-1} e ; vibrações de C=O estendendo-se dos grupos carbonila e carboxílico e/ou vibrações de alongamento C=N em 1750 cm^{-1}; ligações sp^2 C=C não oxidadas na rede de carbono a 1600 cm^{-1}; deformação angular C=O em 1450 cm^{-1}; deformação angular de C-H em 1381 cm^{-1}; as vibrações de alongamento do C-OH de grupos hidroxila em 1250 cm^{-1}, vibrações de alongamento de C-O e/ou vibrações de domínios de grafite não oxidado em 1010 cm^{-1} (MONDAL; CHAKRABORTY, 2020; RODRIGUES et al., 2017; SILVA et al., 2020).



F

3400	Ligações O-H
2900	Amônia Quaternária
1750	Ligações C=O
1600	Ligações C=C
1250 e 1100	Grupo SO2
1000	Alongamento C-N
700	Flexão =C-H

Figura 4-20 Espectroscopia do Infravermelho: A) das resinas aniônicas e catiônicas e do óxido de grafeno; B) das membranas de polissulfona pura (PS), polissulfona aniônica (PSA) e polissulfona catiônica (PSC); C) das membranas de polietersulfona pura (PES), polietersulfona aniônica (PESA) e polietersulfona catiônica (PESC); D) das membranas com adição de 2,5% de óxido de grafeno, nas membranas de: polissulfona aniônica (PSAOG2,5); polissulfona catiônica (PSCOG2,5); polietersulfona aniônica (PESAOG2,5) e polietersulfona catiônica (PESCOG2,5); E) das membranas com adição de 5,0% de óxido de grafeno, nas membranas de: polissulfona aniônica (PSAOG5,0); polissulfona catiônica (PSCOG5,0); polietersulfona aniônica (PESAOG5,0) e polietersulfona catiônica (PESCOG5,0); F) quadro contendo as principais ligações e o nº de onda correspondente. Fonte: Autora (2021).

A Figura 4.20-B mostra a espectroscopia do infravermelho das membranas de PS, PSA e PSC. As membranas de polissulfona puras apresentam bandas de estiramento axial em torno de 3400 $cm^{-1,}$ correspondentes a ligação O-H, característicos da presença de água nas membranas. Em 1650 cm^{-1}, um pico correspondente ao alongamento C=C e picos de absorção por volta de 700 cm^{-1} característicos de vibrações de flexão =C–H (BAGHODRAT; MEHRI; ROWSHANZAMIR, 2020; FARROKHARA; DOROSTI, 2020; ZUO et al., 2017).

A Figura 4.20-C mostra o espectro na região do infravermelho da membrana de polietersulfona, com adição de resina aniônica, resina catiônica e óxido de grafeno. Assim como a membrana de polissulfona, na de polietersulfona é possível notar a presença de água, através da ligação O-H na região de estiramento axial em torno de 3400 cm^{-1}; picos de vibrações de alongamento do benzeno são notáveis em torno de 1500 cm^{-1}; pico em 1250 cm^{-1} correspondente à ligação éter entre grupos fenil e picos em 1130 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} correspondem ao grupo sulfona na estrutura da base polietersulfona. Notável ainda, fortes picos de absorção por volta de 700 cm^{-1} característicos de vibrações de flexão =C–H (ATHIRA; MOHANTY; NAYAK, 2020; BELFER et al., 2000).

A espectroscopia do infravermelho das membranas com adição de 2,5% e 5,0% de óxido de grafeno é apresentada nas Figuras 4.20-D e 4.20-E, respectivamente. Quando comparadas, as membranas produzidas no NUCBIO/UFU, remetem ao comportamento da espectroscopia do infravermelho do material puro. Os picos são correspondentes às estruturas de cada material. No comprimento de onda por volta de 1700 e 1600 cm^{-1}, é possível notar o pico característico e acentuado do grafeno nas membranas, principalmente em relação as membranas com maior concentração de óxido de grafeno. Ao analisar o comportamento do espectro do infravermelho das membranas de polissulfona e polietersulfona e suas variações com adição das resinas e do óxido de grafeno, é possível notar que não houve interações químicas entre elas.

4.1.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a presença do óxido de grafeno nas membranas através da verificação do conteúdo das ligações de carbono nas hibridizações de sp^2 e sp^3. A Figura 4.25 mostra a espectroscopia Raman, com média normalizada, das membranas de polissulfona (PS) e polietersulfona (PES) nas suas variações, sendo a Fig. 25-

A as variações das membranas de polissulfona aniônica, B- as membranas de polissulfona catiônica, C- as membranas de polietersulfona aniônica e D- as membranas de polietersulfona catiônica. Em todas as espectroscopias, é possível observar os picos em torno de 1330, 1600 e 3070. Esses picos são característicos do óxido de grafeno sintetizado após esfoliação química do grafite, através do método de Hummers modificado (KANG et al., 2018).

A banda D em 1330 cm^{-1} está relacionada a defeitos na rede angular de átomos de carbono hibridizados com sp^2 e à presença de átomos de carbono hibridizados com sp^3, indicando a formação de contornos de grão, heteroátomos introduzidos nos planos de grafeno e outros defeitos na produção do óxido de grafeno. A banda D está associada principalmente a modificações de grafite devido à etapa de oxidação e a razão de intensidade da banda D para G, ID/IG, indica a desordem relativa na estrutura das folhas de óxido de grafeno e reflete indiretamente a oxidação grau. Sendo a relação ID/IG igual a 0,90, o que significa que o número de ligações de carbono hibridizadas com sp^2 é maior que o de ligações de carbono com hibridização com sp^3 e, portanto, o material apresenta poucos defeitos e uma rede gráfica adequada. A última banda em 3070 cm^{-1}, sendo banda 2D, está relacionada aos nanomateriais de carbono (SILVA et al., 2020; ALKHOUZAAM & QIBLAWEY, 2021).

Os espectros da polissulfona e da polietersulfona se dão, principalmente nos picos situados, aproximadamente em 790 cm^{-1}, devido à ligação assimétrica C – S – C; 1140 cm^{-1} pelas vibrações assimétricas de C – O – C; 1580 cm^{-1} correspondente às vibrações de cadeia de anel aromático e 3065 cm^{-1}, correlacionado às vibrações C – H (IONITA, et al. 2015).

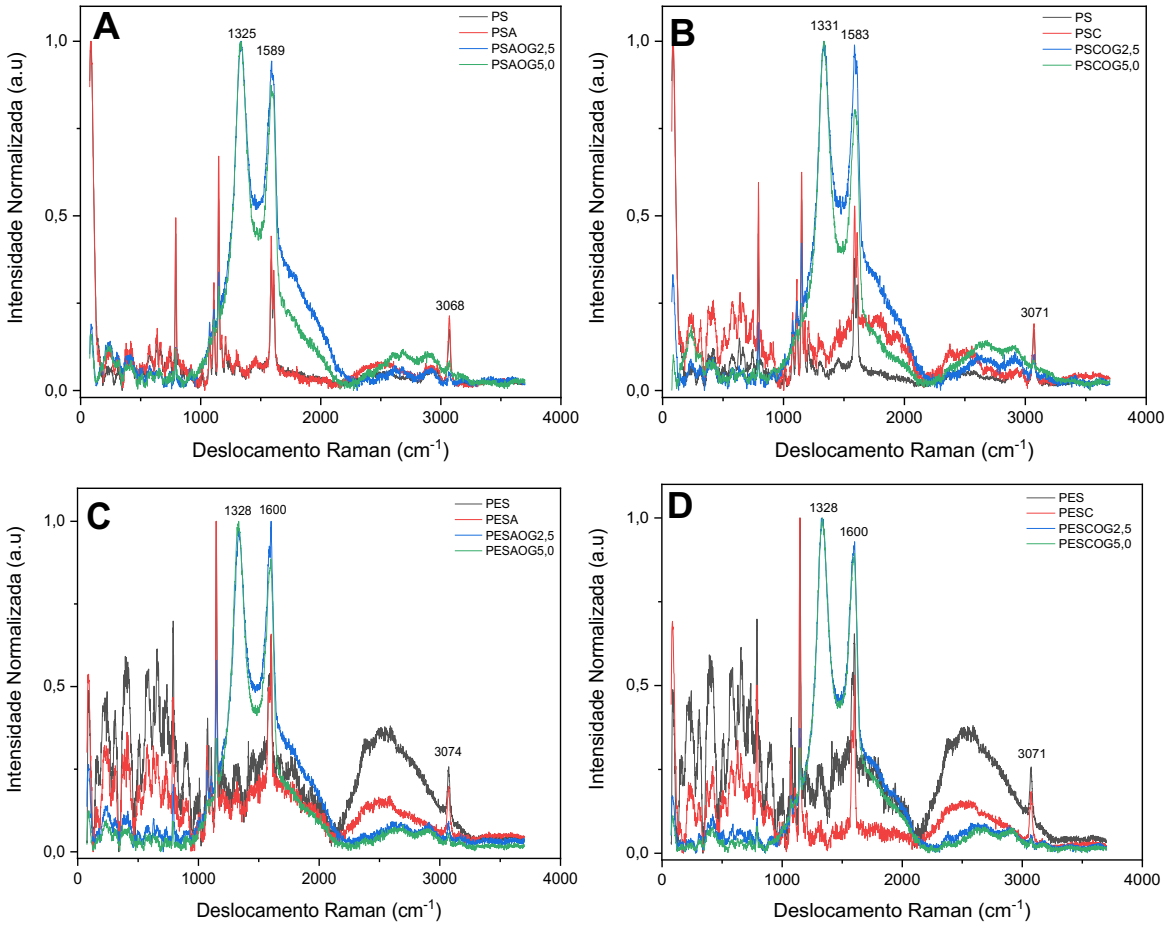


Figura 4-21 Espectroscopia Raman das membranas de polissulfona (PS): A) aniônica; B) catiônica e das membranas de polietersulfona (PES): C) aniônica e D) catiônica. Fonte: Autora (2021).

4.1.7 Microscopia de força atômica

As principais vantagens do uso da microscopia de força atômica (AFM), quando comparada a outros tipos de microscópios se dão por: maior resolução, imagens tridimensionais, admite a quantificação direta da rugosidade da amostra e a medida de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos e análise por fractal. Sendo útil para caracterização e produção de novos materiais (Alves, 2018). Sendo assim, o AFM foi utilizado para investigar os efeitos da incorporação das resinas e do óxido de grafeno na rugosidade das membranas. As imagens obtidas em uma área de varredura de 10 x 10 µm são mostradas nas Figuras 4.26 (membranas de polissulfona) e 4.27 (membranas de polietersulfona). Todas as membranas foram analisadas na parte rugosa, ou seja, a parte que durante a inversão de fases estava em contato direto com a superfície de vidro.

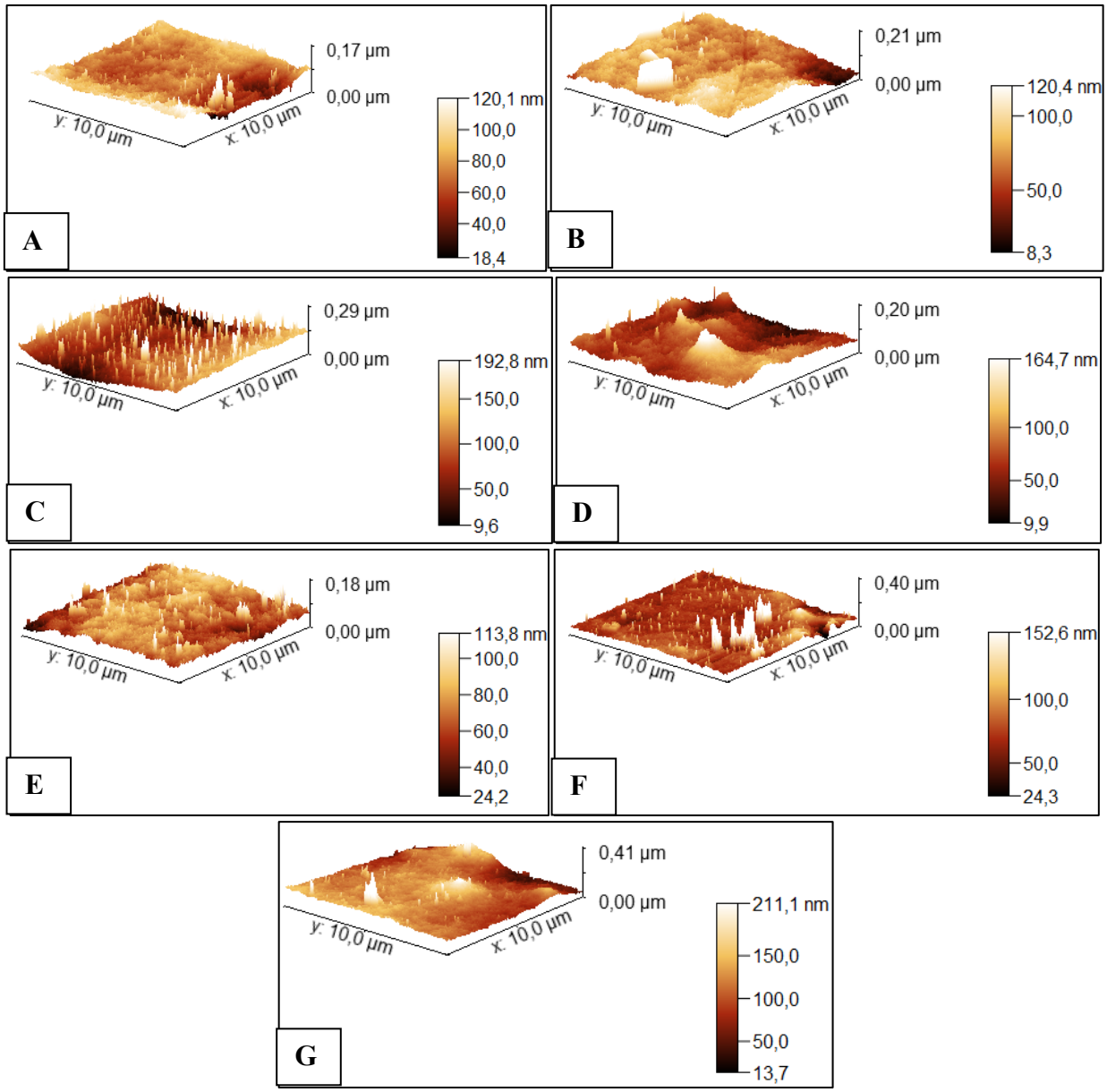


Figura 4-22 – Microscopia de força atômica das membranas de polissulfona: A) PS; B) PSA; C) PSAOG2,5; D) PSAOG5,0; E) PSC; F) PSCOG2,5; G) PSCOG5,0. Fonte: Autora (2021).

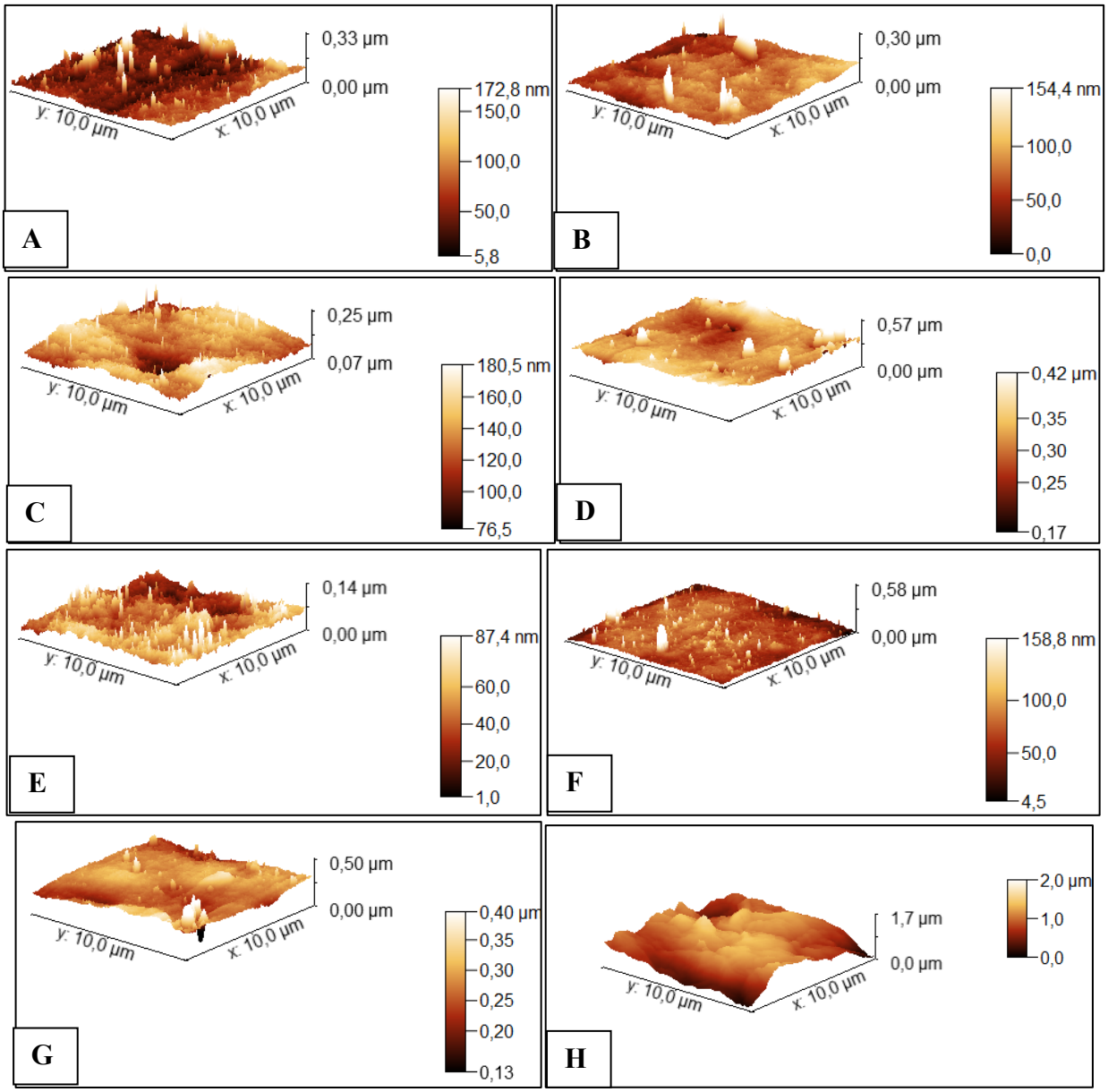


Figura 4-23 – Microscopia de força atômica das membranas de polietersulfona: A) PES; B) PESA; C) PESAOG2,5; D) PESAOG5,0; E) PESC; F) PESCOG2,5; G) PESCOG5,0; H) OG seco. Fonte: Autora (2021).

