

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M
Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE PARA REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS
EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO: UM ESTUDO DE CASO NA
REPRESA LOMBA DO SABÃO, PORTO ALEGRE - RS

Karine Rodeghiero

Porto Alegre, dezembro de 2022

Karine Rodeghiero

Licenciada em Química

APLICAÇÃO DA ELETRODIÁLISE PARA REMOÇÃO DE FERRO E MANGANÊS
EM ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO: UM ESTUDO DE CASO NA
REPRESA LOMBA DO SABÃO, PORTO ALEGRE - RS

Dissertação para obtenção do
título de Mestra em Engenharia na área
de Ciência e Tecnologia dos Materiais
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi

Porto Alegre, dezembro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Helena Lucas Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA:

Diretor: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

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

Coordenador: Afonso Reguly

Coordenador Substituto: Andréa Moura Bernardes

*Dedico aos meus pais,
marido, irmãos e sobrinho.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais, Elisabete e Cleber, meus irmãos, Priscila, Patrick e Kendra e ao meu sobrinho Matheus, por me incentivar e apoiar em todos os momentos da minha vida.

Ao meu marido Pablo, pelo companheirismo, apoio, incentivo e auxílio em todos os momentos.

Ao meu orientador Alvaro, pelo acolhimento, paciência, ensinamentos e incentivo durante a elaboração desta dissertação.

Aos colegas do Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre, por todo apoio e boa vontade na realização das coletas de amostras utilizadas nesta dissertação.

Ao Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre, pelo tempo disponibilizado, incentivo à formação e disponibilização de dados.

Aos colegas do LACOR e servidores do PPGE3M, por todo auxílio, disponibilidade e competência.

Ao LACOR, por disponibilizar sua estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

À UFRGS, por proporcionar ensino público de qualidade apesar de todas as adversidades.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	17
2.1.	Objetivo geral.....	17
2.2.	Objetivos específicos.....	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1.	Ferro e Manganês.....	18
3.2.	Tratamento convencional de água e a remoção do Ferro e do Manganês.....	19
3.3.	Represa da Lomba do Sabão.....	21
3.4.	Eletrodiálise.....	23
3.4.1.	Célula de Eletrodiálise.....	25
3.4.2.	Membranas íon seletivas.....	26
3.4.3.	Espaçadores.....	26
3.4.4.	Eletrodos e reações.....	27
3.4.5.	Parâmetros de controle.....	28
3.4.5.1.	Permesseletividade da membrana.....	28
3.4.5.2.	Densidade de Corrente Limite e Polarização por Concentração.....	28
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1.	Reagentes.....	31
4.2.	Soluções.....	31
4.3.	Equipamentos.....	33
4.4.	Membranas íon-seletivas.....	33
4.5.	Célula de Eletrodiálise.....	35
4.6.	Ensaio de Eletrodiálise.....	36
4.6.1.	Determinação da densidade de corrente.....	37
4.6.2.	Ensaio de ED com Amostra Sintética.....	38
4.6.3.	Ensaio de ED com Amostra Real.....	38
4.6.4.	Ensaio de ED com etapa de pré-tratamento.....	39
4.7.	Análises.....	40
4.7.1.	Determinação de Ferro e Manganês por ICP/OES.....	41

4.7.2.	Análise de pH	42
4.7.3.	Análise de condutividade	42
4.7.4.	Determinação de Ferro e Manganês por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X	43
4.7.5.	Determinação de Carbono orgânico	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1.	Avaliação da Composição das Membranas	45
5.2.	Curvas de corrente-tensão	46
5.3.	Ensaio de ED com Amostra Sintética	48
5.3.1.	Avaliação dos ensaios de ED com Amostra Sintética	48
5.4.	Ensaio de ED com Amostra Real.....	57
5.4.1.	Avaliação dos Ensaio de ED com Amostra Real	58
5.5.	Experimento de Eletrodialise com etapa de pré- tratamento	68
5.5.1.	Avaliação dos ensaios de ED com etapa de pré-tratamento	69
6.	CONCLUSÕES.....	80
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	82
8.	REFERÊNCIAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Imagem aérea da Represa da Lomba do Sabão.....	21
Figura 2 : Ponto de captação da ETA Lomba do Sabão.	22
Figura 3 : Representação de uma célula de ED com cinco compartimentos, contendo membranas catiônicas (MC) e membranas aniônicas (MA).....	25
Figura 4 : Curva corrente-potencial típica de uma membrana íon-seletiva com três regiões.	30
Figura 5 : Imagem das membranas utilizadas antes da realização dos ensaios MA (HDX200) e MC (HDX100).....	34
Figura 6 : Esquema da célula de ED utilizada neste trabalho.	36
Figura 7 : Fluxograma dos ensaios realizados com a amostra sintética contendo 6,0 mg L ⁻¹ Fe e 0,6 mg L ⁻¹ Mn.	38
Figura 8 : Fluxograma das etapas realizadas durante os ensaios com a amostra real coletada na Represa Lomba do Sabão.	39
Figura 9 : Fluxograma das etapas realizadas durante os ensaios de ED com etapa de pré-tratamento.....	40
Figura 10 : Digestão ácida para determinação de Ferro e Manganês de amostras coletadas durante experimentos com amostra real.....	42
Figura 11 : Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X utilizado para a realização de análises nas membranas.....	44
Figura 12 : Espectros de FR-X das membranas MA (HDX200) e MC (HDX100) antes da realização dos ensaios, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.....	45
Figura 13 : Curvas de corrente-potencial das membranas MC e MA em contato com a amostra sintética e com solução dos CA e CC contendo 0,5 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	46
Figura 14 : Curvas de corrente-tensão das membranas MC e MA em contato com a amostra real e com solução dos CA e CC contendo 0,5 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	47

Figura 15: Curvas de corrente-tensão das membranas MC e MA em contato com a amostra real após pré-tratamento e com solução dos CA e CC contendo 0,5g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	48
Figura 16: Valores médios da variação de pH no decorrer dos ensaios, no compartimento do diluído contendo a amostra sintética e nos compartimentos de CA e CC, esses contendo solução de 0,5 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	49
Figura 17: Taxa de redução média da condutividade da amostra sintética no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.....	50
Figura 18: Variação da condutividade dos compartimentos de CA e CC no decorrer das 7 horas de ensaios de ED com amostra real.....	51
Figura 19: Taxa de remoção média do Ferro e do Manganês da amostra sintética no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.....	52
Figura 20: Variação da concentração de Ferro durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra sintética e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	53
Figura 21: Variação da concentração de Manganês durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra sintética e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	54
Figura 22: Membranas utilizadas durante experimento com amostra sintética.	55
Figura 23: Espectros de FR-X das membranas MC-1 MC-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra sintética, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.	56
Figura 24: Espectros de FR-X das membranas MA-1 MA-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra sintética, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.	57
Figura 25: Valores médios da variação de pH no decorrer dos ensaios, no compartimento do diluído contendo a amostra real e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5 g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	59

Figura 26: Taxa de redução média da condutividade da amostra real no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.....	60
Figura 27: Variação da condutividade dos compartimentos de CA e CC no decorrer das 7 horas de ensaios de ED com amostra real.....	61
Figura 28: Variação da concentração de Ferro durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	63
Figura 29: Variação da concentração de Manganês durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	64
Figura 30: Membranas utilizadas durante o experimento com amostra real.	64
Figura 31: Espectros de FR-X das membranas MC-1 MC-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.	66
Figura 32: Espectros de FR-X das membranas MA-1 MA-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.	67
Figura 33: Valores médios da variação de pH no decorrer dos ensaios, no compartimento do diluído contendo a amostra real após pré-tratamento e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	70
Figura 34: Taxa de redução média da condutividade da amostra real após pré-tratamento, no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.....	71
Figura 35: Variação da condutividade dos compartimentos de CA e CC no decorrer das 7 horas de ensaios de ED com amostra após pré-tratamento.....	72
Figura 36: Taxa de remoção média do Ferro e do Manganês da amostra real após pré-tratamento no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio. ...	73
Figura 37: Variação da concentração de Ferro durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real após pré- tratamento e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g.L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄	74

Figura 38: Variação da concentração de Manganês durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real após pré- tratamento e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g.L}^{-1}$ de Na_2SO_4	75
Figura 39: Membranas utilizadas durante o experimento com amostra real após pré- tratamento.	75
Figura 40: Espectros de FR-X das membranas MC-1 MC-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real após pré-tratamento, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.....	77
Figura 41: Espectros de FR-X das membranas MA-1 MA-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real após pré-tratamento, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.....	78
Figura 42: Diagrama de tratamento de água proposto utilizando pré-tratamento com PAC e ED.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados históricos do tratamento de água da ETA Lomba do sabão.....	20
Tabela 2: Composição e preparo da solução concentrada contendo Ferro e Manganês.....	31
Tabela 3: Composição e preparo da amostra sintética contendo Ferro e Manganês.	32
Tabela 4: Composição e preparo do incremento de Fe e Mn na amostra real para o experimento com etapa de pré-tratamento.....	32
Tabela 5: Composição e preparo das soluções utilizadas nos reservatórios do sistema de ED.	32
Tabela 6: Características das membranas utilizadas.	34
Tabela 7: Resultados do monitoramento da concentração de Ferro e Manganês da amostra sintética contida no compartimento do diluído, durante 7 horas de ensaio.	52
Tabela 8: Caracterização da água da Represa Lomba do Sabão, coletada a uma profundidade de 5 metros.	58
Tabela 9: Resultados do monitoramento da concentração de Ferro e Manganês do diluído, ao longo do experimento com amostra real.....	62
Tabela 10: Resultados obtidos no estudo de avaliação da dosagem de PAC para pré-tratamento da amostra real.	68
Tabela 11: Resultados de Ferro e Manganês, comparação entre amostra real antes e após pré-tratamento.	69
Tabela 12: Resultados do monitoramento da concentração de Ferro e Manganês do diluído, ao longo do experimento com amostra real após pré-tratamento.....	72
Tabela 13: Resultados de COT, comparação entre amostra real antes e após pré-tratamento	74

RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo a avaliação de um sistema de Eletrodiálise (ED) para a remoção de Ferro e Manganês da água da Represa Lomba do Sabão. O estudo foi realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para a realização dos experimentos utilizaram-se amostras sintéticas e amostras reais. Realizaram-se os ensaios em um sistema de ED de bancada com cinco compartimentos. No desenvolvimento destes experimentos utilizaram-se soluções de sulfato de sódio no compartimento dos eletrodos e nos compartimentos dos concentrados. Para cada condição experimental determinou-se a densidade de corrente limite que seria utilizada. A amostra sintética foi preparada com padrões de Ferro e Manganês. A amostra real foi coletada na Represa Lomba do Sabão, situada em Porto Alegre, a uma profundidade de cinco metros. Para avaliar a eficiência da ED em remover estes metais, realizaram-se experimentos com três condições experimentais distintas, todos realizados em triplicata. No primeiro foi realizada a ED em amostra sintética. No segundo experimento foi tratada a amostra real. Para a realização do terceiro experimento, incluiu-se uma etapa de pré-tratamento da amostra real, aplicando cloreto de polialumínio (PAC) anterior à realização da ED. Durante os ensaios, foram realizadas análises de condutividade, pH e determinação de Ferro e Manganês. O estudo foi conduzido de forma a avaliar a remoção destes metais e o comportamento de ambos durante a realização da ED. Os resultados obtidos mostram que a combinação de ED e uma etapa de pré-tratamento, aumentam a eficiência do sistema quando comparado ao experimento com a amostra real. Ao avaliar a remoção dos metais obteve-se uma remoção de 89% para o Ferro e 98% para o Manganês.

Palavras-chave: Eletrodiálise. Ferro. Manganês. Lomba do Sabão. Tratamento de água.

ABSTRACT

This dissertation aimed to evaluate an Electrodialysis (ED) system for the removal of Iron and Manganese from the water of the Lomba do Sabão Reservoir. The study was carried out at the Laboratory of Corrosion, Protection and Recycling of Materials (LACOR) of the Federal University of Rio Grande do Sul. To carry out the experiments, synthetic samples and real samples were used. Tests are performed in a five-compartment benchtop ED system. In the development of these experiments, sodium sulfate solutions were used in the electrode compartment and in the concentrate compartments. For each experimental condition, the threshold current density that would be used was determined. The synthetic sample was prepared with Iron and Manganese standards. A real sample was collected at the Lomba do Sabão Reservoir, located in Porto Alegre, at a depth of five meters. To evaluate the efficiency of ED in removing these metals, experiments were carried out with three different experimental conditions, all carried out in triplicate. The first ED was performed on a synthetic sample. In the second experiment, the real sample was treated. In order to carry out the third experiment, a pre-treatment step of the real sample was included, applying polyaluminum chloride (PAC) before performing the DE. During the tests, analyzes of conductivity, pH and irrigation of Iron and Manganese were analyzed. The study was treated in order to evaluate the removal of these metals and the behavior of both during the conclusion of the ED. The obtained results show that the combination of ED and a pre-treatment step increases the efficiency of the system when compared to the experiment with a real sample. When evaluating the removal of the metals obtained, a removal of 89% for Iron and 98% for Manganese was obtained.

Keywords: Electrodialysis. Iron. Manganese. Lomba do Sabão. Water treatment.

1. INTRODUÇÃO

A demanda pelo uso de água cresceu de maneira significativa a partir da década de oitenta do século passado, devido a diversos fatores como crescimento populacional, desenvolvimento socioeconômico e aumento dos padrões de consumo. Cerca de 70 % do consumo global de água é destinado à agricultura e apenas 10% da água no mundo é utilizada para consumo familiar (BRASIL MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL, 2021).