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros de rugosidade média (rugosidade média (Ra), raíz quadrada média dos dados Z (Rq) e a diferença entre os picos mais altos e os vales mais baixos (Rz)) das superfícies das membranas avaliadas. A membrana de polissulfona pura apresentou rugosidade média de 11,7 nm e a de polietersulfona pura de 13,0 nm, esses valores são próximos aos obtidos por Kang et al. (2018) e Alkhouzaam & Qiblawey (2021). Com o aumento da incorporação de óxido de grafeno, é possível notar ainda o aumento dos parâmetros de rugosidade, tendo maior efeito sobre as membranas de polietersulfona. Isso pode ser atribuído ao aumento da quantidade de poros na superfície das membranas, o que

pode ser observado nas Figuras 4.26 e 4.27, que apresentam superfícies mais planas e lisas quando se tem menor incorporação de poros, das resinas e do óxido de grafeno. Esse aumento pode ser notado devido aos valores de rugosidade média apresentados no Óxido de Grafeno seco em estufa, sendo analisada a parte em contato com o vidro. É passível de observação que a incorporação do OG na solução das membranas foi realizada de forma homogênea em solução com o solvente da própria membrana. Porém, sua capacidade de formar folhas sobrepostas pode inferir diretamente também na membrana final, alterando dessa forma, suas características de rugosidade, vistas nas análises de microscopia de força atômica.

O aumento da rugosidade na superfície de uma membrana pode aumentar a área de sua superfície, resultando em maior contato podendo torná-la mais seletiva permeável (Kang et al. 2018). Por outro lado, membranas com superfícies rugosas tendem a incrustações nos vales superficiais (Alkhouzaam & Qiblawey, 2021).

Tabela 4-2 – Parâmetros de rugosidade (rugosidade média (Ra); raíz quadrada média dos dados (Rq) e diferença média entre os picos mais altos e os valores mais baixos das superfícies das membranas (Rz)). Fonte: Autora (2021)

	Ra	Rq	Rz
PS	11,320 ± 5,01	14,950 ± 6,933	38,510 ± 10,030
PSA	11,210 ± 6,384	16,020 ± 7,344	41,950 ± 15,434
PSAOG2,5	13,500 ± 3,439	19,570 ± 5,354	63,700 ± 18,210
PSAOG5,0	16,180 ± 6,397	22,070 ± 9,991	49,970 ± 15,420
PSC	7,466 ± 1,637	10,240 ± 3,710	35,960 ± 9,095
PSCOG2,5	10,240 ± 6,176	19,130 ± 7,580	53,140 ± 14,780
PSCOG5,0	17,610 ± 7,451	25,450 ± 9,613	59,650 ± 12,030
PES	13,000 ± 6,129	22,550 ± 14,090	59,060 ± 16,130
PESA	10,940 ± 3,608	18,130 ± 9,059	47,81 ± 21,290
PESAOG2,5	12,770 ± 3,991	16,170 ± 4,569	42,180 ± 10,170
PESAOG5,0	26,460 ± 9,093	38,820 ± 15,480	97,750 ± 19,090
PESC	9,419 ± 2,299	12,240 ± 2,450	34,100 ± 6,834
PESCOG2,5	13,350 ± 3,472	30,170 ± 12,190	68,120 ± 18,190
PESCOG5,0	26,410 ± 4,905	34,030 ± 7,007	89,330 ± 22,310
OG	197,423 ± 38,452	256,223 ± 41,143	0,565 ± 0,099

4.2 **Diálise**

As membranas de polissulfona produzidas, foram utilizadas no processo de diálise para avaliar a permeabilidade de prótons nas membranas com diferentes concentrações de resina. Inicialmente, avaliou-se o uso da incorporação de resinas em 5% (m/m). A escolha da polissulfona como matriz polimérica, está intimamente ligada à maior capacidade de troca iônica e permeabilidade do que as membranas de outras matrizes poliméricas avaliadas, como o fluoreto de polivinilideno (PVDF) e acetato de celulose.

4.2.1 Experimento 1: PS + Resina Catiônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M

O gráfico ilustrado na Figura 4.28 apresenta o comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo nos experimentos em que foram utilizadas ambas as soluções de NaCl e HCl com concentrações de 0,1M. A membrana catiônica produzida neste trabalho apresentou, alto fluxo de prótons, uma vez que, já que nas primeiras 8 horas o pH pareceu estar próximo ao valor de equilíbrio. O grupo sulfônico presente nas resinas catiônicas funciona como agente carreador de prótons, permitindo a permeação de prótons nas membranas catiônicas (SILVA, 2011). Pode-se dessa forma, observar que houve um aumento de fluxo de H^+ de uma solução para outra, o que justifica a diminuição do pH da solução salina.

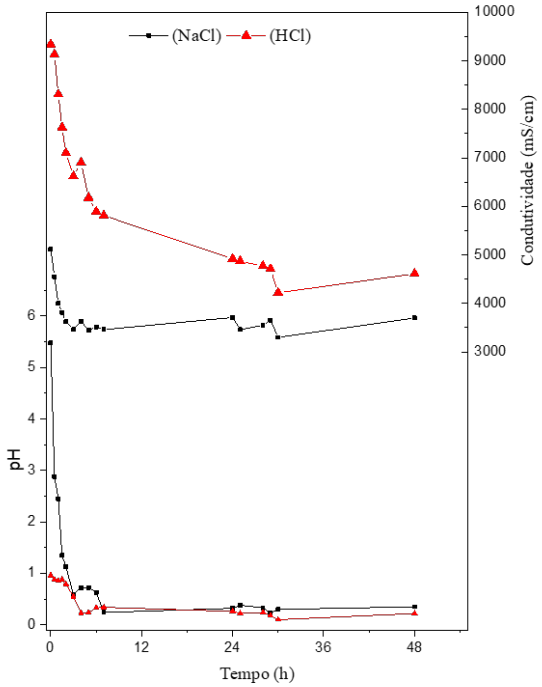


Figura 4-24 – Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina catiônica em solução NaCl/HCl 0,1 M. Fonte: Autora (2021).

Ao longo das 8 primeiras horas, a condutividade aparentou decaimento mais íngreme, assim como o pH, depois das 8 primeiras horas, a condutividade do NaCl não apresentou variações significativas, enquanto a solução ácida continuou apresentando leve declínio. A diminuição da condutividade induz retenção de carga negativa pela membrana catiônica, permitindo a permeação dos íons positivos. Como a solução de HCl possui maior carga negativa de Cl^-, foi a que em termos percentuais apresentou maior carga retida pela membrana, perdendo quase 45% da sua capacidade condutiva, enquanto o NaCl, apresentou queda de quase 28%. Esse comportamento era o esperado, segundo Silva, 2011, em que apresenta redução da condutividade e do pH superiores a 20% em utilização de membrana de poli (éter imida) sulfonada.

A caracterização da membrana de polissulfona com 5% de incorporação de resina catiônica, mostrou que a membrana apresenta características permeáveis por possuir capacidade porosa, desta forma, a porosidade pode ter contribuído na velocidade do fluxo, uma vez que permitiu o transporte de íons (SILVA, 2011).

4.2.2 Experimento 2: PS + Resina Aniônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M

A membrana de troca aniônica com incorporação de 5% (m/m) de resina, apresentou queda abrupta do pH (Figura 4.29) da solução de NaCl nas primeiras horas, assim como no experimento anterior. Já na solução ácida, ocorreu um leve aumento do pH, diferentemente do Experimento 1. Sendo a subida um pouco mais elevada após as 8 horas iniciais. A condutividade, até o período de 30 horas, apresentou comportamento semelhante ao da resina catiônica sob mesmas condições. A membrana aniônica retém os íons positivos, o que acarreta na redução da condutividade das soluções, permeando somente os íons negativos. Com a retenção de íons H^+, por parte das membranas, a solução ácida apresentou o aumento esperado do pH.

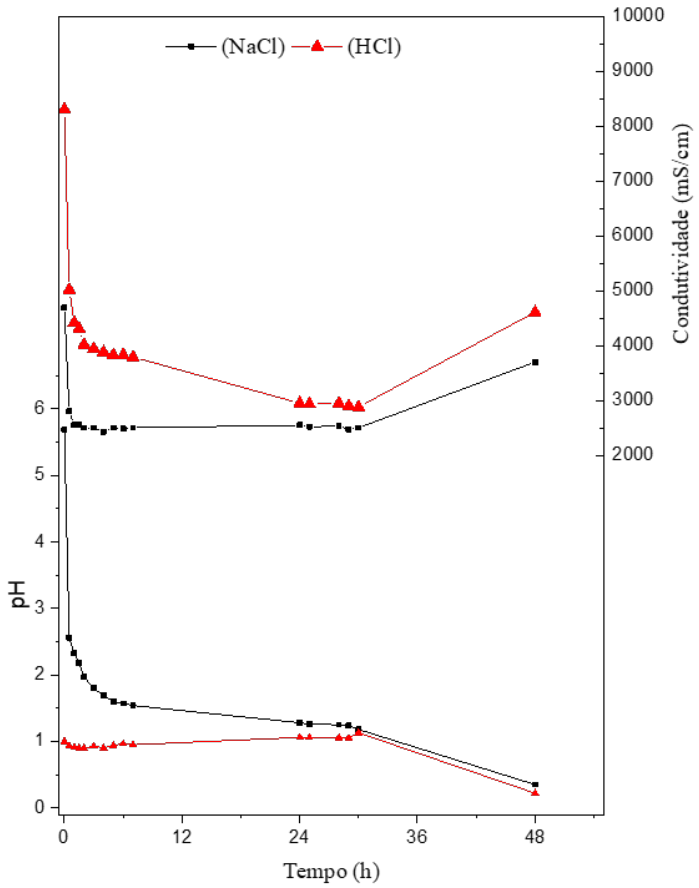


Figura 4-25 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina aniônica em solução NaCl/HCl 0,1 M. Fonte: Autora (2021).

Após o período de 30 horas, foi observado, tanto no pH, quanto na condutividade, comportamento contrário ao ocorrido no intervalo anterior. O comportamento foi inversamente proporcional, ou seja, a condutividade aumentou, enquanto o pH diminuiu. Esse comportamento pode estar condicionado ao comportamento regenerante das soluções aplicadas, em que pode ter liberado os sítios ativos das resinas aninôicas, liberando os íons H^+ e Cl^+ após determinado período. O que estima que esses sítios tenham sido ocupados, devido a alta concentração das soluções aplicadas.

4.2.3 Experimento 3: PS + Resina Catiônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M

As membranas produzidas neste experimento, continham 2,5% de resina catiônica, com aplicação da mesma proporção de solução de óxido de grafeno. É possível observar, na

Figura 4.30, uma queda abrupta nas primeiras 2 horas na condutividade das duas soluções e no pH do NaCl, mantendo-se parcialmente constante até as 8 horas iniciais. Quando comparada com o Experimento 1, é possível notar que a condutividade atingiu valores próximos ao experimento anterior já nas primeiras duas horas, enquanto o primeiro levou as 8 horas para alcançar o mesmo valor.

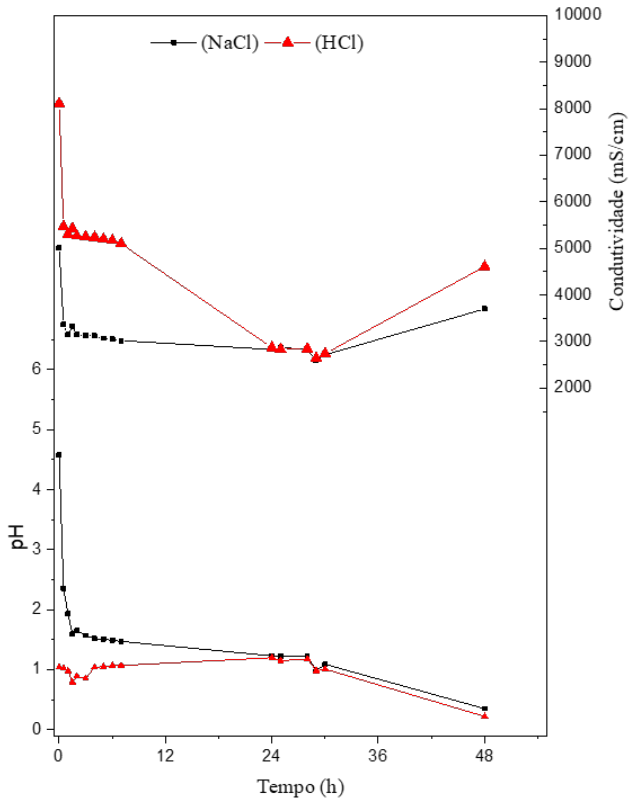


Figura 4-26 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina catiônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,1. Fonte: Autora (2021).

Das 8 primeiras horas, até as 24 horas, houve um decaimento ainda maior em relação a condutividade do HCl, entrando em equilíbrio parcial com a condutividade do NaCl que pouco se alterou no mesmo intervalo de tempo. Nota-se ainda, em comparação ao Experimento 1, que o valor atingido no mesmo intervalo de tempo foi 40% menor da condutividade do HCl e 24% menor na condutividade do NaCl. Esses valores demostram que com a adição de óxido de grafeno, ocorreu uma retenção maior de íons negativos por parte das membranas. Enquanto os íons positivos foram permeados da solução ácida de HCl, para a solução salina NaCl. Promovendo a diminuição do pH da solução ácida e aumento do

pH da solução ácida. Atribui-se tal capacidade, à capacidade de troca iônica do óxido de grafeno.

O período final do experimento, assim como no Experimento 2, apresentou comportamento inverso das horas iniciais, apresentando leve aumento da condutividade e ligeira redução do pH das duas soluções. O que pode atribuir à concentração elevada das soluções que atuaram como agente regenerante da própria resina, liberando os sítios ativos. Sobre a adição do óxido de grafeno, é possível notar que mesmo com a redução da incorporação das resinas, o comportamento das soluções denota maior retenção de íons negativos, o que pode potencializar a capacidade de troca iônica da resina com o uso de óxido de grafeno.

4.2.4 Experimento 4: PS + Resina Aniônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,1 M

Assim como no Experimento 3, a resina produzida teve redução de 50% na incorporação da resina aniônica e adição de quantidade igual do óxido de grafeno. A Figura 4.31 ilustra o comportamento da membrana produzida, em relação a condutividade e o pH ao longo do tempo. Nela, observa-se nas primeiras 8 horas decaimento de 66% do valor inicial da condutividade do HCl e leve redução até as 24 horas, enquanto o NaCl teve um decaimento abrupto já na primeira medida, de 40% e permanecendo em equilíbrio até as próximas 30 horas. O pH da solução salina apresentou queda nas primeiras 8 horas, enquanto o HCl mostrou ligeiro aumento durante as 30 horas.

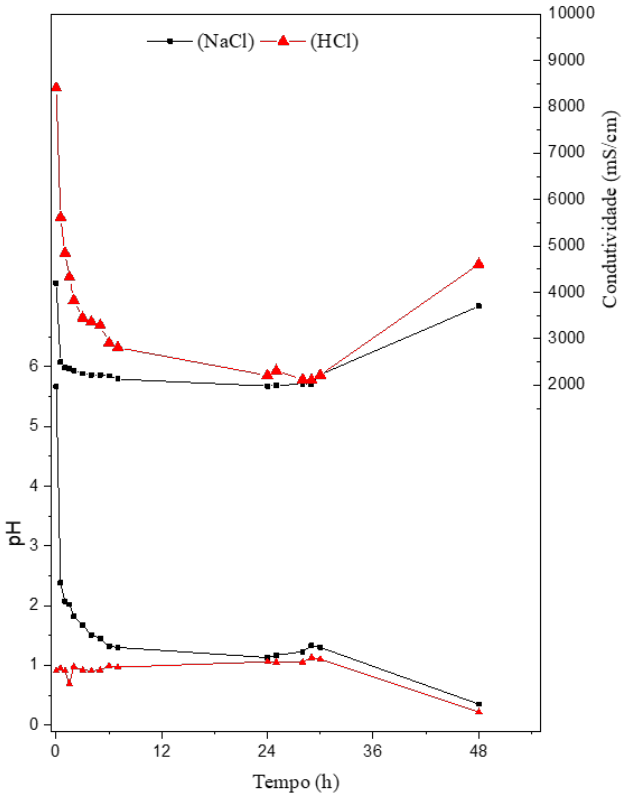


Figura 4-27 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, com membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina aniônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,1 M.

Assim como no Experimento 2, também ocorreu aumento da condutividade e redução do pH, esse comportamento pode estar atrelado à alta concentração molar das soluções que agem como regenerantes na resina. O uso do óxido de grafeno pouco inferiu diferença em relação ao comportamento das resinas aniônicas do Experimento 2, porém houve redução significativa da condutividade, que assim como no Experimento 3, apresentou valores mais baixos e menor concentração da resina, o que pode atribuir melhora significativa da retenção dos íons quando usado o óxido de grafeno até as 30 horas, quando entende-se que a solução passa a atuar como regenerante dos sítios ativos.

4.2.5 Experimento 5: PS + Resina Catiônica 5% - Solução NaCl 0,1M/HCl 0,01 M

O experimento de diálise foi utilizado para acompanhar a produção das membranas e analisar sua seletividade quanto aos íons. A fim de diagnosticar eventuais mudanças, no preparo, as soluções foram alteradas. Neste experimento, fez-se o uso da membrana com incorporação

de 5% da resina catiônica, utilizando solução de NaCl 0,1 M e redução da solução ácida para 0,01 M.

A condutividade inicial do HCl foi menor do que nos experimentos anteriores devido a redução da concentração. Na Figura 4.32, observa-se que a redução da solução ácida apresentou leve inclinação, entretanto a solução salina teve comportamento parecido aos experimentos anteriores, apresentando valores no tempo de 30 horas, parecido aos que não possuíam incorporação do oxido de grafeno. Assim como o comportamento do pH que exibiu queda nas primeiras 8 horas da solução NaCl. A solução de HCl mostrou leve inclinação no pH ao longo de 30 horas, assim como os experimentos anteriores. Após esse período de 30 horas, também houve aclive, de menor intensidade que os experimentos anteriores, da condutividade e declive, também menor, do pH. Essa redução após 30 horas pode indicar menor grau de regeneração das soluções utilizadas.

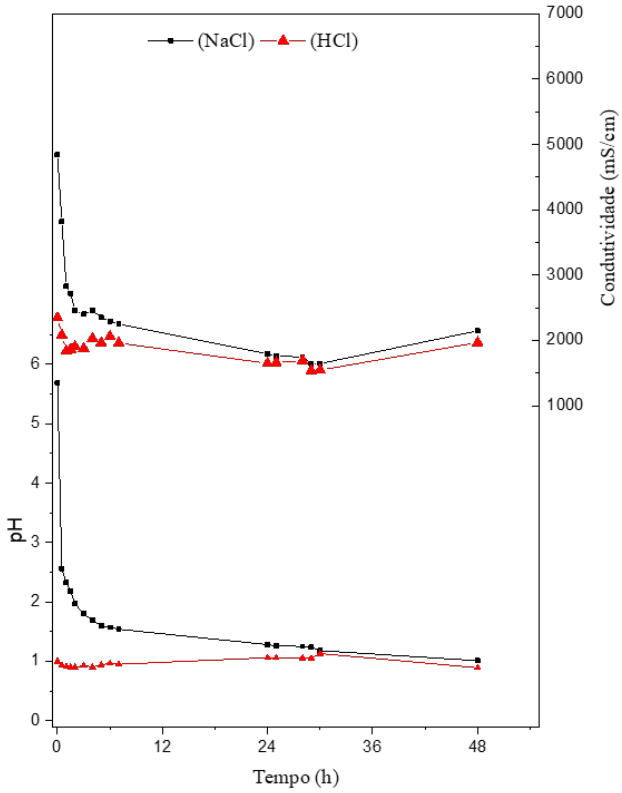


Figura 4-28 - pH *versus* condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina catiônica em solução NaCl 0,1M/HCl 0,01M.