O acesso à água em quantidade e qualidade suficientes é essencial para o desenvolvimento humano. O aumento expressivo na demanda hídrica afeta a garantia da segurança hídrica, principalmente em grandes cidades. Observa-se que os pontos de captação de água para tratamento estão cada vez mais distantes dos centros urbanos. Cerca de 40% dos municípios brasileiros são abastecidos exclusivamente por mananciais superficiais (BRASIL AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO, 2021).

No município de Porto Alegre a captação de água para tratamento é exclusivamente superficial, tendo como manancial o Lago Guaíba. Até o ano de 2013 o Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE) de Porto Alegre possuía um segundo manancial para captação: a Represa Lomba do Sabão, que abastecia a Estação de Tratamento de Água Lomba do Sabão.

A água presente nesta represa possui elevadas concentrações de Ferro (Fe), Manganês (Mn) e matéria orgânica. A estação presente no local foi desativada devido às reclamações recorrentes dos usuários com relação a cor, odor e sabor da água, além de outros problemas causados pela baixa qualidade da água captada. A estação foi desativada no ano de 2013.

Os mananciais podem conter elevadas concentrações de Ferro e Manganês, e na presença de matéria orgânica dissolvida, ocorre uma associação entre estas espécies, formando um complexo, que não é removido de maneira eficiente em um tratamento de água convencional (KNOCHÉ et al., 1991; DANTAS et al., 2011). O tratamento convencional de água para consumo humano consiste basicamente em:

coagulação, floculação, decantação e filtração. Para a remoção de complexos metálicos formados, utiliza-se diversas metodologias ou a combinação delas. Pode-se utilizar: pré-oxidação, adsorção por carvão ativado, filtração, dentre outras, porém com custo elevado e, em alguns casos, geração de resíduos sólidos (DANTAS et al., 2011).

Quando a água de abastecimento público tem significativas concentrações de Fe e Mn, isso pode gerar diversos problemas para o sistema de abastecimento público, podendo ser responsável por incrustações em tubulações, desenvolvimento de cor e odor na água, além de causar manchas em roupas. Concessionárias de tratamento de água implementam estratégias para o controle da quantidade de Fe e Mn na sua água tratada (KNOCHE, 1991). Embora a Organização Mundial da Saúde informe que o Fe e o Mn presentes na água potável não ocasionem prejuízos à saúde, é indicado que seja feito um tratamento para a remoção destes, pois causam características indesejáveis para o consumo humano, como cor, sabor e odor (WORD HEALTH ORGANIZATION, 2017). As estratégias buscadas para a remoção destes metais incluem os tratamentos de água não convencionais, tais como os processos de separação por membranas. Estes processos compreendem a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; ALI; ENNIGROU; HAMROUNI, 2013).

Neste contexto, a motivação para este trabalho foi avaliar a possibilidade da utilização da Eletrodialise como uma opção de tratamento para a remoção de Ferro e Manganês em água destinada para abastecimento público, proveniente da Represa da Lomba do Sabão.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o emprego de um sistema de Eletrodiálise para a remoção de Ferro e Manganês em água para utilização em abastecimento público, proveniente da Represa Lomba do Sabão situada na cidade de Porto Alegre - RS.

2.2. Objetivos específicos

- i. Avaliar a efetividade da remoção de Ferro e Manganês com a utilização da Eletrodiálise para uma amostra sintética;
- ii. Avaliar a efetividade da remoção de Ferro e Manganês para uma amostra real;
- iii. Avaliar a eficiência na remoção ao adicionar pré-tratamento na água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ferro e Manganês

A abundância do Ferro (Fe) na crosta terrestre é de 6,22%, já em corpos hídricos esse tem uma concentração média de 0,7 mg L⁻¹. O Manganês (Mn) é o décimo segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, sendo o quarto metal mais utilizado no mundo (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2017; RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS, 2022).

O Fe e o Mn podem ser encontrados naturalmente nas formas de hidróxidos, silicatos, carbonatos e sulfetos. Quando presentes em corpos hídricos que possuem pouco oxigênio dissolvido, como em águas subterrâneas e fundo de lagos, ambos se apresentam em sua forma solúvel Fe²⁺ e Mn²⁺. Caso expostos ao ar atmosférico, tanto o Fe quanto o Mn se oxidam às suas formas insolúveis Fe³⁺ e Mn⁴⁺ (RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS, 2022; SPERLING, 1995).

É comum encontrar a presença destes metais em águas utilizadas para abastecimento público. A existência destas espécies, nas redes de distribuição de água potável geram inconvenientes para as concessionárias de abastecimento. O Fe e o Mn causam incrustações em tubulações, facilitam a proliferação de bactérias ferruginosas e podem ser responsáveis pelo aparecimento de cor e odor na água. Existem limites máximos estabelecidos para a presença destes metais na água potável e, que as empresas de saneamento devem atender (MORUZZI; REALI, 2012).

A PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021 traz as diretrizes para o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seus parâmetros de potabilidade. Nesta portaria, o valor máximo estabelecido para o parâmetro Ferro é de 0,3 mg L⁻¹ e para o Mn é de 0,1 mg L⁻¹, porém se estes metais estiverem complexados com produtos químicos de baixa complexidade, como o orto-polifosfato, os seus valores máximos permitidos podem chegar a 2,4 mg L⁻¹ e 0,4 mg L⁻¹ respectivamente. Órgãos responsáveis pela captação e tratamento de água buscam alternativas para a remoção destes metais durante as etapas do tratamento (BRASIL MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021; KNOCHÉ et al., 1991).

3.2. Tratamento convencional de água e a remoção do Ferro e do Manganês

O tratamento de água para abastecimento público é realizado em uma Estação de tratamento de água (ETA). Em uma ETA são removidas as impurezas presentes na água captada, para que esta se torne potável e posteriormente seja distribuída para a população. O método convencional para o tratamento de água consiste em coagulação/floculação, decantação, filtração e desinfecção (BRASIL MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO REGIONAL, 2021).

As etapas existentes em um tratamento convencional, não são eficazes para a remoção de Fe e Mn quando estes estão complexados com matéria orgânica dissolvida. Tendo em vista que a presença de Fe e Mn na água acarretam alterações nas propriedades organolépticas e estéticas, buscam-se alternativas para a suas remoções em sistemas de tratamento de água convencional. Usualmente utiliza-se a pré-oxidação com subsequente precipitação (PATRIZZI; REALI; MORUZZI, 2009).

A pré-oxidação faz com que o Fe^{2+} e o Mn^{2+} se oxidem às suas formas insolúveis Fe^{3+} e Mn^{4+} , sendo removidos na etapa de filtração. Pode-se utilizar como oxidante: dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio e cloreto férrico. Esta prática gera um consumo elevado de insumos e possui baixa eficiência na remoção dos metais complexados (PATRIZZI; REALI; MORUZZI, 2009). Outra alternativa utilizada para mitigar os danos causados pela presença de Fe e Mn na água é a utilização de complexantes. O orto-polifosfato é uma substância quelante que age complexando o Fe e o Mn, pode ser utilizado como uma etapa no tratamento de água em uma ETA ou diretamente na rede de distribuição (RAMOS et al., 2020).

Em Porto Alegre, o órgão responsável pelo tratamento e distribuição de água potável no município é o Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre (DMAE). O DMAE, no passado, enfrentou alguns problemas relacionados à presença destes metais na sua água tratada. O manancial que abastecia a ETA Lomba do Sabão possuía em seu histórico, altos teores destes elementos, utilizava-se para remoção destes metais a pré-oxidação com Dióxido de Cloro. As reclamações de usuários eram frequentes, motivadas pela presença de cor, odor e sabor na água tratada, que contribuíram para a desativação da ETA no ano de 2013.

Ao avaliar dados históricos de Fe e Mn da ETA Lomba do Sabão, fornecidos pelo DMAE (Tabela 1) e ao comparar os valores da entrada da ETA (Bruta) com o produto final, pode-se observar que a remoção média do Ferro foi de 97%, enquanto a eficiência para a remoção do Manganês atingiu uma média de 22%.

Tabela 1: Dados históricos do tratamento de água da ETA Lomba do sabão

Data	FERRO (mg L ⁻¹)			MANGANÊS (mg L ⁻¹)		
	Bruta	Tratada	% remoção	Bruta	Tratada	% remoção
23/05/2005	0,570	0,030	95	0,200	0,100	50
21/11/2005	0,310	0,035	89	0,157	0,081	48
22/05/2006	0,660	<0,005	100	0,246	0,200	19
23/10/2006	0,140	ND	100	0,259	0,119	54
23/04/2007	1,000	0,010	99	0,333	0,375	0
23/07/2007	0,420	0,009	98	0,063	0,100	0
22/10/2007	0,830	0,017	98	0,412	0,350	15
22/04/2008	2,030	0,028	99	0,358	0,369	0
20/10/2008	1,450	0,022	98	0,495	0,422	15
19/01/2009	3,090	0,226	93	0,473	0,535	0
22/04/2009	2,080	0,047	98	0,312	0,476	0
20/07/2009	0,251	ND	100	0,051	0,024	53
26/10/2009	0,956	ND	100	0,192	0,127	34
25/01/2010	2,710	0,100	96	0,660	0,643	3
26/04/2010	1,860	ND	100	0,335	0,312	7
19/07/2010	0,577	ND	100	0,075	ND	100
25/10/2010	0,887	0,047	95	0,287	0,234	18
24/01/2011	2,997	0,210	93	0,600	0,691	0
25/04/2011	1,780	0,024	99	0,348	0,352	0
18/07/2011	0,405	0,044	89	0,169	0,158	7
24/10/2011	1,460	0,030	98	0,438	0,272	38
23/01/2012	0,601	0,015	98	0,428	0,569	0
23/04/2012	1,500	ND	100	0,247	0,317	0
23/07/2012	0,143	ND	100	ND	ND	100
22/10/2012	0,237	ND	100	0,072	0,058	19
21/01/2013	0,294	ND	100	0,081	0,265	0

Fonte: Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre

Analisando os dados disponibilizados pelo DMAE, concluiu-se que 73% das amostras de água tratada apresentavam uma concentração de Mn acima do limite máximo permitido pela portaria de potabilidade. A dificuldade para remoção de Fe e Mn durante as etapas do tratamento desta ETA, ocorria em virtude da presença de matéria orgânica dissolvida na água captada na Represa Lomba do Sabão.

3.3. Represa da Lomba do Sabão

A Represa Lomba do Sabão está situada na região leste do município de Porto Alegre, na divisa do município com a cidade de Viamão (Figura 1).

Figura 1 : Imagem aérea da Represa da Lomba do Sabão



Fonte: Google Earth, 2022.

A represa foi construída na década de quarenta do século XX pela inundação de uma área de várzea. A represa servia como ponto de captação para a ETA Lomba do Sabão (Figura 2) e era operada pelo DMAE (MAIZONAVE *et al.*, 1999).

O volume médio do reservatório é de 2.935.342 m³ e, em 1991, o tempo médio de retenção das águas era de 380 dias. Em sua formação, a represa recebe contribuições de arroios de pequeno porte, dois localizados em Porto Alegre: Arroio Vitorino e Arroio Taquara, além de quatro localizados no Município de Viamão: Arroios Diluvio, Casa Velha, Pequeno e Sem Nome (MAIZONAVE et al., 1999).

A Represa Lomba do Sabão é uma das fontes de água que possibilita abastecer Porto Alegre por outro manancial que não o Lago Guaíba. Na época, era considerada uma reserva estratégica (PREFEITURA DE PORTO ALEGRE, 2010).

Figura 2: Ponto de captação da ETA Lomba do Sabão.



Fonte: Da autora

Neste estudo escolheu-se utilizar como amostra real a água proveniente da Represa Lomba do Sabão. A água da Represa apresenta em seu histórico, elevados teores de Fe e Mn, próximo ao fundo. Nos meses de primavera e verão observou-se maior disponibilidade destes elementos no sedimento. Além da presença destes metais, a água da represa possui matéria orgânica dissolvida acima da média

(MAIZONAVE et al., 1999). Então, visando um tratamento para a remoção destes constituintes, propôs-se avaliar o emprego da técnica de eletrodialise.

3.4. Eletrodialise

A Eletrodialise (ED) é uma técnica de separação por membranas, que consiste no transporte de íons através de membranas de troca iônica. Para que o transporte de íon aconteça, se faz necessário uma força motriz, que nessa técnica é uma diferença de potencial elétrico (GHERASIM; KRIVCÍK; MIKULÁK, 2014).

O primeiro registro histórico do uso de ED é datado de 1890, sendo utilizada para desmineralizar xarope de açúcar. Neste caso utilizou-se como membrana um papel com permanganato e carbono como eletrodo e um dínamo foi utilizado para fornecer a diferença de potencial (CAMPIONE, et al., 2017). A aplicação da ED para fins de dessalinização de água ocorreu apenas no ano de 1950, quando surgiram as primeiras membranas adequadas para esta utilização (LA CERVA et al., 2018).

Em um sistema de ED, utilizam-se membranas aniônicas e catiônicas que são dispostas alternadamente entre o cátodo e o ânodo da célula. Ao aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, ocorre a separação das espécies fazendo com que os cátions se movimentem em direção ao cátodo, já os ânions migram em direção ao ânodo. O deslocamento dos íons entre as membranas faz com que ocorra um aumento na concentração iônica em alguns compartimentos da célula (concentrados aniônicos e catiônicos) e diminua nos compartimentos adjacentes (diluídos) (ORTIZ et al., 2005).