4.2.6 Experimento 6: PS + Resina Aniônica 5% - Solução NaCl 0,1M/HCl 0,01 M

De maneira análoga à anterior, a resina aniônica foi analisada para a concentração da solução ácida menos concentrada. Entretanto, após redução inicial da condutividade da solução ácida, ocorreu um aumento, tornando-se inclusive maior que a solução salina após 24 horas, apesar de, inicialmente, ser menor. A solução salina apresentou comportamento típico, em relação aos experimentos anteriores, observado na Figura 4.33.

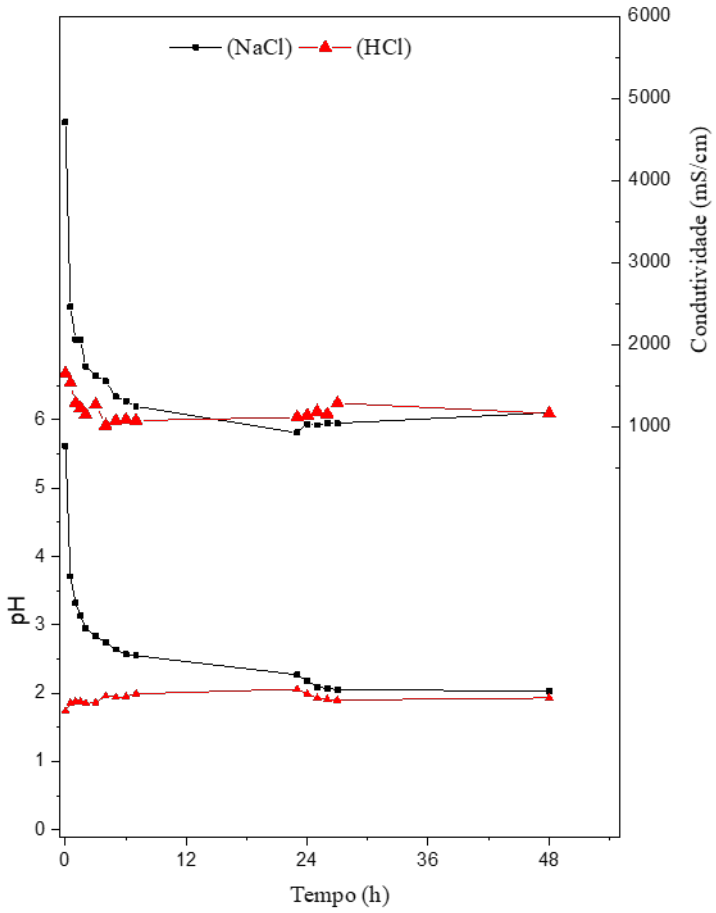


Figura 4-29 - pH *versus* da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina aniônica em solução NaCl 0,1M/HCl 0,01M.

A análise do comportamento do pH mostrou maior inclinação da ascensão dos valores da solução de HCl, chegando ao final do experimento bem próximo a 2,0. Não apresentando o característico de solução regenerante, uma vez que, as membranas aniônicas retêm os íons positivos e permite a permeação dos negativos. O que infere diretamente na maior elevação do pH dessa membrana do que na membrana catiônica sob mesmas condições. A retenção de íons negativos nesse experimento foi mais observada, de forma que com maior

concentração, os íons Cl^-, tendem a se locomover para a solução de HCl, que teve maior retenção dos íons H^+.

4.2.7 Experimento 7: PS + Resina Catiônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M

Com o objetivo de melhor visualizar a permeação dos íons, as duas soluções foram reduzidas, tendo o primeiro experimento a incorporação de 5% em massa na matriz polimérica. Como observado na Figura 4.34, o comportamento foi similar aos experimentos anteriores, com condutividade inicial reduzida em ambas as soluções, devido a redução de suas concentrações. A solução de HCl apresentou queda mais acentuada nas primeiras oito horas, e reduziu, entrando em equilíbrio com a solução salina após as 24 horas. Enquanto a solução NaCl, já na primeira hora, mostrou a queda bem inclinada, que posteriormente se manteve até o final do experimento.

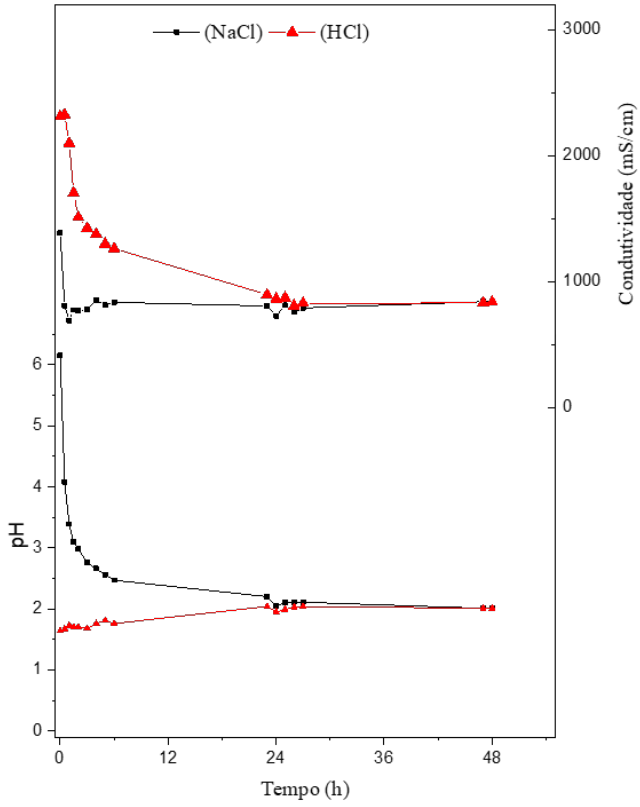


Figura 4-30 - pH *versus* condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina catiônica em solução NaCl/HCl 0,01M.

O pH da membrana catiônica nesse experimento foi o que obteve o valor, ao fim do experimento, com maior valor. De forma análoga, o comportamento do pH da solução HCl, apresentou queda acentuada, enquanto o da solução ácida se elevou, as soluções entraram em equilíbrio com 24 horas de operação. Com a redução das soluções, não ocorreram a acentuação da condutividade e declive do pH na fase final do experimento, o que caracteriza menor atividade de regeneração das resinas, ou não ocupação total dos sítios ativos, uma vez que a concentração de íons nas soluções era significativamente menor.

4.2.8 Experimento 8: PS + Resina Aniônica 5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M

Nos experimentos descritos anteriormente, foram observadas discretas diferenças de valores que as membranas aniônicas apresentaram na condutividade em relação aos das membranas catiônicas sob mesmas condições. O que foi observado também nesse experimento, em relação ao Experimento 7, o valor final, da condutividade e seu comportamento foi bem similar ao anterior, porém em menor número, tanto no valor final quanto ao longo das horas, passível de observação na Figura 4.35.

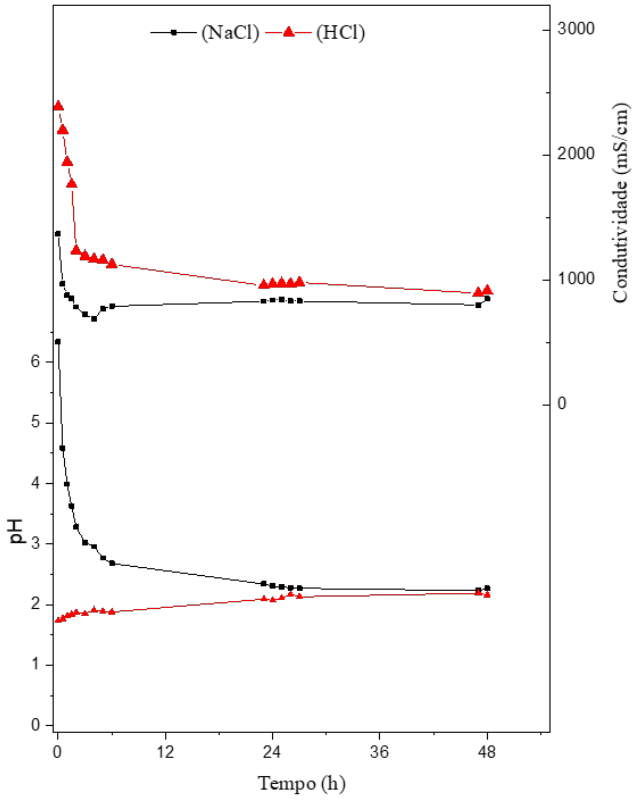


Figura 4-31 - pH *versus* condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 5% (m/m) de resina aniônica em solução NaCl/HCl 0,01M.

Assim como o pH, que apresenta um valor um pouco mais elevado que o das membranas catiônicas. Essa característica, pode ser atribuída à retenção dos íons negativos, que justificaria o pH um pouco mais elevado, por permitir maior disponibilidade dos íons H^+.

4.2.9 Experimento 9: PS + Resina Catiônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M

A utilização de óxido de grafeno também foi realizada sob condições de concentração menor das soluções utilizadas. A aplicação do óxido de grafeno apresentou também, sob estas condições, comportamento similar ao Experimento 7, apresentando, conforme Figura 4.36, decaimento de menor inclinação da condutividade nas primeiras 8 horas, obtendo ao final do experimento, maior retenção de íons que o seu par sem o óxido de grafeno. O pH também obteve concentrações similares ao do Experimentos 7, mas um pouco mais elevado com a adição do óxido de grafeno. Supõe-se então, que a retenção dos íons negativos foi intensificada com a adição do óxido de grafeno, uma vez que, houve a redução da concentração de resina de troca iônica.

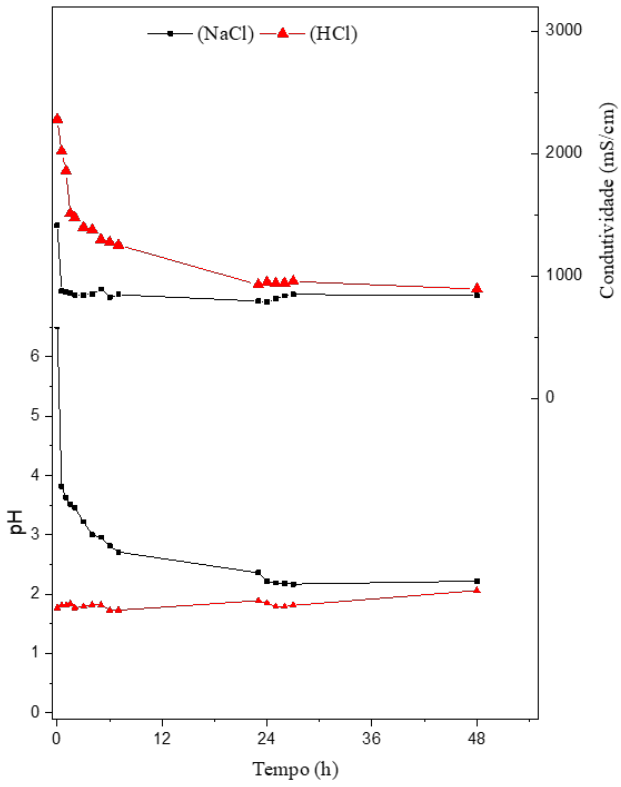


Figura 4-32 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina catiônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,01M.

4.2.10 Experimento 10: PS + Resina Aniônica 2,5% + Óxido de Grafeno 2,5% - Solução NaCl/HCl 0,01 M

A resina aniônica com adição de óxido de grafeno, sob condições reduzidas das concentrações utilizadas foi a que apresentou maior valor de pH da solução ácida, com valor de 2,19, inclusive quando comparada ao do Experimento 8, que fez uso do dobro da concentração de resina (pH de 2,16). Com comportamento muito similar ao da membrana do Experimento 9, a membrana catiônica também obteve valores mais baixos de condutividade que seu par, sem a adição do óxido de grafeno (Figura 4.37).

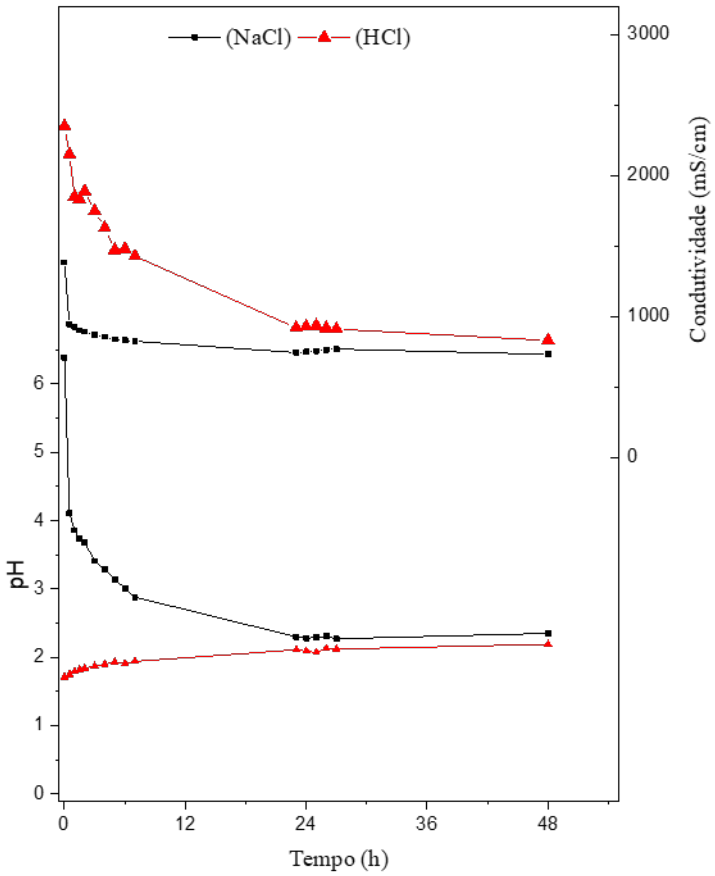


Figura 4-33 - Comportamento do pH e da condutividade ao longo do tempo no experimento de diálise, utilizando membrana de polissulfona com adição de 2,5% (m/m) de resina aniônica e 2,5% (m/m) de óxido de grafeno em solução NaCl/HCl 0,01M.

A utilização da mistura resina mais óxido de grafeno, mostrou-se promissora nos Experimentos 3, 4, 9 e 10, quando comparadas aos seus pares sem a adição nos Experimentos 1, 2, 7 e 8, respectivamente. Os valores da condutividade apresentados com redução da resina

de troca iônica se amostraram menores que com o dobro da capacidade, indicando potencial uso do óxido de grafeno como instrumento de intensificação da troca iônica.

4.3 **Eletrodiálise**

4.3.1 Determinação da corrente limite

A Figura 4.38 apresenta a relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I) para cada condição proposta para a solução de manganês. Foram determinas quatro correntes limites para célula de eletrodiálise, composta por pares de membranas catiônicas e aniônicas: 1) conjunto PSR formado por membranas de polissulfona aniônica (PSA) e catiônica (PSC) (Figura 4.38-A); 2) conjunto PSROG formado por membranas de polissulfona com adição de 2,5% de óxido de grafeno e resinas aniônica (PSAOG2,5) e catiônica (PSACOG2,5) (Figura 4.38-B); 3) conjunto PESR formado por membranas de polietersulfona aniônica (PESA) e catiônica (PESC) (Figura 4.38-C); 4) conjunto PESROG formado por membranas de polissulfona com adição de 2,5% de óxido de grafeno e resinas aniônica (PESAOG2,5) e catiônica (PESACOG2,5) (Figura 4.38-D). As condições que envolvem a membrana regenerada, utilizaram os respectivos valores de corrente limite.

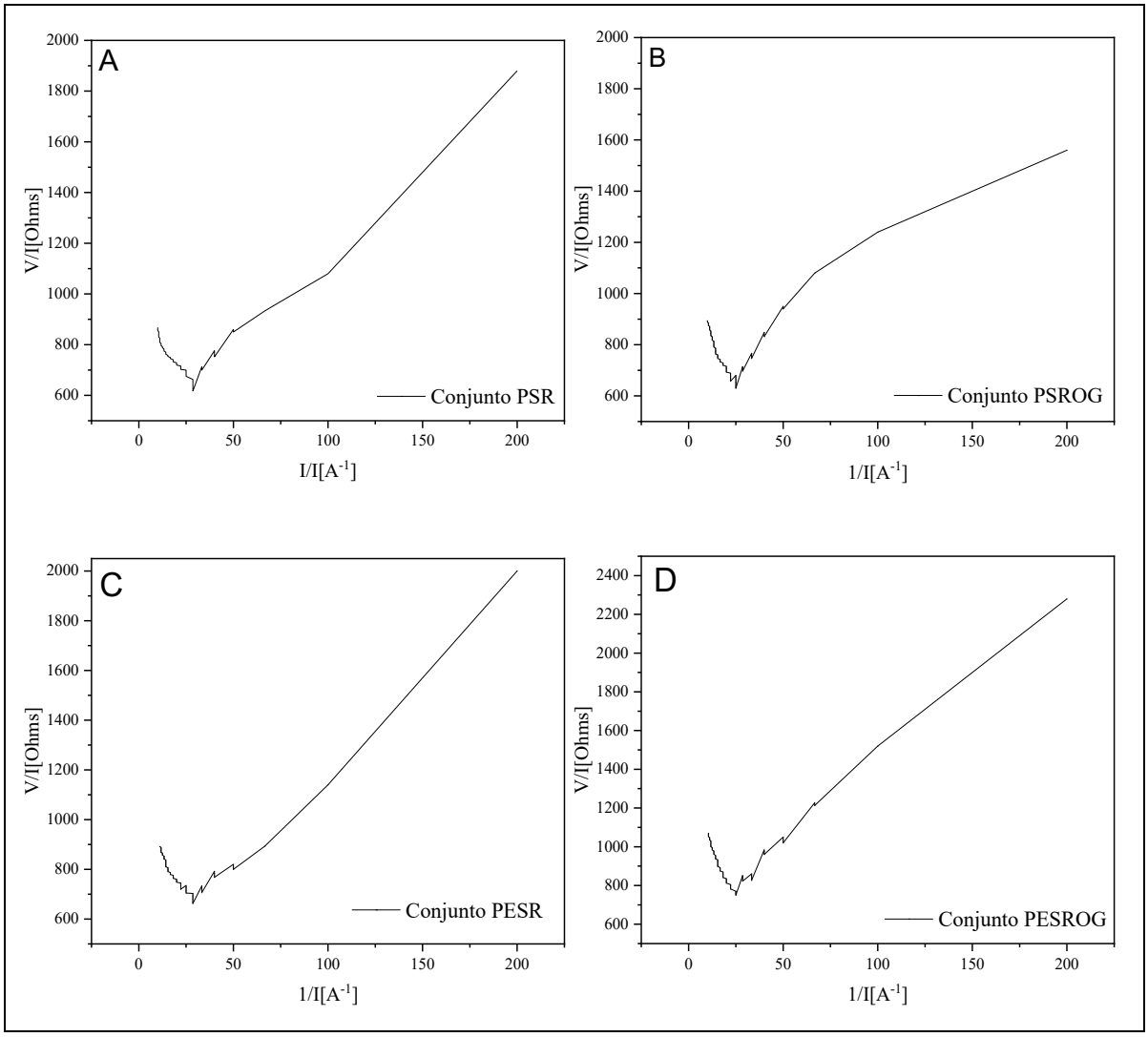


Figura 4-34 – Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I) para a solução de manganês utilizando: A) conjunto de membranas PSR, B) conjunto de membranas PSROG, C) conjunto de membranas PESR e D) conjunto de membranas PESROG.