O interesse na utilização de ED para a remoção de contaminantes inorgânicos e metais pesados aumentou em todo mundo. Nas últimas décadas o uso da ED tornou-se relevante, pois vem sendo utilizada não só apenas para a dessalinização de água, mas também se utiliza em tratamento de águas para reuso industrial e para tratamento de efluentes industriais. Isso se deve principalmente devido ao processo de ED ser um processo simples e não demandar a utilização de elevadas quantidades de insumos químicos e também após o desenvolvimento de novas membranas e de

novas fontes de energia (LA CERVA et al., 2018; ALI; ENNIGROU; HAMROUNI, 2013).

Alguns autores avaliaram a utilização da ED para a remoção de Fe e Mn em amostras líquidas. Melnyk e Goncharuk, avaliaram a utilização da ED em soluções contendo Mn^{2+} , neste estudo foi demonstrado que Mn^{2+} não provocou impactos negativos nas membranas de troca iônica que foram utilizadas. Os íons Mn^{2+} são altamente móveis e podem ser removidos pelo processo de ED até a concentração máxima permitida para água potável (MELNYK; GONCHARUK, 2007).

Castro e colaboradores, propuseram o uso da ED para a remoção de Fe de uma solução utilizando uma célula de dois compartimentos. Neste estudo foram determinadas as condições operacionais ideais. O percentual máximo de remoção de Fe alcançado foi de 97,2%, para uma amostra sintética contendo uma concentração inicial de 40 mg L^{-1} . Verificou-se a relação entre o pH da solução e a remoção do metal, para soluções com concentrações de Fe em torno de 10 mg L^{-1} a utilização de pH próximo a neutralidade favorece a remoção, enquanto para concentrações superiores, 10 mg L^{-1} , o pH ideal da solução é na faixa ácida (CASTRO et al., 2021).

Ali, Ennigrou e Hamrouni estudaram a remoção de Ferro de água solobra por ED. Os experimentos foram realizados com a utilização de soluções sintéticas. Comprovou-se que a tensão aplicada, o pH e a concentração inicial de Ferro geram um efeito significativo na eficiência do processo e principalmente na transferência de Fe do diluído para os compartimentos dos concentrados (ALI; ENNIGROU; HAMROUNI, 2013).

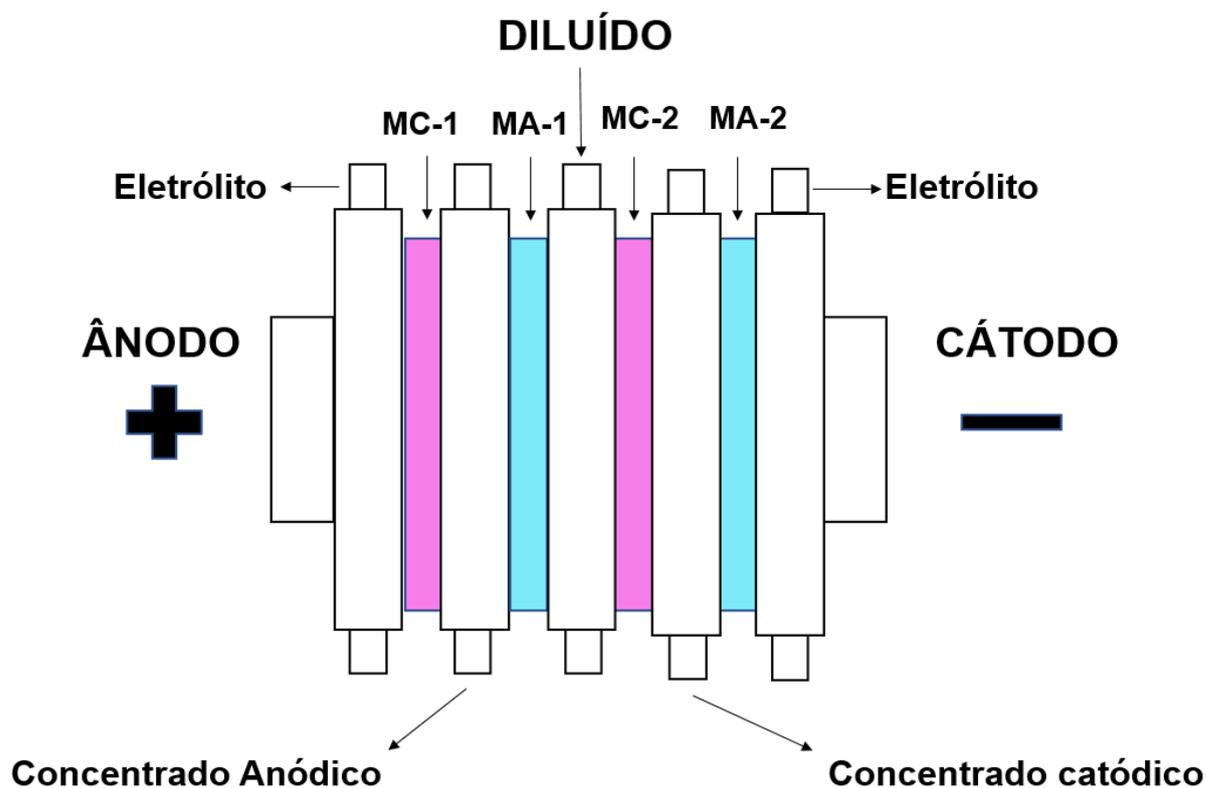
Buzzi e colaboradores, em um estudo avaliaram a possibilidade de uso da ED para o tratamento de drenagem ácida de minas. Neste estudo foi avaliada a remoção de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn além de outros metais. Para os testes as membranas utilizadas foram HDX 100 (membrana aniônica) e HDX 200 (membrana catiônica). Avaliou-se a influência da presença de Fe durante os testes de ED. Obteve-se uma remoção 100% para ambos os metais, porém observou-se a formação de precipitados na superfície da membrana catiônica o que poderia ser um fator limitante no processo, pois exigiria um aumento contínuo de tensão na membrana. O estudo descrito, fez uso de

membranas aniônicas e catiônica com a mesma especificação das utilizadas no presente estudo.

3.4.1. Célula de Eletrodiálise

A célula de ED, habitualmente, é chamada de *Stack*. Uma célula de ED é formada por membranas aniônicas e catiônicas, dispostas alternadamente e separadas por espaçadores e cada extremidade da célula possui um eletrodo, como mostra a Figura 3. O sistema é mantido em compressão e assemelha-se à um filtro-prensa (VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011).

Figura 3: Representação de uma célula de ED com cinco compartimentos, contendo membranas catiônicas (MC) e membranas aniônicas (MA).



3.4.2. Membranas íon seletivas

As membranas íon seletivas são produzidas em formato de lâmina, são compostas por polímeros e possuem grupos de troca iônica. As membranas podem possuir em sua estrutura reforço de fibra que tem a função de melhorar suas propriedades mecânicas (VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011). Na ED utilizam-se dois tipos de membranas, as aniônicas e as catiônicas.

As membranas catiônicas permitem a permeação somente de íons carregados positivamente e, geralmente são constituídas de poliestireno, polissulfona, fluorcarbonatados ou outros polímeros conjugados, que foram funcionalizados para que pudessem permitir a passagem de íons através de sua estrutura, quando um potencial elétrico fosse aplicado. Estas membranas possuem em sua estrutura grupos carregados negativamente, como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, que repelem a passagem de ânions. Membranas aniônicas possuem na sua formação um grupo funcional positivo, como $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}_2^+$, estas membranas permitem a passagem de ânions mas rejeitam cátions (FERREIRA, et al., 2014; ORTIZ, et al., 2005; VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011).

Ambas as membranas possuem características semelhantes, insolubilidade em soluções aquosas, são semirrígidas, baixa resistência elétrica, apresentam resistência à *fouling* e são laváveis. As membranas possuem permeseletividade, isto é, a passagem de íons com a mesma carga dos grupos funcionais fixos (co-íons) é impedida, enquanto a passagem de íons de carga contrária (contra-íons) é permitida (BERNARDES; RODRIGUES; FERREIRA, 2014; RODRIGUES et al., 2014; VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011)

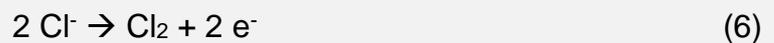
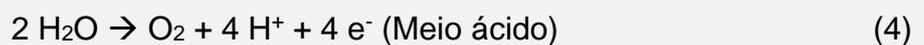
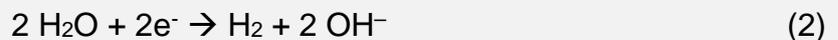
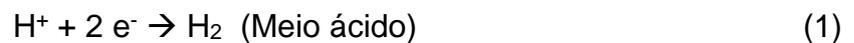
3.4.3. Espaçadores

Os espaçadores utilizados entre as membranas proporcionam o fluxo do diluído e dos concentrados no sistema. Produzidos de polietileno ou polipropileno de baixa densidade, são posicionados alternadamente entre as membranas, criando fluxos independentes entre as soluções utilizadas na célula de ED. Permitem que a água possa fluir pela superfície das membranas (VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011).

3.4.4. Eletrodos e reações

A célula de ED possui um eletrodo em cada extremidade, os quais geram uma diferença de potencial no sistema, fazendo com que um campo elétrico seja formado. Devido ao caráter corrosivo do compartimento anódico (reações de oxidação), geralmente os eletrodos são produzidos de titânio e banhados em platina. A utilização de água com altas quantidades de cloretos e a aplicação de altos valores de corrente elétrica podem reduzir a vida útil dos eletrodos (VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011).

No cátodo ocorrem reações que envolvam a formação de H₂ (Equações 1 e 2) e quando em presença de metais dissolvidos pode ocorrer a eletrodeposição do metal (Equação 3). No ânodo temos a formação de O₂ (Equações 4 e 5), na presença de íons cloreto dissolvidos, pode ocorrer uma reação de formação de Cl₂ (Equação 6), ademais podem ocorrer reações de dissolução do metal do eletrodo (Equação 7) (BERNARDES; RODRIGUES; FERREIRA, 2014; MARDER, 2002).



As reações que ocorrem nos eletrodos tendem a alcalinizar ou acidificar as soluções presentes no sistema, pela formação íons de H⁺ ou OH⁻. A alcalinização no compartimento catódico pode acarretar na formação de precipitados indesejados de sais ou hidróxidos. A fim de minimizar estas reações indesejáveis, utiliza-se a mesma solução nos compartimentos dos dois eletrodos recirculando em um circuito fechado (BERNARDES; RODRIGUES; FERREIRA, 2014).

3.4.5. Parâmetros de controle

Ao utilizar um sistema de ED para o tratamento de água ou efluente devemos monitorar alguns parâmetros, a fim de garantir a sua viabilidade técnica e eficiência do tratamento. É fundamental compreender o comportamento eletroquímico das membranas utilizadas, sua estabilidade, condutividade e seletividade. Algumas condições eletroquímicas específicas devem ser observadas, como a ocorrência de polarização por concentração e a densidade de corrente limite (BERNARDES; RODRIGUES; FERREIRA, 2014).

3.4.5.1. Permesseletividade da membrana

A permeseletividade se refere à capacidade de uma membrana de troca iônica ser simultaneamente permeável a contra-íons e impermeável a co-íons. Portanto, esta é uma das propriedades mais importantes de uma membrana íon-seletiva e conseqüentemente um dos principais critérios na avaliação de desempenho e seleção de um sistema de ED (MARDER; HERRANZ, 2014).

3.4.5.2. Densidade de Corrente Limite e Polarização por Concentração

Ao utilizar um processo de ED é desejável trabalhar com alta densidade de corrente para obter um maior fluxo iônico utilizando uma menor área efetiva de membrana. Entretanto, ocorre uma restrição por ocorrência de fenômenos de polarização de concentração (KROL; WESSLING; STRATHMANN, 2009).

A polarização por concentração ocorre em todas as técnicas de separação por membranas. Na ED é resultado de diferenças no número de transporte de íons na solução e na membrana (LEE; STRATHMANN; MOON, 2005). A polarização por concentração leva a um acúmulo de íons na superfície da membrana voltada para o compartimento do concentrado o que pode acarretar uma precipitação de sal, quando a concentração excede o limite da solubilidade deste. No compartimento do diluído, a polarização leva a uma depleção de íons na superfície da membrana chegando a zero,