Seguindo o comportamento da curva proposto por Cowan; Brown (1959), é possível observar um ponto de mínimo e comportamento similar nas quatro condições supracitadas. A corrente limite (I_{lim}), encontrada nos valores das coordenadas (x,y) correspondentes aos valores dos pontos de mínimo de cada gráfico, remetem ao valores associados de densidade de corrente limite (i_{lim}) e potencial elétrico (PE). Esses valores estão expostos na Tabela 4.3, com e sem a margem de segurança, em que Galuchi (2010) recomenda que o valor a ser trabalhado seja de 80% do valor da corrente limite, para garantir o funcionamento de uma planta de eletrodiálise, onde ocorre um estado de quase equilíbrio e é mantido o acúmulo de íons na superfície da membrana.

Tabela 4-3 - valores encontrados para cada uma das correntes e seus respectivos valores de segurança. Fonte: Autora (2021)

			Sem margem de segurança			Com margem de segurança - 80%		
Experimento	x_{min} (1/A)	y_{min} (V/A)	I_{lim} (A)	P.E (V)	i_{lim} (mA*/ cm^2)	I_{lim} (A)	P.E (V)	i_{lim} (mA*/ cm^2)
1 – Mn / PSR	28,57	617,14	0,035	21,6	0,55	0,028	17,28	0,44
2 – Mn/PSROG	25,00	630,00	0,04	25,20	0,63	0,032	20,16	0,50
3 – Mn / PESR	28,57	662,86	0,035	23,20	0,55	0,028	18,56	0,44
4- Mn/PESROG	25,00	750,00	0,04	30,00	0,63	0,032	24,00	0,50

Os valores de corrente limite e densidade de corrente limite com e sem a margem de segurança, foram os mesmos para os conjuntos PSR e PESR. menor que o conjunto de membranas de polietersulfona. Os conjuntos com adição de grafeno apresentaram mesmo comportamento, sendo os valores de corrente limite e densidade de corrente limite com e sem a margem de segurança, foram os mesmos para os conjuntos PSROG e PESROG. A diferença dos valores consistiu no potencial elétrico, onde os conjuntos de membranas de matriz de polissulfona (PSR e PSROG) apresentaram potencial elétrico 7,0% e 8,4% menor do que as membranas de matriz de polietersulfona (PESR e PESROG).

Ao comparar os valores de mesma matriz polimérica com e sem adição de óxido de grafeno, as membranas que tiveram a incorporação do óxido de grafeno, apresentaram maiores valores de potencial elétrico, sendo um aumento de 16,7% nas membranas de polissulfona e de 29,3% nas membranas de polietersulfona para as soluções de manganês.

Dos Santos (2020) relatou em sua pesquisa que com o uso de membranas de troca iônica comercial em mesmas configurações da unidade de eletrodiálise, a solução de manganês apresentou com a margem de segurança, aplicação de 0,04 A na corrente limite, 13,76 V de potencial elétrico e 0,69 mA*/cm^2 de densidade de corrente limite. A densidade de corrente limite da eletrodiálise determina qual a máxima corrente elétrica e, consequentemente, qual o máximo potencial elétrico que deve ser aplicado na célula eletrolítica sem que a corrente elétrica comece a oferecer resistência à remoção dos íons presentes na solução diluída.

4.3.2 Unidade de eletrodiálise

Os experimentos realizados na unidade experimental de eletrodiálise foram realizados em quatro ensaios. Cada ensaio permaneceu sob processo de separação por eletrodiálise por 150 minutos, com coleta de amostras a cada 15 minutos, contendo cerca de 20 mL. As amostras foram analisadas quanto ao pH, condutividade e concentração de íons. A solução diluída de $MnSO_4.H_2O$ [0,33 $g.L^{-1}$] foi restaurada a cada novo ensaio, nas soluções concentrada e do eletrólito, foram repostos 200 mL das concentrações iniciais de cada uma, a fim de permanecer com o volume das condições iniciais estabelecidas na Tabela 3.3.

4.3.2.1 Experimento 1: Manganês - PS + Resina

O Experimento 1 utilizado na célula de eletrodiálise fez uso do conjunto de membranas de polissulfona aniônica e catiônica produzidas. A célula de eletrodiálise foi configurada para operar com corrente elétrica de 0,028 A e potencial elétrico de 17,28 V.

A Figura 4.39–A apresenta o comportamento do pH das três soluções (eletrólito, concentrado e diluído) ao longo do tempo, durante os quatro ensaios. É possível notar que ao fim de cada ensaio (períodos de 150, 300, 450 e 600 min) ocorrem picos que os separam devido a reposição das soluções do eletrólito e do concentrado, além da troca da solução diluída. Em termos gerais, as soluções do eletrólito e do concentrado apresentaram tendência de quedas nos valores de pH ao longo dos quatro ensaios. O eletrólito iniciou o primeiro ensaio com pH próximo a 7,8 e ao fim do experimento com pH próximo a 4,0. A solução do concentrado iniciou com pH próximo a 8,5 e ao final do experimento com pH de 5,5. Enquanto a solução diluída apresentou tendência de elevação do pH a cada nova ensaio, reduzindo a inclinação a cada novo ciclo.

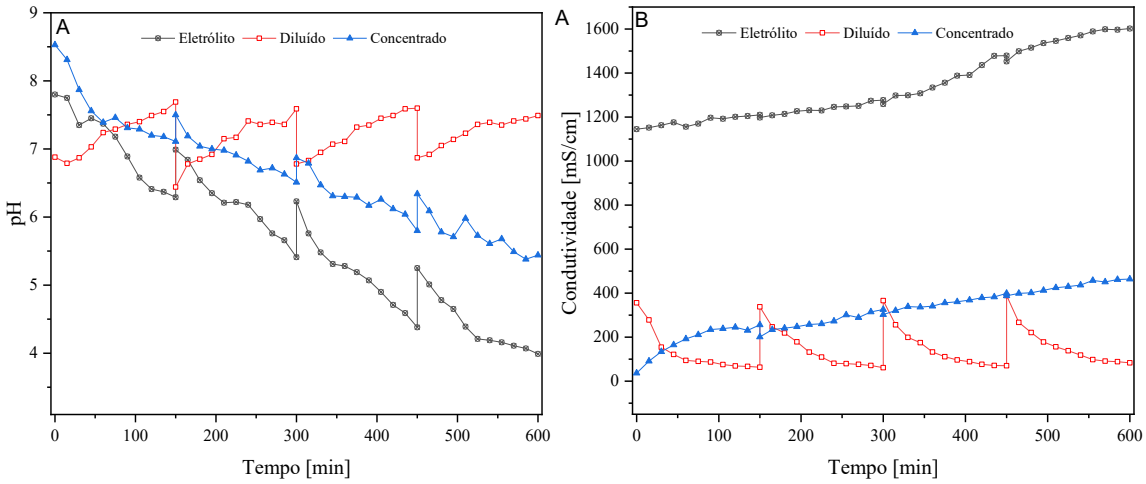


Figura 4-35 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise.

O comportamento da condutividade ao longo do tempo é ilustrado na Figura 4.39-B, nela os picos entre cada ensaio só aparecem na solução diluída, resultantes da troca da solução. As soluções do eletrólito e do concentrado apresentam tendência de elevação e comportamentos parecidos. Já a solução diluída apresenta redução da condutividade, iniciando em torno de 400 mS/cm e findando próximo a 0 mS/cm em cada ensaio.

A concentração de íons foi realizada por medida em espectrofotômetro de absorção atômica, os dados obtidos estão representados na Figura 4.40. Os picos nos períodos de 150, 300 e 450 minutos são característicos das reposições e troca de soluções a cada novo ensaio. Os valores iniciais da solução diluída são próximos a 100 mg/L de manganês, o que era esperado, pelo uso da solução salina de $MnSO_4.H_2O$ [0,33 g/L]. Ao fim de cada ensaio a concentração de manganês se aproxima de zero na solução diluída.

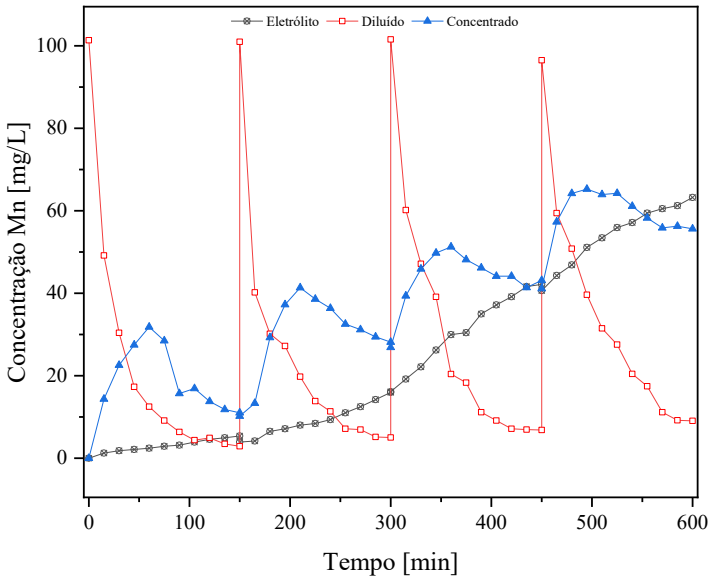


Figura 4-36 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise.

A solução concentrada apresenta tendência de aumento de concentração, porém a cada ensaio a solução concentrada atinge um valor máximo, que volta a reduzir. Em cada ciclo, o valor de máximo ocorre em 60 minutos após o início de cada ensaio. Já a solução do eletrólito que inicia com concentração zero, apresenta aumento significativo, findando próximo ao valor da solução concentrada. Ao longo do experimento, a entrada de manganês na célula de eletrodiálise foi de 400 mg/L, o acúmulo máximo atingido na solução concentrada foi próximo a 65 mg/L e o valor final na solução do eletrólito foi de 60 mg/L.

Considera-se então que a membrana reteve o valor resultante final, em termos percentuais, as saídas de cada ensaio da solução diluída tiveram redução de 97,1%, 95,1%, 93,3% e 90,6%, respectivamente. Caracterizando, redução na eficácia da membrana em reter os íons de manganês. Ao final dos experimentos as soluções do eletrólito e do concentrado continham, respectivamente 15,8% e 13,9%.

4.3.2.2 Experimento 2: Manganês – PS + Resina Regenerada

Baseado em dos Santos, 2016, o tempo de 600 minutos foi utilizado como referência para o processo de limpeza interna das membranas. Conforme proposto por Dos Santos (2016; 2020) foram utilizadas as soluções de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M como soluções regenerantes das membranas de troca iônica. Dessa forma, fez-se o uso primeiramente de 1 L de HCl 0,1

M em cada compartimento e iniciou o processo de lavagem com acionamento das bombas sem o uso da fonte elétrica. Após lavagem por 2 horas, trocou-se a solução ácida pela salina com 1 L de NaOH 0,1 M em cada compartimento, também por 2 horas. Por fim, a solução salina foi substituída por trocas de água deionizada a cada 2 horas até atingir pH de saída próximo a 7,0.

Findada a lavagem, o experimento foi reiniciado com reposição de novas soluções de entrada conforme Tabela 3.3. O comportamento do pH ao longo do tempo após a lavagem das membranas está ilustrado na Figura 4.41-A. De forma similar ao Experimento 1, as soluções do eletrólito e do concentrado tendem a diminuir ao longo do tempo, enquanto o diluído tende a aumentar a cada novo ensaio. Os picos característicos de reposição das soluções não estão bem visíveis nesse gráfico, que quando comparado ao do Experimento 1 aparenta certa variação sem tendência de comportamento a cada ensaio.

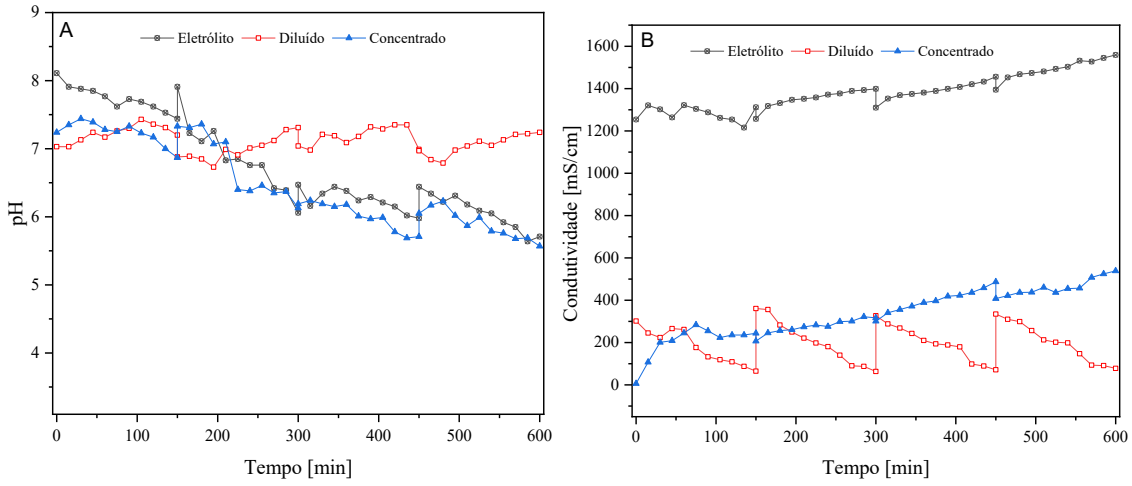


Figura 4-37 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

A Figura 4.41-B mostra a condutividade ao longo do tempo, a solução de eletrólito apresentou aumento de cerca de 1220 mS/cm para próximo a 1600 mS/cm. Assim com a solução concentrada, que se iniciou em zero e terminou próxima a 500 mS/cm. Já a solução diluída apresentou os picos característicos da troca de solução iniciando em torno de 300 mS/cm e finalizando próximo a zero a cada ensaio.

A Figura 4.42 ilustra a concentração de íons de manganês ao longo do tempo, é possível visualizar os picos característicos de troca de solução do diluído e comportamento característico. A concentração de entrada da solução do diluído se iniciou em torno de 100 mg/L e finalizou, a cada ensaio, próximo a 10 mg/L, tendo como valores percentuais de 94,0%, 87,2%, 86,1% e 87,2%. Dos 400 mg/L de entrada total na solução, ao final do experimento a solução concentrada continha 15,2% de íons de manganês e o eletrólito 14,4%. Os pontos de valor máximo apresentados pela solução do concentrado variaram entre os períodos de 45 e 75 minutos, a cada ensaio. Enquanto o eletrólito teve comportamento de acúmulo ao longo do experimento.

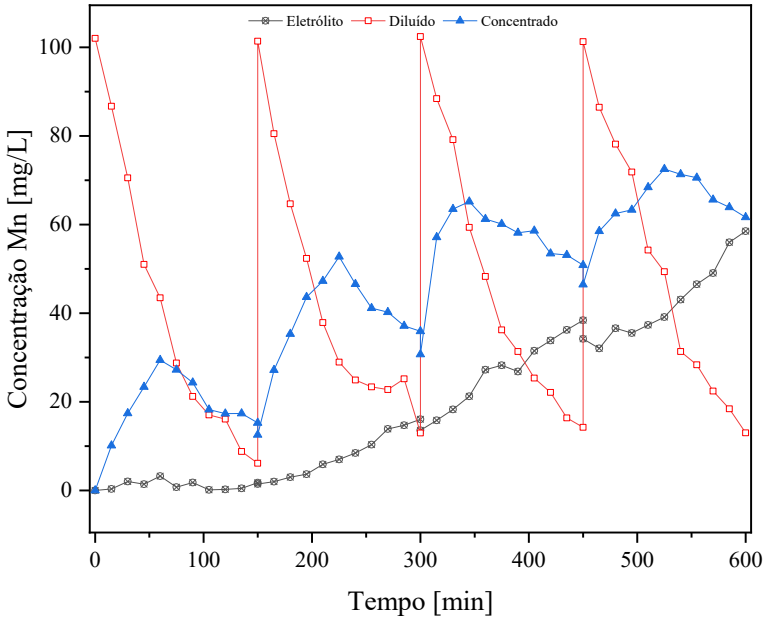


Figura 4-38 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

4.3.2.3 Experimento 3: Manganês - PS + Resina + grafeno

O conjunto de membranas PSROG, que abrange os 10 pares de membranas catiônicas e aniônicas acrescidas de óxido de grafeno, compõe a célula eletrolítica neste experimento. Na Figura 4.43-A é possível visualizar o pH ao longo do tempo durante os quatro ensaios de avaliação da remoção dos íons de manganês da solução de $MnSO_4.H_2O$ [0,33 g/L]. A solução do diluído apresentou os picos característicos da troca da solução a cada 150 minutos. Os valores iniciais das soluções do eletrólito e do concentrado foram ambos de pH 7,9 sendo

reduzido a 4,1 e 6,0 ao final do experimento, respectivamente. Enquanto a solução do diluído aumentou o pH a cada novo ensaio, com características parecidas em cada ciclo.

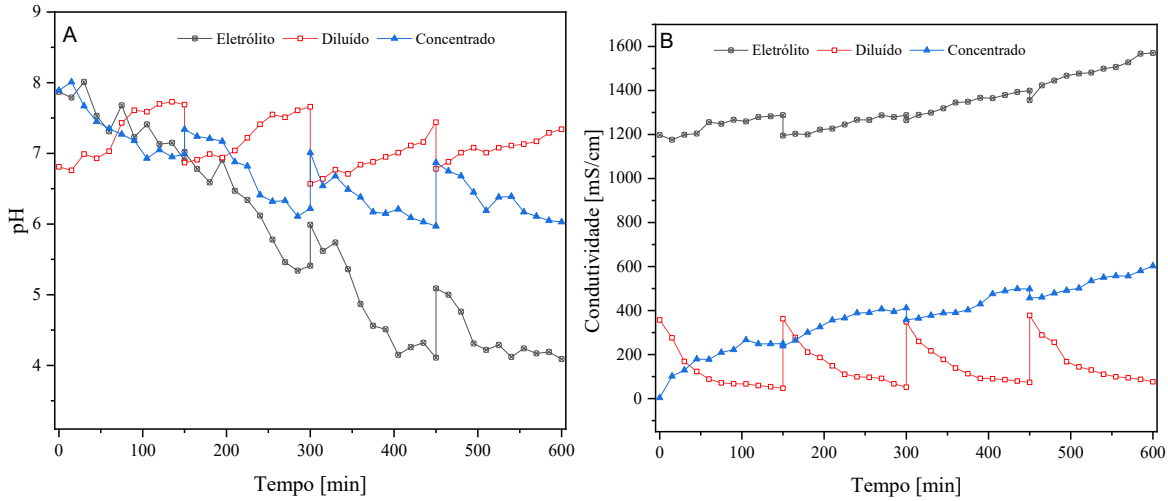


Figura 4-39 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise.