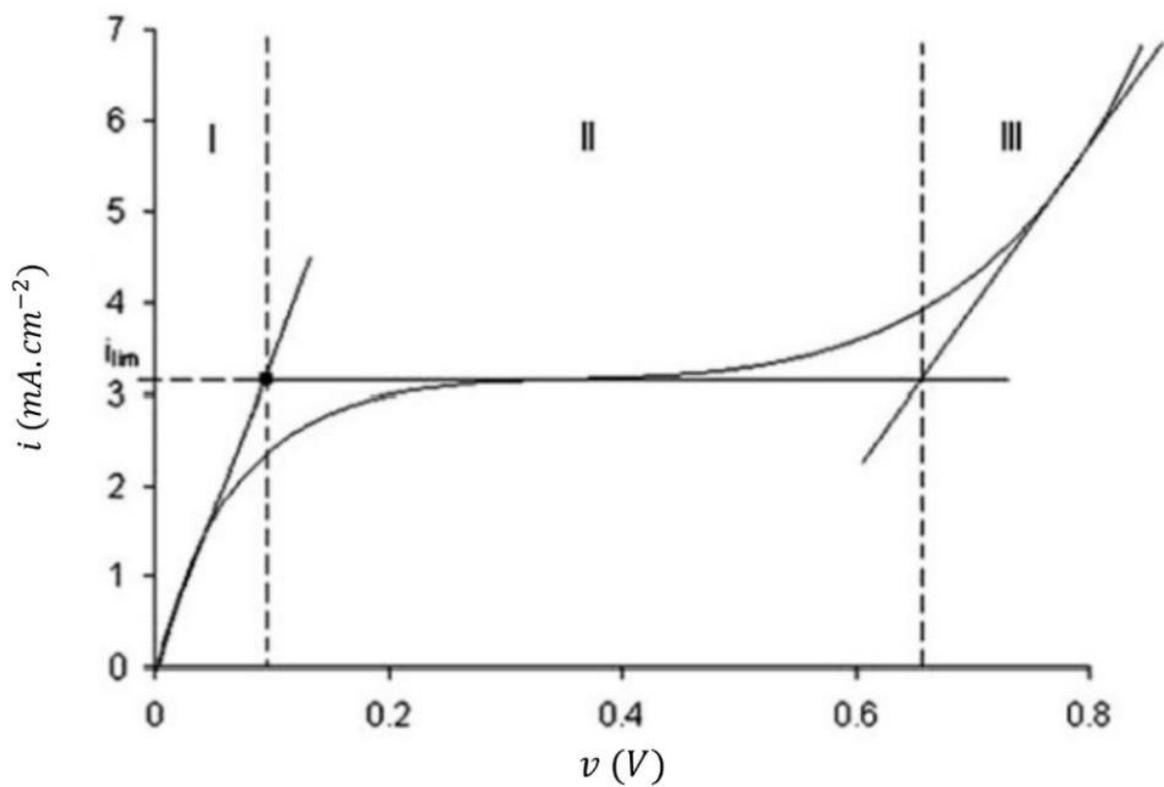
quando a densidade de corrente limite é alcançada (KROL; WESSLING; STRATHMANN, 2009; LEE; STRATHMANN; MOON, 2005).

Dentre os parâmetros críticos na realização de ensaios envolvendo ED, tem-se a densidade de corrente limite. A densidade de corrente limite varia de acordo com as propriedades da membrana, das soluções utilizadas bem como de parâmetros operacionais, como a velocidade de escoamento das soluções (LEE; STRATHMANN; MOON, 2005).

Ao operar um sistema de ED, com uma densidade de corrente que exceda o seu limite, a resistência elétrica na solução diluída aumenta drasticamente devido à depleção de íons na superfície da membrana, fazendo com que um aumento na tensão aplicada nos eletrodos não resulte em um aumento na corrente. Por conseguinte, este parâmetro é considerado crítico, uma vez que determina a eficiência de um sistema de ED (LEE; STRATHMANN; MOON, 2005; STRATHMANN, 2010).

Dentre as técnicas para determinar a densidade de corrente limite, a curva corrente-potencial é uma delas (CVC). A metodologia consiste na construção gráfica de uma curva de polarização, caracterizada por três regiões (Figura 4). A região I segue a lei de Ohm para a resistividade do eletrólito e da membrana. A região II é caracterizada por um platô, resultante da redução do número de íons da camada adjacente à superfície da membrana. A polarização da concentração é seguida por um aumento na densidade de corrente, o que é observado na região III, que está relacionada a fenômenos como, dissociação da água e saturação de íons. A curva de polarização é obtida por meio da aplicação sucessiva de corrente com incrementos, em um determinado tempo, registrando o potencial da membrana. O valor da densidade de corrente limite é dado pela interseção das curvas tangentes às regiões I e II (SCARAZZATO, et al., 2015; MARDER; HERRANZ, 2014).

Figura 4: Curva corrente-potencial típica de uma membrana íon-seletiva com três regiões.



Fonte: Adaptado de MARDER, 2014

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos relatados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados foram os seguintes:

- a) Sulfato Ferroso Heptahidratado P.A. - Synth[®]
- b) Sulfato Manganoso Monohidratado P.A. - Sigma-Aldrich[®]
- c) Sulfato de Sódio P.A. - Sulpeco[®]
- d) Ácido Nítrico P.A. - Supelco[®]
- e) Ácido Clorídrico P.A. - Dinâmica[®]
- f) Cloreto de Polialumínio (PAC) - Ambientaly[®]

4.2. Soluções

Para a realização dos ensaios utilizando amostra sintética, foram preparadas soluções concentradas de Fe e Mn (Tabela 2) para posterior diluição até a concentração escolhida para a amostra sintética (Tabela 3), as concentrações utilizadas na amostra sintética levaram em consideração o histórico de concentração de Fe e Mn na água da Represa Lomba do Sabão.

Tabela 2: Composição e preparo da solução concentrada contendo Ferro e Manganês.

Elemento	Concentração	Reagente utilizado	Massa utilizada	Volume final
Ferro	1000 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	FeSO ₄ 7H ₂ O	4,98 g	1000 mL
Manganês	1000 mg L ⁻¹ Mn ²⁺	MnSO ₄ H ₂ O	3,08 g	1000 mL

Tabela 3: Composição e preparo da amostra sintética contendo Ferro e Manganês.

Elemento	Concentração	Reagente utilizado	Volume utilizado	Volume final
Ferro	6,0 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	1000 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	12,0 mL	2000 mL
Manganês	0,6 mg L ⁻¹ Mn ²⁺	100 mg L ⁻¹ Mn ²⁺	1,2 mL	2000 mL

O ensaio realizado com a inclusão da etapa de pré-tratamento demandou que previamente a amostra real recebesse um incremento com os metais de interesse como descrito na Tabela 4. Esta adição de padrão na amostra real teve como motivação ter disponível uma maior concentração dos metais estudados, para uma avaliação mais efetiva do comportamento da amostra frente ao uso do PAC.

Tabela 4: Composição e preparo do incremento de Fe e Mn na amostra real para o experimento com etapa de pré-tratamento.

Elemento	Concentração	Reagente utilizado	Volume utilizado	Volume final
Ferro	6,0 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	1000 mg L ⁻¹ Fe ²⁺	12 mL	2000 mL
Manganês	6,0 mg L ⁻¹ Mn ²⁺	1000 mg L ⁻¹ Mn ²⁺	12 mL	2000 mL

Um sistema de ED necessita de soluções condutoras nos compartimentos para o seu funcionamento. Na Tabela 5 são apresentadas as soluções utilizadas durante os experimentos e seus preparos.

Tabela 5: Composição e preparo das soluções utilizadas nos reservatórios do sistema de ED.