A Figura 4.43-B mostra o aumento da condutividade das soluções do eletrólito e do concentrado ao longo do tempo total dos experimentos. A solução diluída apresentou, em cada ensaio, redução de quase 100% da condutividade, indicando a redução de moléculas carregadas ionicamente.

As membranas com adição de óxido de grafeno apresentaram, na Figura 4.44, comportamento semelhante ao demonstrado nos Experimentos 1 e 2, para a concentração de íons de manganês presente no experimento. Com comportamento similar, a solução do concentrado apresentou os valores de ponto máximo de acúmulo de íons de manganês por volta do tempo de 60 minutos, apresentando acúmulo de 11,0% ao final do experimento e a solução do eletrólito concentrou 13,5% dos íons de manganês. A solução do diluído mostrou queda de 98,1%, 97,4%, 96,1% e 93,2% nas rodas 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Esses valores são levemente maiores que os obtidos nos Experimentos 1 (97,1%, 95,1%, 93,3% e 90,7%), enquanto o percentual de acúmulo das soluções concentrada e eletrólito (Experimento 1: 13,9% e 15,8%) foram menores nesse experimento. Esses resultados caracterizam então maior retenção dos íons de manganês nas membranas com adição de óxido de grafeno.

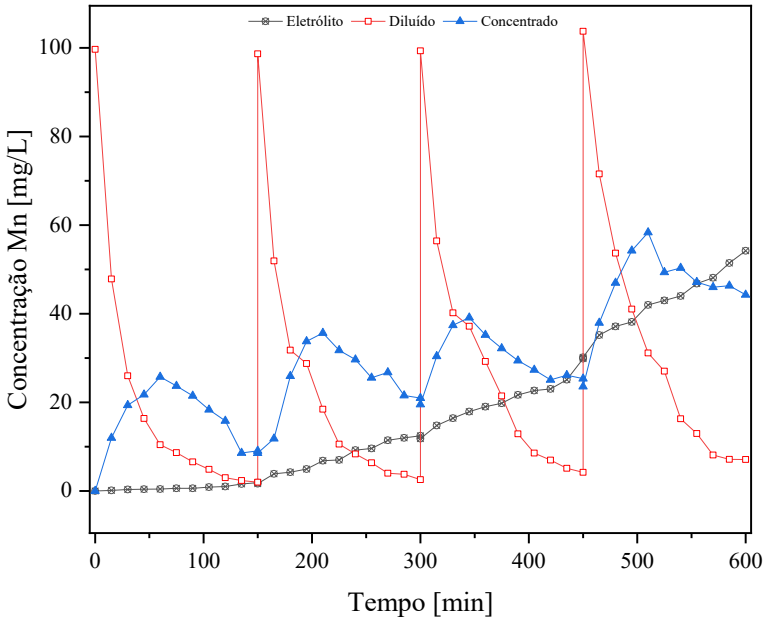


Figura 4-40 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise.

4.3.2.4 Experimento 4: Manganês - PS + Resina + grafeno / Regenerada

As membranas de troca iônica e catiônica com adição de óxido de grafeno foram regeneradas sob o mesmo procedimento realizado no Experimento 2, com lavagem em solução de HCl 0,1M, solução de NaOH 0,1 M e água deionizada até saída de solução com pH neutro. Após a lavagem o experimento foi iniciado com as mesmas condições descritas na Tabela 3.3. A Figura 4.45-A apresenta queda de pH inicial mais brusca nas soluções do concentrado e do eletrólito, mantendo certo equilíbrio até o fim do experimento. Já a solução do diluído apresentou o comportamento típico de elevação do valor de pH a cada ensaio. Neste experimento, no comportamento do pH os picos característicos da reposição e troca das soluções ao final de cada ensaio é mais visível.

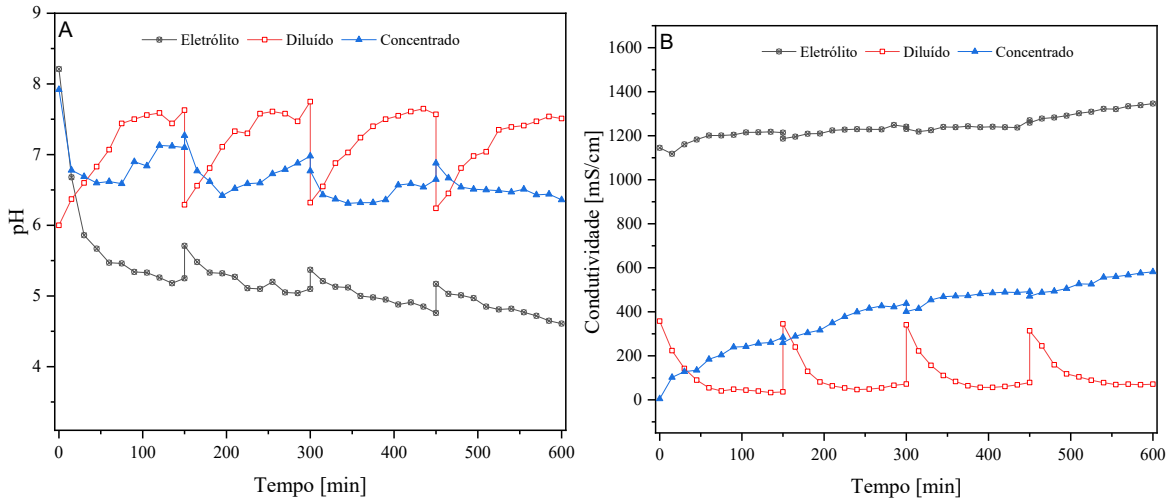


Figura 4-41- Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

Na Figura 4.45-B a condutividade da solução apresentou menor elevação quando comparada aos Experimentos 1, 2 e 3, permanecendo abaixo de 1.400 mS/cm. A condutividade da solução do concentrado finalizou o experimento em torno de 570 mS/cm. A solução do diluído reduziu ao longo de cada ensaio, iniciando em torno de 400 mS/cm e finalizando em valores próximos a zero, com os picos iniciais de cada novo ensaio experimental.

O comportamento da concentração ao longo do tempo no experimento utilizando o conjunto de membranas PSROG regeneradas (Figura 4.46) apresentou concentração final de íons de manganês de 9,4% e 13,9% para as soluções do concentrado e do diluído, respectivamente. Os picos de valor máximo da concentração da solução do concentrado permaneceram entre 60 e 75 minutos. Os valores percentuais de saída de cada um dos ensaios para a solução do diluído foram, respectivamente, 98,0%, 96,7%, 93,1% e 92,7%. Resultados bem parecidos aos obtidos pelas membranas de troca iônica com adição de óxido de grafeno antes da lavagem (Experimento 3), o óxido de grafeno pode estar atuando como agente intensificador da troca iônica e regenerante dos sítios ativos.

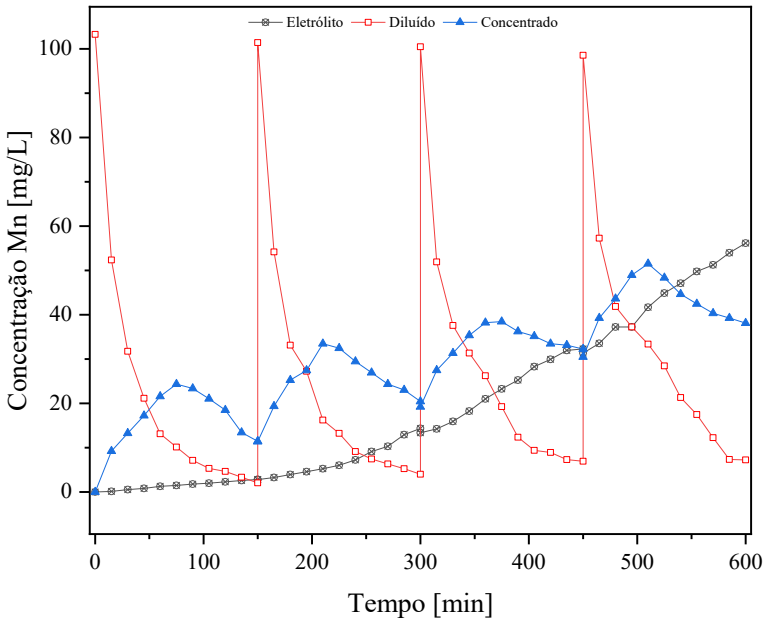


Figura 4-42 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

4.3.2.5 Experimento 5: Manganês – PES + Resina

O Experimento 5 dá início aos experimentos de eletrodiálise com as conjunto de membranas de troca iônica de polietersulfona. A Figura 4.47-A apresenta o comportamento das membranas de polietersulfona na remoção dos íons de manganês. É possível observar a tendência de redução do pH das concentrações do eletrólito e do concentrado, os valores dessas soluções ao final do experimento foram de pH 5,0 e 6,1, respectivamente. Os picos característicos das trocas de soluções para cada ensaio de 150 minutos aparecem principalmente na solução do diluído, cujo valor aumenta ao longo de cada ensaio, repetindo esse comportamento nos quatro ensaios do experimento. A condutividade ao longo do tempo é demonstrada na Figura 4.47-B e apresenta características similares dos experimentos anteriores (1 ao 4). A solução do eletrólito e do concentrado aumentam, enquanto a solução do diluído reduz de valores próximos a 400 mS/cm para quase 0 mS/cm.

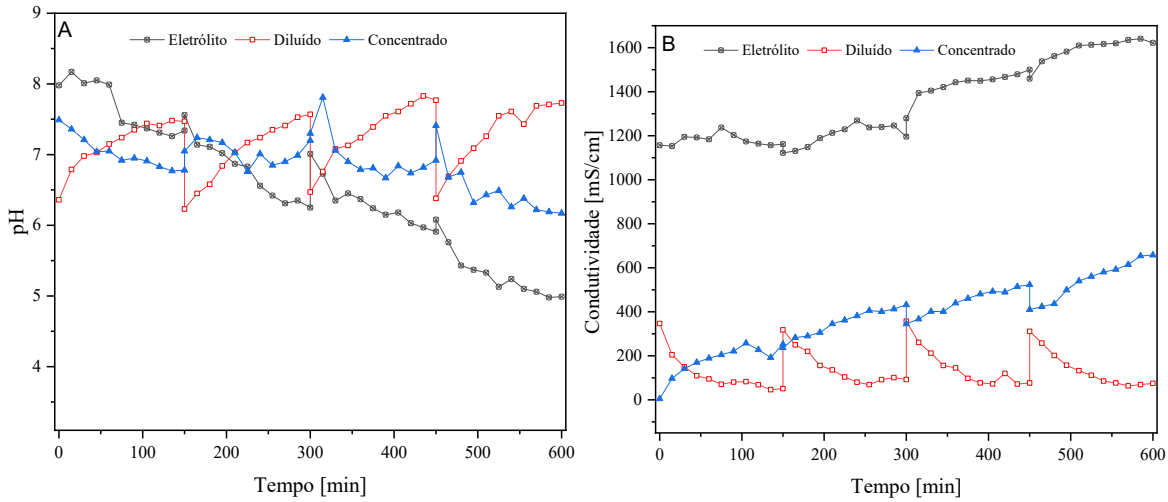


Figura 4-43 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise.

A Figura 4.48 apresenta a concentração de íons de manganês ao longo do tempo, os valores da concentração de manganês da solução do eletrólito apresentam acúmulo de 16,6% dos 400 mg/L de manganês injetados na unidade de eletrodiálise ao longo dos quatro ensaios. A concentração da solução do concentrado ao final do experimento foi de 7,9%, menos da metade do acumulado na solução do eletrólito, onde esperava-se não haver qualquer concentração. As concentrações de saída da solução do diluído ao final de cada ensaio de experimentos são de 97,9%, 98,2%, 95,9% e 96,1%. Mantendo certa constância sem apresentar tendência de perda de eficiência ao longo dos ensaios experimentais. Esse fato pode estar relacionado aos maiores valores de permeabilidade encontrados em relação às membranas de polissulfona. Ainda sobre a solução do concentrado, nas membranas de polietersulfona, também apresentaram valores de máximo das concentrações entre os períodos de 45 e 75 minutos de cada ensaio.

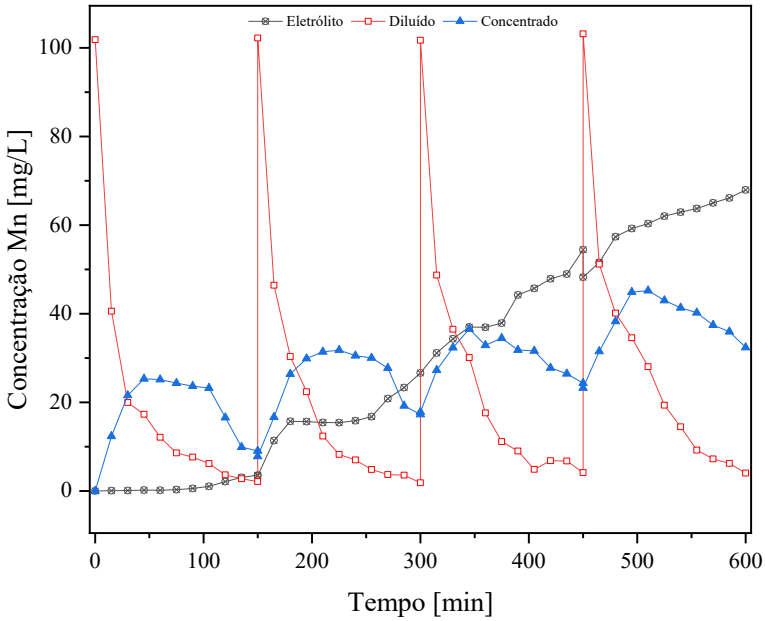


Figura 4-44 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise.

4.3.2.6 Experimento 6: Manganês – PES + Resina / Regenerada

A limpeza das membranas, assim como nos Experimentos 2 e 4, foi realizada na própria unidade de eletrodiálise, com soluções de HCl e NaOH 0,1 M e água até pH neutro na saída da vazão da unidade. Após a regeneração das membranas as soluções de condição inicial dos experimentos foram preparadas, de acordo com a Tabela 3.3. A Figura 4.49-A apresenta o comportamento do pH ao longo do tempo, é possível notar os picos de reposição e substituição de cada ensaio. As soluções do concentrado e do eletrólito apresentam tendência de queda, enquanto a solução do diluído aumenta a cada ensaio, elevando seu valor final. A Figura 4.49-B apresenta a tendência de aumento da condutividade das soluções do eletrólito e do concentrado e a solução do diluído, com os picos de substituição de cada ensaio, apresenta queda no valor da condutividade.

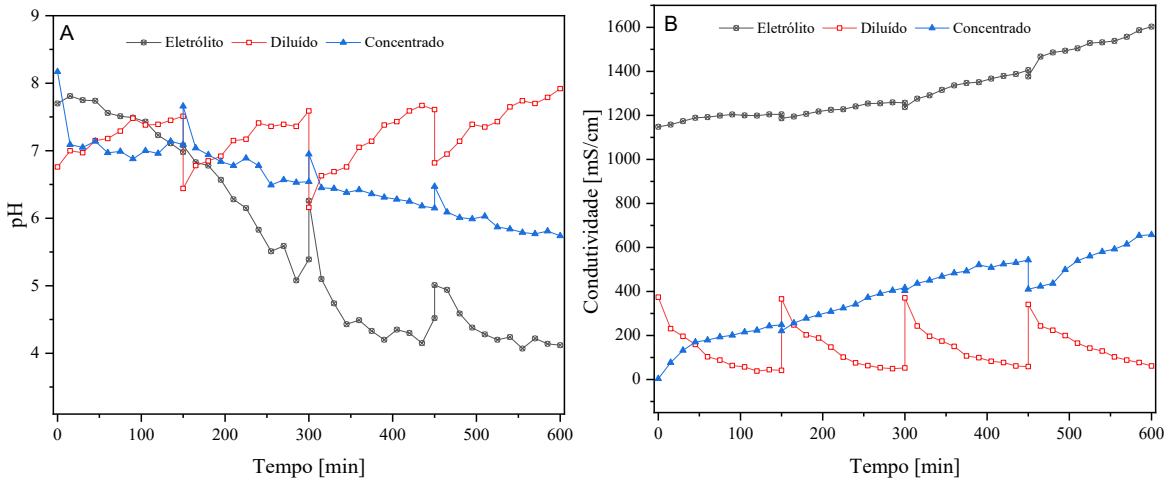


Figura 4-45 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

A Figura 4.50 apresenta os valores das concentrações de manganês ao longo do tempo das soluções. É possível identificar que a solução do eletrólito acumulou 18,2% do total de 400 mg/L que foram utilizados ao longo do experimento, enquanto a solução do concentrado acumulou 9,2% desse total. Os picos de valor máximo de acúmulo da solução do concentrado foram menos intensos nesse experimento, apresentando menor angulação a cada ensaio, com períodos entre 45 e 60 minutos. Os valores percentuais de redução de íons de manganês na saída da solução do concentrada apresentaram proporções de 97,1%, 95,2%, 94,8% e 94,4%. Mesmo após as limpezas das membranas, as proporções de retirada de íons de manganês da concentração do diluído mantiveram-se acima de 94%, os valores tiveram uma ligeira queda quando comparada as mesmas proporções de antes da limpeza das membranas.

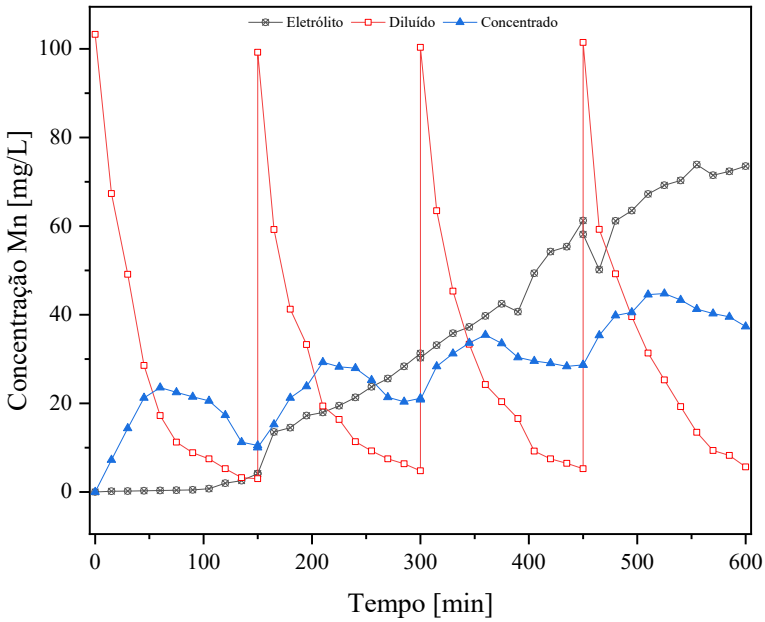


Figura 4-46 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica, durante o experimento de eletrodiálise.

4.3.2.7 Experimento 7: Manganês – PES + Resina + Grafeno

As membranas de troca iônica de polietersulfona apresentaram proporções de redução dos íons de Mn^{+2} maiores que qualquer configuração dos experimentos apresentados antes da regeneração das membranas. Assim, as membranas de polietersulfona com adição de óxido de grafeno também foram testadas. Os valores do pH obtidos ao longo do tempo são ilustrados na Figura 4.51, onde é possível visualizar o comportamento das soluções, nitidamente separadas pelos picos obtidos com a reposição do volume retirado das coletas de amostragem. É possível visualizar a queda dos valores de pH, quase síncrona, das soluções do eletrólito e do concentrado. A solução do diluído apresenta tendência de elevação dos valores a cada ensaio. Na Figura 4.51-B é possível notar o aumento da condutividade das soluções do eletrólito e do concentrado, além da queda dos valores para a solução do diluído que tem sua solução substituída a cada 150 minutos.

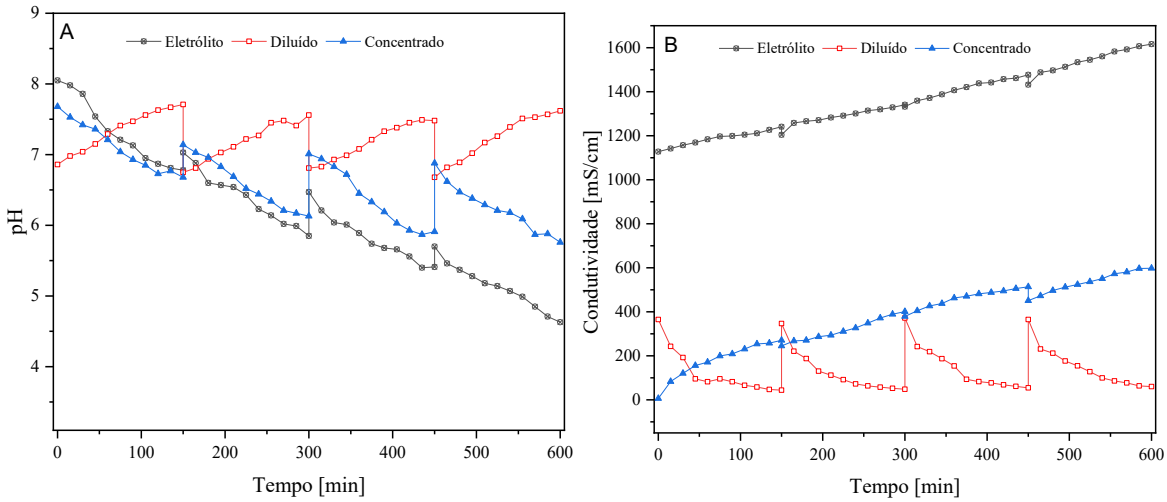


Figura 4-47 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise.

A Figura 4.52 mostra a queda da concentração dos íons de manganês na concentração do diluído, reduzindo em valor percentuais, em relação a concentração de entrada, de 97,9%, 98,1%, 96,0% e 96,1%. Esses valores apresentam altos índices de remoção da solução do diluído. Enquanto as concentrações do eletrólito e do concentrado acumularam, respectivamente 16,9% e 8,0% do valor total de 400 mg/L de íons de manganês.

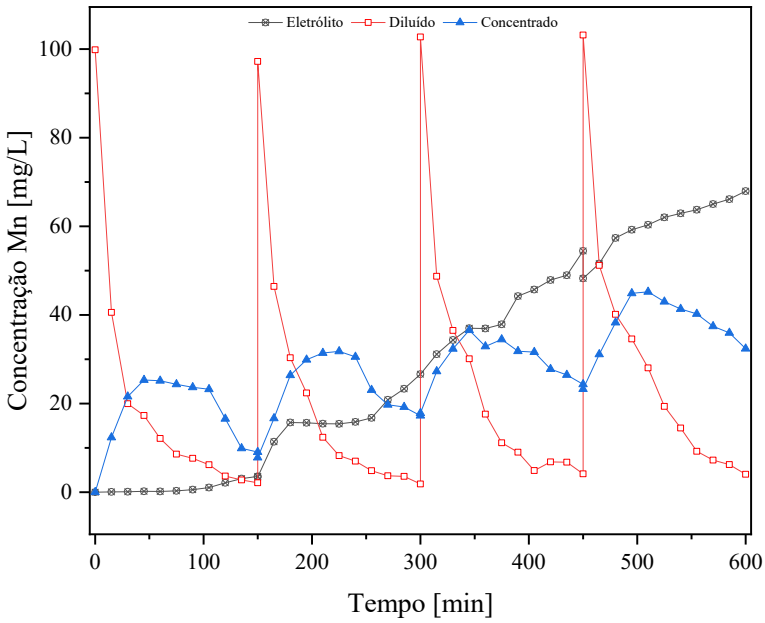


Figura 4-48 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno, durante o experimento de eletrodiálise.

4.3.2.8 Experimento 8: Manganês – PES + Resina + Grafeno / Regenerada

O procedimento de limpeza das membranas aparentou comportamento similar após a regeneração, apresentando tendências "padrões", porém com certa desordem dos dados, principalmente dos valores de pH. No conjunto de membranas de polietersulfona com adição de óxido de grafeno regenerado, essa característica também foi notada. Na Figura 4.53-A, os valores de pH das soluções do concentrado e do eletrólito diminuíram, enquanto a solução do diluído apresentou picos característicos, da substituição da solução, mais discretos. O comportamento da condutividade (Figura 4.53-B), aparenta ser um pouco mais linear, para todos os experimentos, levando ao aumento das soluções do eletrólito e do concentrado, característica determinada pelo acúmulo de íons de manganês nessas soluções.

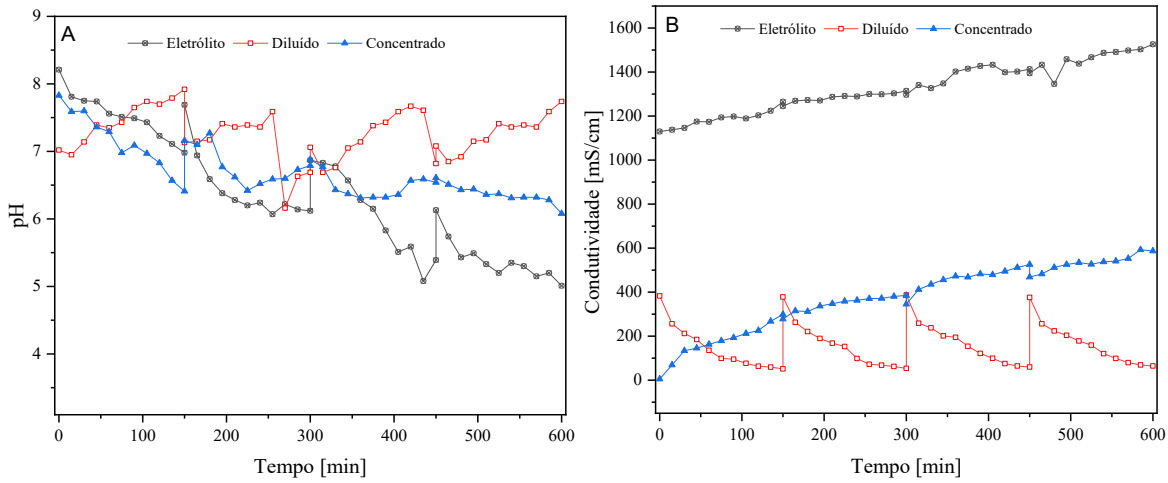


Figura 4-49 - Comportamento do pH (A) e da condutividade (B) das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polietersulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

Na Figura 4.54 é possível observar a redução da concentração dos íons de manganês na solução do diluído, que apresentou proporções de redução dos íons de 96,7%, 96,1%, 96,1% e 95,8% para cada um dos quatro ensaios realizadas no experimento. O acúmulo das soluções do eletrólito e do concentrado finalizaram o experimento com 16,0% e 9,9%, respectivamente, o que caracteriza o aumento da condutividade desses materiais. Tão logo, é passível de observação também a alta capacidade que as membranas de troca iônica produzidas possuem.

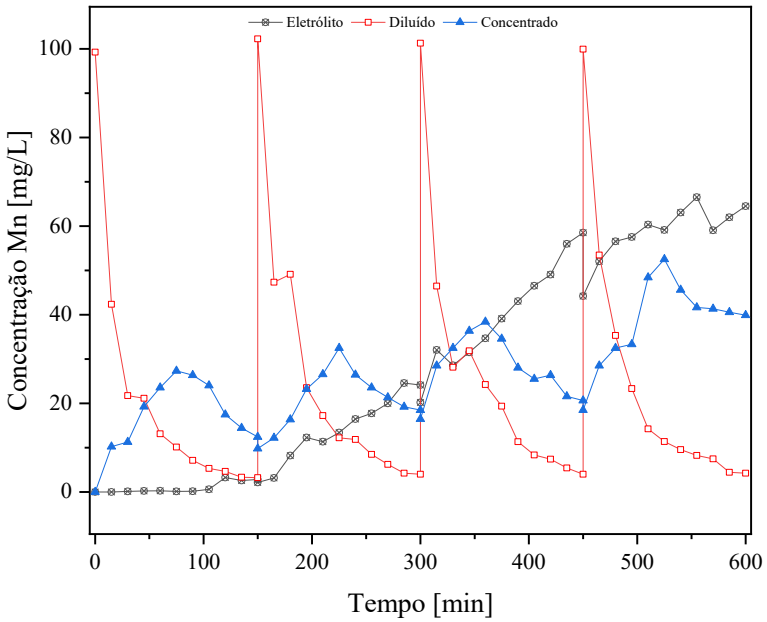


Figura 4-50 - Comportamento da concentração de íons de manganês, das soluções do eletrólito, diluído e concentrado ao longo do tempo, sob uso das membranas de polissulfona aniônica e catiônica com adição de óxido de grafeno regeneradas, durante o experimento de eletrodiálise.

Uma característica comum em todas as análises realizadas, foi o comportamento dos íons na solução do concentrado, que apresenta pontos de valor máximo e reduzem o valor acumulado a cada ensaio. Em geral, esse comportamento aparece entre os períodos de 45 e 75 minutos. A Tabela 4.4 apresenta resumidamente as taxas de acúmulo de todos os experimentos realizados para retenção dos íons de manganês.

Dos Santos (2020) apresentou estudos sobre a remoção de íons de Mn^{+2}, com condições semelhantes a apresentada neste estudo, para membranas de troca iônica comerciais. Obteve taxas de remoção acima de 99%. Afirmando que as membranas tiveram retenção dos íons em 97%, retidos por *fouling* ou *scaling*. Apresentou ainda, percentual de adição dos ions de manganês de aproximadamente 3,7%. Enquanto em outros experimentos essa taxa subiu para valores próximos a 35%, além do percentual de 48% de adição à solução do eletrólito de íons de manganês.

Tabela 4-4 – Porcentagens de retenção dos íons de manganês da solução diluída e acúmulo nas soluções concentradas e eletrolíticas. Fonte: autora (2021)

		Porcentagem de remoção da solução diluída	Porcentagem de acúmulo da solução concentrada	Porcentagem de acúmulo da solução eletrolítica
Experimento 1	Ensaio 1	97,14	13,89	15,79
	Ensaio 2	95,05		
	Ensaio 3	93,28		
	Ensaio 4	90,61		
Experimento 2	Ensaio 1	93,99	15,15	14,37
	Ensaio 2	87,21		
	Ensaio 3	86,10		
	Ensaio 4	87,17		
Experimento 3	Ensaio 1	98,07	11,03	13,50
	Ensaio 2	97,40		
	Ensaio 3	95,76		
	Ensaio 4	93,16		
Experimento 4	Ensaio 1	98,03	9,44	13,91
	Ensaio 2	96,07		
	Ensaio 3	93,10		
	Ensaio 4	92,67		
Experimento 5	Ensaio 1	97,93	7,92	16,61
	Ensaio 2	98,18		
	Ensaio 3	95,92		
	Ensaio 4	96,10		
Experimento 6	Ensaio 1	97,10	9,24	18,19
	Ensaio 2	95,20		
	Ensaio 3	94,78		
	Ensaio 4	94,42		
Experimento 7	Ensaio 1	97,89	8,04	16,86
	Ensaio 2	98,09		
	Ensaio 3	95,96		
	Ensaio 4	96,10		
Experimento 8	Ensaio 1	96,74	9,91	16,02
	Ensaio 2	96,10		
	Ensaio 3	96,06		
	Ensaio 4	95,81		

4.4 **Coletas das amostras dos rios**

Após a coleta de água do Rio Gualaxo do Norte e do Rio Doce, as amostras foram identificadas quanto ao pH, condutividade e concentração de sólidos suspensos. Os dados obtidos após essas caracterizações são encontrados na Tabela 4.5.

Tabela 4-5 – Valores de pH, condutividade e de sólidos suspensos das amostras coletadas do Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce. Fonte: Autora (2021)

	pH	Condutividade [mS/cm]	Sólidos suspensos [g/L]
Rio Gualaxo do Norte	8,3	55,1	0,227
Rio Doce	7,3	53,8	0,133

Após a digestão da amostra, seguindo as normas da ABNT-NBR 13809/1997, foram realizadas as leituras da concentração dos íons metálicos em espectrometria de absorção atômica, para os seguintes metais: Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). Os dados obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.6.

Tabela 4-6 – Concentração, em mg/L, dos íons metálicos obtidos em leitura de espectrometria de absorção atômica das amostras do Rio Gualaxo do Norte e Rio Doce. Fonte: Autora (2021)

	Rio Gualaxo do Norte	Rio Doce	Resolução CONAMA (2011)[1]	Resolução CONAMA (2005)
Pb	0,1744 ± 0,0111	0,0896 ± 0,0058	0,5	0,01/0,033[3]
Co	0,0178 ± 0,0010	-	-	0,05/0,2[3]
Cr	0,6710 ± 0,0332	0,4227 ± 0,0272	0,1[2]	0,05/0,05
Fe	239,1800 ± 9,60383	83,9600 ± 3,3979	15,0	0,3/5,0[3]
Mn	12,3925 ± 0,8763	2,3867 ± 0,1534	1,0	0,1/0,5[3]
Ni	0,0294 ± 0,0025	0,0049 ± 0,0003	2,0	0,025
Zn	0,5079 ± 0,0287	3,5396 ± 0,2276	5,0	0,18/5,0

[1] Essa Resolução estabelece limites de valores para liberação de efluentes; [2] Valor para cromo hexavalente; [3] Classe III da Resolução CONAMA 2005.

A Tabela 4.6 apresenta os valores da Resolução nº 357/2005 que dispõe sobre os padrões de qualidade de água doce, níveis classe especial, I, II e III, respectivamente. A Resolução nº 357/2005, estabelece, a nível de classificação, que a Classe especial é destinada ao abastecimento para: consumo humano, com desinfecção; à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral. A Classe I é destinada à: abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (natação e mergulho); à irrigação de hortaliças e frutas, consumidas cruas; e à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas. A Classe II é destinada à: abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário; à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e à aquicultura e à atividade de pesca. A Classe III é classificada como água destinada para: abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário; e à dessedentação de animais. A Classe IV é destinada para uso em: navegação; e à harmonia paisagística (CONAMA, 2005).

Portanto, de acordo com os dados obtidos, comparado aos níveis de classificação da resolução anterior, o Rio Gualaxo do Norte estaria impróprio cromo, ferro, manganês, níquel e zinco sendo classificado como Classe III para chumbo e cobalto. Os metais cromo, ferro, manganês e zinco sequer seriam autorizados como efluente, por ultrapassar a resolução CONAMA (2011).

Couto et al. (2021) realizaram uma caracterização dos solos contaminados pelo rompimento da barragem de Fundão, a amostragem foi realizada em três locais, no município de Barra Longa - MG, no Rio do Carmo (rio que intermedia os Rios Gualaxo norte e Rio Doce), local I (sedimento arenoso), local II (lama residual de minério de ferro) e local III (solo de pastagem). Os autores identificaram concentrações em mg/kg de amostra de: Fe (I: 92,2; II: 216,1; III: 81,6), Manganês (I: 53,0; II: 248,7; III: 71,7) e Zinco (I: 0,4; II: 0,8; 1,13).

Dos Reis et al. (2020) realizaram a caracterização em quatro estações amostrais ao longo do Rio Gualaxo do Norte, obtiveram dados dos metais nas frações trocável, redutível, oxidável e residual. Mensuraram na fase trocável, em que os metais e semimetais estão

potencialmente disponíveis aos organismos aquáticos, concentrações de Ba (3,7-61,0%), Cu (6,1-10,8%), Fe (0,2-7,6%), Mn (0,2-7,6%0 e Zn (4,1-16,7%) dos sedimentos analisados. Os autores destacam ainda, o risco que o Rio Gualaxo do Norte apresenta para a biota aquática.

A Figura 4.55 exibe a difração de raios-X das amostras coletadas do Rio Doce (A) e do Rio Gualaxo do Norte (b). Em ambas as amostras predominam a presença de quartzo (QZ) – SiO_2, caulinita (Ka) – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, muscovita (MU) – $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ e gibsita (Gb) – $Ca(SO_4).2H_2O$. Há ainda a presença de minério de ferro, identificado pela presença de hematita (Hm) – Fe_2O_3 e goetita (Gt) – FeO(OH), no Rio Gualaxo do Norte (DUARTE et al., 2021).

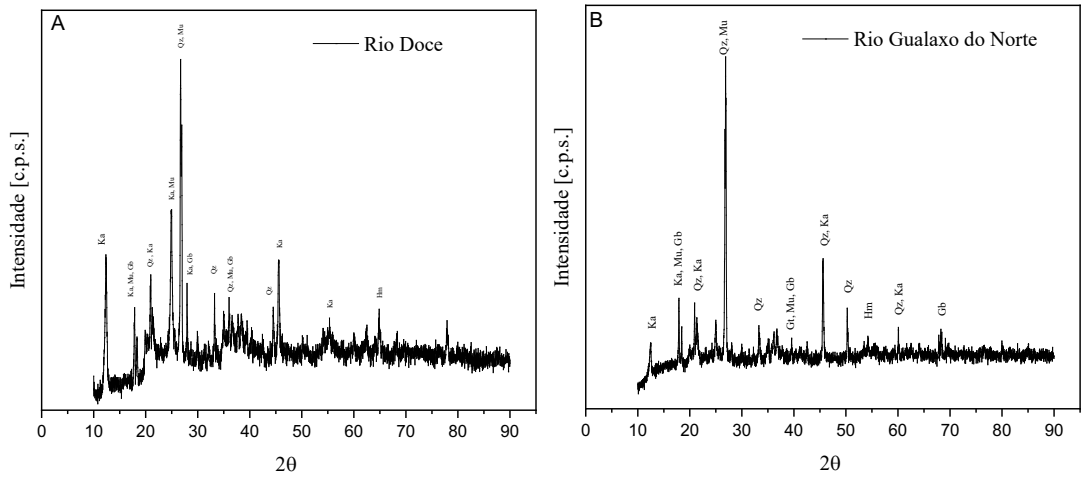


Figura 4-51 - Análise mineralógica por difração de raios-X das amostras A) do Rio Doce e B) do Rio Gualaxo do Norte.

Com tudo, é possível observar que o Rio Gualaxo do Norte, apresentou maiores concentrações de íons metálicos em sua amostragem, quando comparada a amostra do Rio Doce. Os valores de pH, condutividade, sólidos em suspensão e a concentração mostram certa diluição dos componentes oriundos do derramamento da barragem de Fundão, em Mariana – MG. Davila et al. (2020) apontam que a incidência de metais se alternam e diminuem ao longo do trajeto do rejeito da barragem, percorrendo pelos rios Gualaxo do Norte, Rio do Carmo e Rio Doce, até o deságue em águas marítimas em Linhares – ES.

As amostras coletadas, apontam nessa direção, tão logo, de acordo com os dados obtidos pela Tabela 4.6, observa-se a necessidade de tratamento das águas fluviais, principalmente

aquelas mais próximas ao derramamento, o que incide maior periculosidade à população ribeirinha que ali faz morada.

Desta forma, a amostra de água foi utilizada na célula de eletrodiálise com mesmas condições do experimento com manganês, alterando apenas a solução diluída por 2 L da respectiva amostra da água coletada, conforme Tabela 3.2. Inicialmente as amostras de água foram filtradas em filtro de papel comum comercial (3Corações 103) e em seguida foi realizada a medição da corrente limite para utilização na célula de eletrodiálise. As membranas utilizadas foram as de polietersulfona com adição de 2,5% de óxido de grafeno.

A Figura 4.56 apresenta a relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I) para as amostras coletadas (A – Rio Doce e B- Rio Gualaxo do Norte).

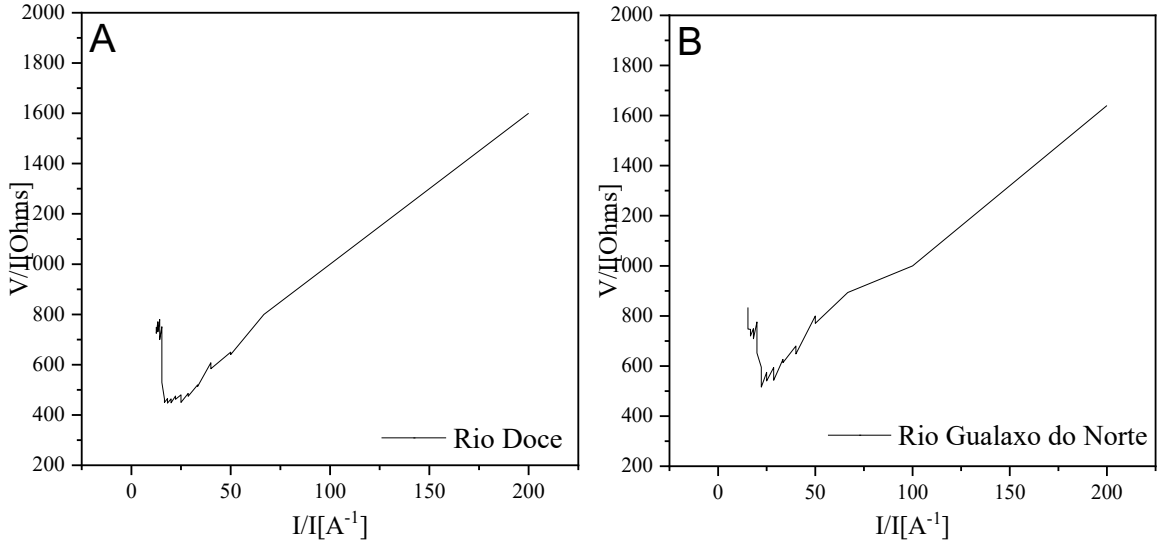


Figura 4-52 – Relação entre o potencial total da célula e a corrente (V/I) em função do inverso da corrente (1/I) para as amostras de água coletadas, A- do Rio Doce e B- do Rio Gualaxo do Norte. Fonte: autora (2021).

Seguindo o comportamento da curva proposto por Cowan; Brown (1959), o ponto de mínimo, a corrente limite (I_{lim}), a densidade de corrente limite (i_{lim}) e o potencial elétrico (PE) encontram-se na Tabela 4.7, com e sem a margem de segurança de 80%.

Tabela 4-7 - valores encontrados para cada uma das correntes e seus respectivos valores de segurança. Fonte: Autora (2021)

			Sem margem de segurança			Com margem de segurança - 80%		
	x_{min} (1/A)	y_{min} (V/A)	I_{lim} (A)	P.E (V)	i_{lim} (mA*/ cm^2)	I_{lim} (A)	P.E (V)	i_{lim} (mA*/ cm^2)
A – Rio Doce	18,18	447,27	0,055	24,6	0,86	0,044	19,68	0,68
B – Rio Gualaxo do Norte	22,22	515,16	0,040	25,0	0,63	0,032	20,00	0,50

Determinadas as condições iniciais de trabalho, as soluções foram preparadas e acondicionadas em seus respectivos barriletes. A corrente limite utilizada, com margem de segurança de 80%, foi de 19,68 V e 0,044 A para a amostra do Rio Doce e 20,00 V e 0,032 A para a amostra do Rio Gualaxo do Norte.

Com o início do experimento, as amostras foram coletadas nos tempos: 0, 15, 45, 75 e 150 minutos. Foi realizado um ensaio total de 150 minutos para cada uma das amostras dos rios Doce e Gualaxo do Norte. Dessa forma, foram totalizadas um total de 30 amostras, que foram lidas quanto ao pH e condutividade e, posteriormente, foi realizada a digestão, seguindo as normas da ABNT-NBR 13809/1997, em cada amostra. Após a digestão, as amostras foram quantificadas quanto à concentração de cromo, ferro e manganês no espectrofotômetro de absorção atômica.

A Figura 4.57 apresenta o comportamento do pH em função do tempo, é notável a tendencia de queda das soluções do eletrólito e do concentrado em ambas as amostras (A- Rio Doce e B- Rio Gualaxo do Norte), assim como o aumento do pH da solução do diluído, provenientes da troca de íons das soluções.

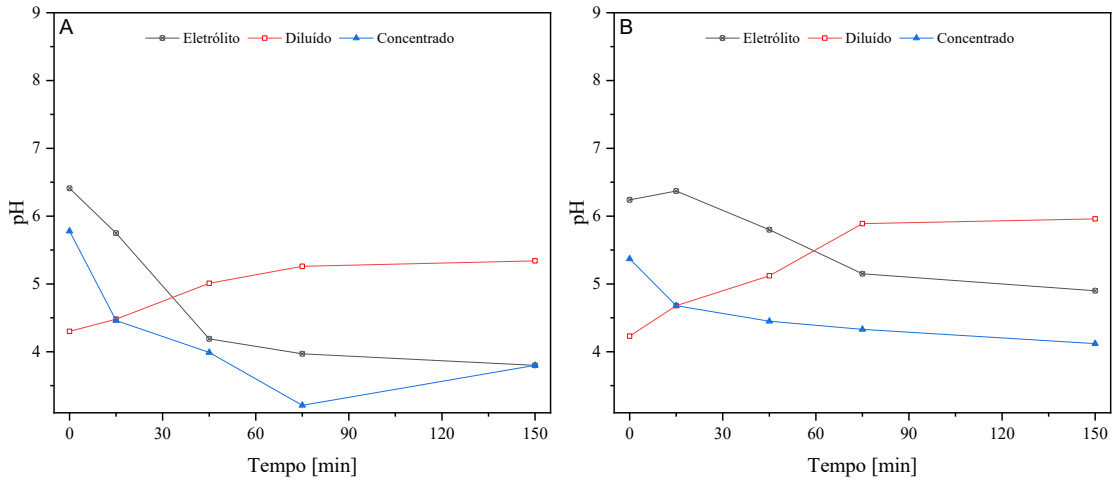


Figura 4-53 – pH *versus* tempo das amostras de água coletadas dos: A) Rio Doce e B) Rio Gualaxo do Norte.

A Figura 4.58 apresenta o aumento da condutividade das soluções do eletrólito e do concentrado e diminuição da condutividade da solução diluída (amostra), comportamento esperado pela redução de íons da última solução. Essas alterações ocorrem em ambas as amostras. Comportamento esperado de acordo com Dos Santos (2016), que aponta a troca de íons como principal fator das alterações das concentrações das condutividades.

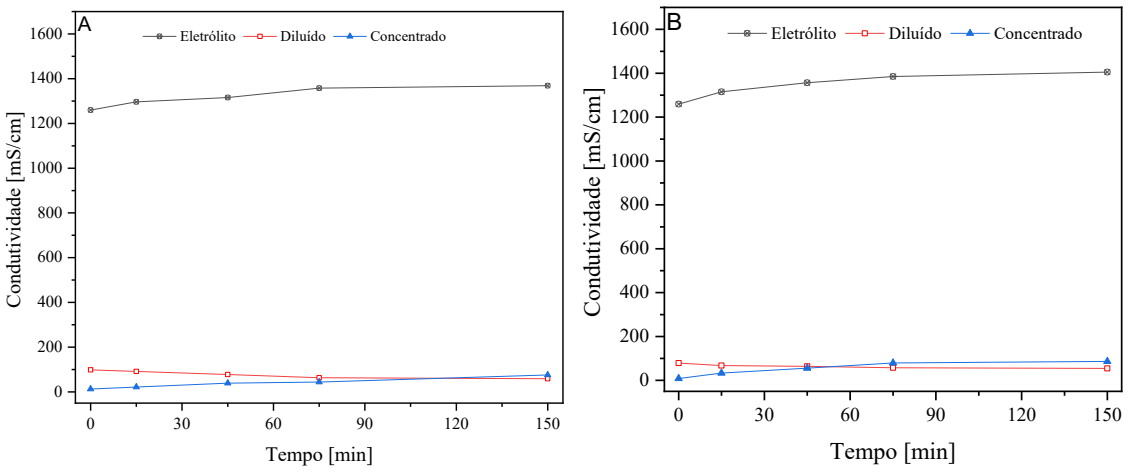


Figura 4-54 – Condutividade *versus* tempo das amostras de água coletadas dos: A) Rio Doce e B) Rio Gualaxo do Norte.

Por fim, as concentrações de cromo, ferro e manganês aparecem na Figura 4.59-A do Rio Doce e Figura 4.59-B do Rio Gualaxo do Norte. As concentrações iniciais são mais baixas devido a filtragem inicial. As taxas de remoção do cromo, ferro e manganês no Rio Doce

foram de 68,2%, 91,3% e 85,7%, respectivamente. Já no Rio Gualaxo do Norte, o percentual de remoção do cromo, ferro e manganês foi de 72,8%, 80,1% e 78,7%, respectivamente. Ao fim do experimento, constata-se a possível utilização das membranas de troca iônica produzidas nesse trabalho para remoção de íons metálicos presentes em efluentes contaminados.

Dos Santos (2020) preparou um efluente sintético com concentrações de ferro, manganês e zinco, fazendo uso de membranas comerciais. Obteve taxas de remoção de íons de 40, 48 e 54% para o manganês, ferro e zinco, respectivamente. Dos Santos (2020) aponta ainda, que as membranas possuem maior afinidade com o manganês devido as taxas de retenção dos íons nas membranas de troca iônica estudadas.

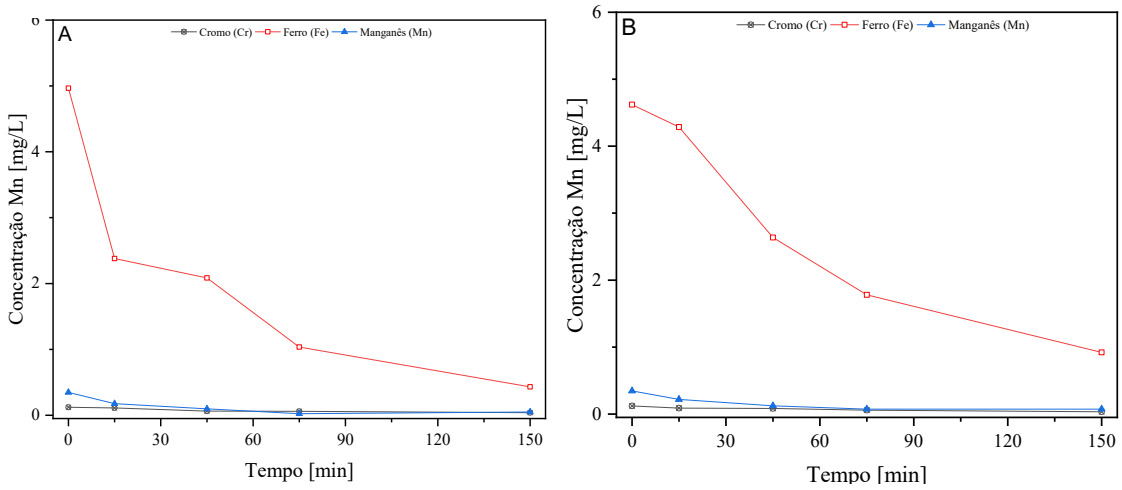


Figura 4-55 – Concentração de cromo, ferro e manganês ao longo do tempo das amostras de água coletadas dos: A) Rio Doce e B) Rio Gualaxo do Norte.

5 CONCLUSÕES

No presente estudo foram produzidas membranas heterogêneas de troca iônica com duas diferentes matrizes poliméricas: polissulfona e polietersulfona, com o intuito de utilização em processos de eletrodiálise para separação de metais de efluentes contaminados.

O uso de óxido de grafeno apresentou aumento significativo na permeabilidade das membranas de polissulfona e polietersulfona. Comportamento similar ocorreu com o índice de troca iônica, não apresentando, no entanto, diferença significativa entre a concentração de 2,5 ou 5,0% do óxido de grafeno (OG).

A morfologia das membranas comparada com o uso ou não de óxido de grafeno apontou diferença na distribuição morfológica da estrutura da membrana com a adição de OG. Através da análise de microscopia de força atômica, as membranas com adição de OG aumentaram a rugosidade, podendo apresentar vantagens na seletividade da membrana, apesar de, possivelmente, aumentar a probabilidade de incrustação na sua superfície.

O uso das membranas de polissulfona na célula de diálise apresentou melhor comportamento da troca de íons com incorporação de óxido de grafeno concomitantes as resinas, mesmo com a redução da concentração das resinas. A escolha por manter a proporção de 5% na produção das membranas de polissulfona ocorreu por apresentar maior vazão de permeabilidade quando comparada a condição de 2,5%. A utilização de soluções de NaCl e HCl a 0,1 M mostrou comportamento característico de soluções regenerantes nas membranas durante o experimento de diálise o que motivou a escolha dessas concentrações para a realização da limpeza das membranas no experimento de eletrodiálise.

O experimento de eletrodiálise apresentou taxas de remoção de íons de Mn^{+2} superiores a 90% da solução diluída com a utilização de membranas de polissulfona com óxido de grafeno antes e depois da limpeza. Enquanto as membranas sem adição de óxido de grafeno apresentaram valores acima de 80% após a limpeza. As membranas com óxido de grafeno também apresentaram maior taxa de retenção dos íons de Mn^{+2}. Ao final de cada ensaio foi notória a diminuição da capacidade de separação dos íons, independente das características das membranas. A determinação da corrente limite mostrou que a utilização do óxido de grafeno demandou entre 16,7% e 29,3% a mais de consumo de energia.

Para as membranas de polietersulfona, os percentuais de remoção dos íons de Mn^{+2} superaram 94% para as membranas de troca iônica e 95% para as condições com óxido de grafeno, mesmo após a regeneração das membranas. Assim como nas membranas de polissulfona, houve maior demanda energética para uso de membranas com óxido de grafeno, porém essas apresentaram maiores vazões de permeabilidade e maiores valores percentuais de remoção dos íons de Mn^{+2}.

A caracterização da amostra do Rio Gualaxo do Norte e da amostra do Rio Doce apresentou a necessidade de tratamento para separação de elementos metálicos presentes na água. Visto que, foram identificados índices de concentração dos íons Cr^{+6}, Fe^{+2} e Mn^{+2} muito acima dos limites estabelecidos nas Resoluções do CONAMA (2005 e 2011). Na análise mineralógica foi identificada a presença de hematita e goetita, características da exploração do minério de ferro. As concentrações mais baixas de sedimentos e dos íons metálicos na amostra coletada do Rio Doce quando comparada às do Rio Gualaxo do Norte demonstram diluição da presença do rejeito da barragem de Fundão. O que sugere necessidade maior de recuperação e tratamento nos locais mais próximos da barragem.

Os índices de remoção de cromo, ferro e manganês nas amostras do Rio Doce e do Rio Gualaxo do Norte chegou a 91,3% para o ferro, 85,7% para o manganês e 72,8 de remoção do cromo na amostra analisada. Apontando maior afinidade das membranas de polietersulfona com adição de 2,5% de óxido de grafeno com os íons de ferro e manganês, quando comparadas aos de cromo.

Sendo assim, os dados obtidos durante a realização deste estudo demonstram que a utilização de resina de troca iônica na fabricação de membranas heterogêneas de troca iônica é uma alternativa à utilização de membranas comerciais. O uso do óxido de grafeno, concomitante as resinas, mostrou-se promissor por apresentar melhor seletividade, distribuição da camada porosa na estrutura da membrana e maior taxa de remoção de íons, apesar da maior demanda de energia. Sugerindo assim, a utilização de membranas heterogêneas de troca iônica com incorporação de resinas de troca iônicas e óxido de grafeno para aplicação de remoção de íons metálicos em diferentes efluentes contaminados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os tópicos abaixo são apresentados como sugestões para trabalhos futuros relacionados ao uso de membranas de troca iônica na unidade experimental de eletrodiálise:

- Uso de membranas bipolares concomitantes às membranas de troca iônica na célula de eletrodiálise;
- Modelagem da troca iônica durante o experimento de eletrodiálise;
- Mapeamento de mais pontos de coleta de amostras dos rios para posteriores caracterizações e possíveis tratamentos;
- Utilização de outras matrizes poliméricas para a produção de membranas de troca iônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADELLI, G. R.; BALGURI, S. P.; BHAGAV, P.; RAMAN, V.; MAJUMDAR, S. Diclofenac sodium ion exchange resin complex loaded melt cast films for sustained release ocular delivery. **Drug Delivery**, v. 24, n. 1, p. 370–379, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1080/10717544.2016.1256000

AGUIAR, V. M. de C.; NETO, J. A. B.; QUARESMA, V. da S.; BASTOS, A. C.; ATHAYDE, J. P. M. de. Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce river continental shelf before and after the biggest environmental disaster in Brazil: The collapse of the Fundão dam. **Journal of Environmental Management**, v. 272, n. May, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111086

AL-AMSHAWEE, S.; YUNUS, M. Y. B. M.; AZODDEIN, A. A. M.; HASSELL, D. G.; DAKHIL, I. H.; HASAN, H. A. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, n. March 2019, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231

ALHARATI, A.; SWESI, Y.; FIATY, K.; CHARCOSSET, C. Boron removal in water using a hybrid membrane process of ion exchange resin and microfiltration without continuous resin addition. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 32–39, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.03.002

ALKHOUZAAM, A.; QIBLAWEY, H. Synergetic effects of dodecylamine-functionalized graphene oxide nanoparticles on antifouling and antibacterial properties of polysulfone ultrafiltration membranes. **Journal of Water Process Engineering**. v. 42, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102120

ALVAREZ, C. C.; BRAVO GÓMEZ, M. E.; HERNÁNDEZ ZAVALA, A. Hexavalent chromium: Regulation and health effects. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 65, n. January, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2021.126729

AMAN, R. M. okhta.; MESHALI, M. M. ohame.; ABDELGHANI, G. M. ahmou. Ion-exchange complex of famotidine: sustained release and taste masking approach of stable

liquid dosage form. **Drug discoveries & therapeutics**, v. 8, n. 6, p. 268–275, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.5582/ddt.2014.01043

AMORIM, V. A.; MULLER, F.; HOCEVAR, M. A.; HANSEN, B.; MENEGUZZI, L. O. Membranas aniônicas heterogêneas desenvolvidas a partir de resina de troca iônica e matriz de polisulfona para aplicação em eletrodiálise. p. 7598–7607, 2016.

ANA. . *[s. l.]*, 2020. Disponível em: https://www.gov.br/ana/pt-br/todos-os-documentos-do-portal/documentos-spr/mapas-regioes-hidrograficas/atlantico-sudeste-para-site-ana-a0.pdf. Acesso em: 7 dez. 2020.

ANADÃO, P. **Ciência e tecnologia de membranas**. São Paulo: *[s. n.]*, 2010.

ATHIRA, V. B.; MOHANTY, S.; 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**, v. 25, n. August, p. 101544, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101544

BAGHODRAT, M.; MEHRI, F.; ROWSHANZAMIR, S. Electrochemical performance and enhanced nitrate removal of homogeneous polysulfone-based anion exchange membrane applied in membrane capacitive deionization cell. **Desalination**, v. 496, n. May, p. 114696, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114696

BARROS, K. S.; MARTÍ-CALATAYUD, M. C.; PÉREZ-HERRANZ, V.; ESPINOSA, D. C. R. A three-stage chemical cleaning of ion-exchange membranes used in the treatment by electrodialysis of wastewaters generated in brass electroplating industries. **Desalination**, v. 492, n. August, p. 114628, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114628

BELFER, S.; FAINCHTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. **Journal of Membrane Science**, v. 172, n. 1–2, p. 113–124, 2000. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00316-1

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª Ed. ed.LTC, 2008..

COIMBRA, K. T. O.; ALCÂNTARA, E.; DE SOUZA FILHO, C. R. Possible contamination of the Abrolhos reefs by Fundao dam tailings, Brazil – New constraints based on satellite data. **Science of the Total Environment**, v. 733, n. November 2015, p. 138101, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138101

CONAMA. **Resolução nº 357/2005**. *Disponível em:* https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf

CONAMA. **Resolução nº430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646.

COUTO, F. R.; FERREIRA, A. de M.; PONTES, P. P.; MARQUES, A. R. Physical, chemical and microbiological characterization of the soils contaminated by iron ore tailing mud after Fundão Dam disaster in Brazil. **Applied Soil Ecology**, v. 158, n. September 2020, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103811

COWAN, D. A.; BROWN, J. H. Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells. **Industrial & Engineering Chemistry**, p. 1445–1448, 1959. Disponível em: https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie50600a026

DAVILA, R. B.; FONTES, M. P. F.; PACHECO, A. A.; FERREIRA, M. da S. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136151, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136151

DOS REIS, D. A.; MARQUES, L. de S.; NASCIMENTO, L. P.; SANTIAGO, A. da F. Risk potential of bottom sediments affected by mining tailings from the Fundão dam/ Brazil Riesgo. **Orphanet Journal of Rare Diseases**, v. 9, p. 19, 2020. Disponível em: https://doi.org/http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4041 Reis,

DOS SANTOS, C. S. L. **Aplicação do processo de eletrodiálise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbio aplicação do processo de eletrodiálise na remoção de cromo em efluente sintético advindo de biorreator anaeróbio**.Dissertação de mestrado, 2016. - Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

DOS SANTOS, C. S. L. **O uso da eletrodiálise para remoção de metais de efluentes**

contaminados. Tese de doutorado, 2020 - Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

DUARTE, E. B.; NEVES, M. A.; DE OLIVEIRA, F. B.; MARTINS, M. E.; DE OLIVEIRA, C. H. R.; BURAK, D. L.; ORLANDO, M. T. D. A.; RANGEL, C. V. G. T. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. **Chemosphere**, v. 262, p. 127879, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127879

ENGEL, A. B. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPOSTAS DE TRIACETATO DE CELULOSE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELECTROSPINNING**. 2011. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

FARROKHARA, M.; DOROSTI, F. New high permeable polysulfone/ionic liquid membrane for gas separation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 9, p. 2301–2311, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.04.002

FERNANDES, K. N. Qualidade das águas nos rios Gualaxo do Norte, Gualaxo do Sul e do Carmo, afluentes do alto rio Doce (Watu). p. 223, 2017.

FIGUEIREDO, M. D.; LAMEIRAS, F. S.; ARDISSON, J. D.; ARAUJO, M. H.; TEIXEIRA, A. P. de C. Tailings from Fundão Tragedy: Physical–Chemical Properties of the Material That Remains by Candonga Dam. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 5, p. 636–642, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1002/ieam.4227

Fundação Renova, 2021. Disponível em: https://www.fundacaorenova.org/wp-content/uploads/2021/04/boletim-semanal-periodo-chuvoso_05.04.2021.pdf. Acesso em: 8 abr. 2021.

GALIANO, F.; BRICEÑO, K.; MARINO, T.; MOLINO, A.; CHRISTENSEN, K. V.; FIGOLI, A. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 564, n. May, p. 562–586, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.059

GALUCHI, T. P. D. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. 2010. - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2010.

GUERRA, M. B. B.; TEANEY, B. T.; MOUNT, B. J.; ASUNSKIS, D. J.; JORDAN, B. T.; BARKER, R. J.; SANTOS, E. E.; SCHAEFER, C. E. G. R. Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 7, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11270-017-3430-5

GUO, M.; LIU, B.; GUAN, S.; LI, L.; LIU, C.; ZHANG, Y.; JIANG, Z. Novel sulfonated poly(ether ether ketone)s containing nitrile groups and their composite membranes for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 15, p. 4613–4621, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.036

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. 1ª ed. ed. COPPE/UFRJ, 2006.

HEINONEN, J.; ZHAO, Y.; VAN DER BRUGGEN, B. A process combination of ion exchange and electrodialysis for the recovery and purification of hydroxy acids from secondary sources. **Separation and Purification Technology**, v. 240, n. November 2019, p. 116642, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116642

HOSSEINI, S. M.; RAFIEI, S.; HAMIDI, A. R.; MOGHADASSI, A. R.; MADAENI, S. S. Preparation and electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranes filled with zeolite nanoparticles: Ionic transport property in desalination. **Desalination**, v. 351, p. 138–144, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.036

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja01539a017

IBRAM. . Instituto Brasileiro de Mineração, 2020. Disponível em: https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2020/07/PPT-FINAL-COMPLETO-SITE-E-PORTAL.pdf. Acesso em: 10 dez. 2020.

IBRAM. . Instituto Brasileiro de Mineração, 2021. Disponível em: https://www.gov.br/pt-br/noticias/financas-impostos-e-gestao-publica/2021/02/desempenho-do-setor-mineral-em-2020-supera-expectativas. Acesso em: 10 dez. 2020.

IONITA, M.; PANDELE, A. M; CRICA, L. E.; OBREJA, A. C. Preparation and

characterization of polysulfone/ammonia-functionalized graphene oxide composite membrane material. **High Performance Polymers**. V. May, p. 1-8, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1177/0954008315576233

JARMA, Y. A.; ÇERMIKLI, E.; İPEKÇI, D.; ALTIOK, E.; KABAY, N. Comparison of two electrodialysis stacks having different ion exchange and bipolar membranes for simultaneous separation of boron and lithium from aqueous solution. **Desalination**, v. 500, n. August, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114850

JEONG, Y.; KIM, Y.; JIN, Y.; HONG, S.; PARK, C. Comparison of filtration and treatment performance between polymeric and ceramic membranes in anaerobic membrane bioreactor treatment of domestic wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 199, n. January, p. 182–188, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.057

JIN, Y.; ZHAO, Y.; LIU, H.; SOTTO, A.; GAO, C.; SHEN, J. A durable and antifouling monovalent selective anion exchange membrane modified by polydopamine and sulfonated reduced graphene oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 116–123, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.053

JYOTHI, M. S.; NAYAK, V.; PADAKI, M.; GEETHA BALAKRISHNA, R.; SOONTARAPA, K. Aminated polysulfone/TiO2 composite membranes for an effective removal of Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 283, n. Vi, p. 1494–1505, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.116

KAMCEV,J.; PAUL, D. R.; MANNING, G.S.; FREEMAN, B. D. Ion Diffusion Coefficients in Ion Exchange Membranes: Significance of Counterion Condensation. **Macromolecules**, v. 51 n. 15, p. 5519-5529, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00645

KANG, Y.; OBAID, M.; JANG, J.; HAM, M. Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process. **Chemosphere**, v. 207, n. Sep, p. 581-589, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.141

KARIDURAGANAVAR, M. Y.; NAGARALE, R. K.; KITTUR, A. A.; KULKARNI, S. S. Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. **Desalination**, v. 197, n. 1–3, p. 225–246, 2006. Disponível em:

https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.019

KEAWSUPSAK, K.; JAIYU, A.; PANNOI, J.; SOMWONGSA, P.; WANTHAUSK, N.; SUEPRASITA, P.; EAMCHOTCHAWALIT, C. Poly(lactic acid)/biodegradable polymer blend for the preparation of flat-sheet membrane. **Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)**, v. 69, n. 9, p. 99–102, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.11113/jt.v69.3405

KULESHOV, V. **The Major Epochs and Phases of Manganese Accumulation in the Earth's History**. Elsevier Inc., 2017. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803165-0.00004-5

LEE, S.; MENG, W.; WANG, Y.; WANG, D.; ZHANG, M.; WANG, G.; CHENG, J.; ZHOU, Y.; QU, W. Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes during electrodialysis process. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 12, n. 1, p. 159–166, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.018

LI, M.; SUN, M.; LIU, W.; ZHANG, X.; WU, C.; WU, Y. Quaternized graphene oxide modified PVA-QPEI membranes with excellent selectivity for alkali recovery through electrodialysis. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 153, p. 875–886, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.026

LI, Z.; JIANG, Z.; TIAN, H.; WANG, S.; ZHANG, B.; CAO, Y.; HE, G.; LI, Z.; WU, H. Preparing alkaline anion exchange membrane with enhanced hydroxide conductivity via blending imidazolium-functionalized and sulfonated poly(ether ether ketone). **Journal of Power Sources**, v. 288, p. 384–392, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.112

LIMA, J. M. G. de. **Produto 12 - Minério de Cromo**, 2009. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/P12_RT21_Perfil_da_Mineraxo_de_Cromo.pdf/8c3436dc-35e0-5e8a-993c-e1b25de18760?version=1.0. Acesso em: 13 mar. 2021.

LIMA, R. M. F.; ABREU, F. D. P. V. F. Characterization and concentration by selective flocculation/magnetic separation of iron ore slimes from a dam of Quadrilátero Ferrífero - Brazil. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 2, p. 2021–2027, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.034

LUO, T.; ABDU, S.; WESSLING, M. Selectivity of ion exchange membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 555, n. December 2017, p. 429–454, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051

MACHADO, I. F.; SILVIA, S. F. 500 years of mining in Brazil: A brief review. **Resources Policy**, v. 27, n. 1, p. 9–24, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0301-4207(01)00004-6

MARTA-ALMEIDA, M.; MENDES, R.; AMORIM, F. N.; CIRANO, M.; DIAS, J. M. Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 359–364, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.039

MEDINA-GONZALEZ, Y.; AIMAR, P.; LAHITTE, J. F.; REMIGY, J. C. Towards green membranes: Preparation of cellulose acetate ultrafiltration membranes using methyl lactate as a biosolvent. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 4, n. 1, p. 75–83, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1080/19397038.2010.497230

MEIRELES, I. T.; PORTUGAL, C.; ALVES, V. D.; CRESPO, J. G.; COELHOSO, I. M. Impact of biopolymer purification on the structural characteristics and transport performance of composite polysaccharide membranes for pervaporation. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 179–187, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.011

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011**, Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html.

MONDAL, N. K.; CHAKRABORTY, S. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Water Science**, v. 10, n. 2, p. 1–10, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13201-020-1142-2

NASSER, R. **Separation processes with (bio)membranes: Overview and new phenomenological classification**. Elsevier Inc., 2020. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818134-8.00005-5

PARK, C. H.; BAE, H.; CHOI, W.; LEE, K.; OH, D. gyun; LEE, J. J. H.; LEE, J. J. H. Thin film composite membrane prepared by interfacial polymerization as an ion exchange

membrane for salinity gradient power. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 362–371, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.044

PIELESZ, A.; BINIAŚ, W. Cellulose acetate membrane electrophoresis and FTIR spectroscopy as methods of identifying a fucoidan in Fucus vesiculosus Linnaeus. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 18, p. 2676–2682, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.09.027

PRASAD, S.; YADAV, K. K.; KUMAR, S.; GUPTA, N.; CABRAL-PINTO, M. M. S.; REZANIA, S.; RADWAN, N.; ALAM, J. Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 285, n. August 2020, p. 112174, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174

Processos de separação. . *[s. l.]*, 2021. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=57&Itemid=206#2.

PUSHKAR, B.; SEVAK, P.; PARAB, S.; NILKANTH, N. Chromium pollution and its bioremediation mechanisms in bacteria: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 287, n. March, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112279

QUEIROZ, H. M.; NÓBREGA, G. N.; FERREIRA, T. O.; ALMEIDA, L. S.; ROMERO, T. B.; SANTAELLA, S. T.; BERNARDINO, A. F.; OTERO, X. L. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Science of the Total Environment**, v. 637–638, p. 498–506, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370

QUEIROZ, H. M.; YING, S. C.; ABERNATHY, M.; BARCELLOS, D.; GABRIEL, F. A.; OTERO, X. L.; NÓBREGA, G. N.; BERNARDINO, A. F.; FERREIRA, T. O. Manganese: The overlooked contaminant in the world largest mine tailings dam collapse. **Environment International**, v. 146, n. November 2020, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106284

RAJESH, S.; MURTHY, Z. V. P. Ultrafiltration membranes from waste polyethylene terephthalate and additives: Synthesis and characterization. **Quimica Nova**, v. 37, n. 4, p.

653–657, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140097

RAN, J.; WU, L.; HE, Y.; YANG, Z.; WANG, Y.; JIANG, C.; GE, L.; BAKANGURA, E.; XU, T. Ion exchange membranes: New developments and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 522, p. 267–291, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033

RODRIGUES, M. S.; MOREIRA, F. S.; CARDOSO, V. L.; DE RESENDE, M. M. Soy molasses as a fermentation substrate for the production of biosurfactant using Pseudomonas aeruginosa ATCC 10145. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 22, p. 18699–18709, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11356-017-9492-5

RÖLLIN, H. B.; NOGUEIRA, C. M. C. A. **Manganese: Environmental pollution and health effects**. Second Edi ed.: Elsevier, 2019. v. 4*E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11530-1

SIVANESWARIS, S.; KARTHIKEYAN, E.; VEENA, D.; CHANDANA, P. J.; SUMANA, S. P.; SUBHASHREE, P.; RAMYA, L.; RAJALAKSHMI, R.; KUMAR, C. K. A. Physiochemical characterization of taste masking levetiracetam ion exchange resinates in the solid state and formulation of stable liquid suspension for pediatric use. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 5, n. 2, p. 126–133, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.04.004

SCARAZZATO, T.; BARROS, K. S.; BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S.; ESPINOSA, D. C. R.; BERNARDES, A. M. B.; AMADO, F. D. R.; PÉREZ-HERRANZ, V. **Achievements in electrodialysis processes for wastewater and water treatment**. *[S. l.]*: Elsevier Inc., 2020. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817378-7.00005-7

SHUKLA, G.; SHAHI, V. K. Sulfonated poly(ether ether ketone)/imidized graphene oxide composite cation exchange membrane with improved conductivity and stability for electrodialytic water desalination. **Desalination**, n. May 2017, p. 200–208, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.03.018

SILVA, C. L. de M.; RIBEIRO, S. R. F. L.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al2O3 composite membranes with graphene oxide as intermediate layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45,

n. 43, p. 22990–23005, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.117

SILVA, D. do E. S. L. da. Síntese E Caracterização De Membranas Condutoras Híbridas Baseadas Em Poli (Éter Imida) Para Uso Em Célula a Combustível. 2011.

SILVA, M. A.; BELMONTE-RECHE, E.; DE AMORIM, M. T. P. Morphology and water flux of produced cellulose acetate membranes reinforced by the design of experiments (DOE). **Carbohydrate Polymers**, v. 254, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117407

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica dos compostos orgânicos**. 6ª ed. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2000.

SPIER, C. A.; KUMAR, A.; NUNES, A. P. L. Mineralogy and genesis of rare Al-phosphate minerals in weathered itabirite and iron ore from the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **Ore Geology Reviews**, v. 118, n. August 2019, p. 103359, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103359

THORAT, G.; GUPTA, S.; MURTHY, Z. V. P. Synthesis, characterization and application of PVA/ionic liquid mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 10, p. 1402–1411, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.02.011

VALE, 2021. Disponível em: http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/servicos-para-comunidade/minas-gerais/atualizacoes_brumadinho/Documents/PT/entenda-as-barragens-da-vale-pt.html. Acesso em: 10 fev. 2021.

VINCENT, I.; KRUGER, A.; BESSARABOV, D. Development of efficient membrane electrode assembly for low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 10752–10761, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.069

VINODHINI, P. A.; SANGEETHA, K.; THANDAPANI, G.; SUDHA, P. N.; JAYACHANDRAN, V.; SUKUMARAN, A. FTIR, XRD and DSC studies of nanochitosan, cellulose acetate and polyethylene glycol blend ultrafiltration membranes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 1721–1729, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.122

WANG, W.; BAI, Q.; LIANG, T.; BAI, H.; LIU, X. Preparation of amino-functionalized regenerated cellulose membranes with high catalytic activity. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 944–951, 2017 a. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.096

WANG, W.; FU, R.; LIU, Z.; WANG, H. Low-resistance anti-fouling ion exchange membranes fouled by organic foulants in electrodialysis. **Desalination**, v. 417, n. May, p. 1–8, 2017 b. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.013

WARSINGER, D. M. et al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.01.004

ZHANG, Y.; LIU, R.; LANG, Q.; TAN, M.; ZHANG, Y. Composite anion exchange membrane made by layer-by-layer method for selective ion separation and water migration control. **Separation and Purification Technology**, v. 192, n. October 2017, p. 278–286, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.022

ZUO, H. R.; LU, H.; CAO, G. P.; WANG, M.; WANG, Y. Y.; LIU, J. M. Ion exchange resin blended membrane: Enhanced water transfer and retained salt rejection for forward osmosis. **Desalination**, v. 421, n. May, p. 12–22, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.021