Solução	Concentração	Reagente utilizado	Massa utilizada	Volume final
Concentrado Anódico	0,5g L ⁻¹	Na ₂ SO ₄	0,5 g	1000 mL
Concentrado Catódico	0,5g L ⁻¹	Na ₂ SO ₄	0,5 g	1000 mL
Solução dos Eletrodos	3,0g L ⁻¹	Na ₂ SO ₄	3,0 g	1000 mL

4.3. Equipamentos

- a) Fonte de Corrente externa ICEL[®] - Modelo PS-7000
- b) Fonte de Corrente externa ICEL[®] - Modelo PS-5000
- c) Multímetros portáteis
- d) Bombas para a recirculação das soluções.
- e) pHmetro Digimed[®] - DM-22
- f) Condutivímetro Lab 1000[®] - Modelo mCA-150
- g) Equipamento Jar-test Plicontrol[®] – Modelo Turb-Floc/Jr.
- h) Bomba para coleta de água superficial
- i) ICP Agilent[®] - Modelo 5110 ICP OES
- j) Chapa de aquecimento para digestão de amostras Quimis[®]
- k) Espectrômetro de Fluorescência de Raio – x - Modelo Nilton XL3 da marca Thermo Scientific[®].
- l) Analisador de Carbono orgânico total Shimadzu[®] - Modelo TOC-L.

4.4. Membranas íon-seletivas

Nos experimentos descritos neste trabalho, foram utilizadas membranas íon-seletivas heterogêneas fornecidas pela empresa Hydrodex[®] (Figura 5) as características de cada uma estão descritas na Tabela 6. A membrana catiônica (MC) utilizada foi a HDX100, que apresenta grupos fixos de ácido sulfônico. A membrana aniônica (MA) utilizada foi a HDX200, que possui como grupos fixos aminas quaternárias. As duas membranas utilizadas possuem em sua estrutura fibras de reforço que conferem a elas uma maior resistência mecânica (MARTÍ-CALATAYUD *et al.*, 2014).

Foi realizada uma varredura nas membranas utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raio-x, para a verificação da presença dos metais estudados, com o intuito de posteriormente realizar uma comparação com as membranas após a realização dos experimentos.

Figura 5: Imagem das membranas utilizadas antes da realização dos ensaios MA (HDX200) e MC (HDX100).



Fonte: Da autora

Tabela 6: Características das membranas utilizadas.

Parâmetro	Unidade	HDX100	HDX 200
Grupo funcional	-	-SO ₃ ⁻	-NR ₃ ⁺
Contenção de água	%	35 -50	30-45
Capacidade de troca iônica	mol/Kg (seca)	≥ 2,0	≥ 1,8
Resistência da superfície (0,1 mol NaCl)	Ω.cm ²	≤20	≤20
Passagem seletiva (0,1 mol KCl/0,2 mol KCl)	%	≥ 90	≥ 89
Resistencia de ruptura	MPa	≥ 0,6	≥ 0,6
Grau de expansão	%	≤2	≤2
Permeabilidade de água	mL/h cm ²	≤0,1	≤0,2
		(abaixo de 0,2 MPa)	(abaixo de 0,35 MPa)

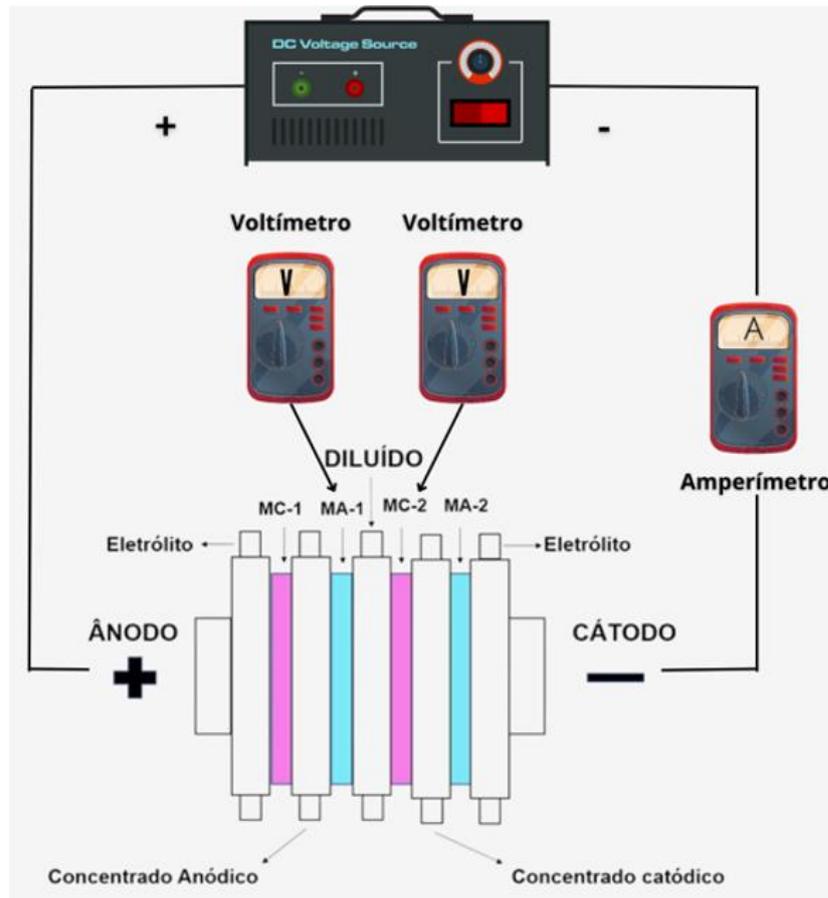
Fonte: Adaptado de Buzzi (2012)

4.5. Célula de Eletrodialise

Utilizou-se uma célula de bancada, composta por cinco compartimentos. As peças foram fabricadas em acrílico. Nos compartimentos foram dispostas de forma alternada membranas catiônicas (HDX100) e membranas aniônicas (HDX200), estas posicionadas entre espaçadores de acrílico e de borracha.

A área das membranas por onde ocorria o fluxo de íons era de 16 cm^2 . A célula utilizada possuía quatro reservatórios onde foram dispostas as soluções utilizadas. A circulação das soluções contidas nos reservatórios era feita por quatro bombas externas. As duas extremidades da célula possuíam um eletrodo de $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ cada, que atuavam como cátodo e ânodo, cada placa possuía uma área de 16 cm^2 . O ânodo era conectado a uma fonte externa. Utilizou-se três multímetros, dois para verificar a tensão das membranas posicionadas nos compartimentos centrais da célula, sendo eles conectados a fios de platina. Um terceiro multímetro conectava a fonte ao cátodo, e era utilizado para verificar a corrente aplicada no sistema. Na Figura 6 é possível visualizar o sistema de ED descrito.

Figura 6: Esquema da célula de ED utilizada neste trabalho.



Fonte: Adaptado de SCARAZZATO et al. (2015)

4.6. Ensaio de Eletrodialise

Os ensaios foram realizados utilizando a célula de ED descrita no item 4.4.

Este trabalho foi realizado em três condições experimentais diferentes, para cada uma delas utilizou-se três resultados para fins de avaliação da eficiência. Na primeira condição experimental realizaram-se ensaios de ED com uma amostra sintética, feita com padrões de Fe e Mn descritos no item 4.2. A segunda condição experimental foi realizada utilizando a amostra real coletada na Represa Lomba no Sabão. Na terceira condição experimental utilizou-se uma amostra real da Represa Lomba do Sabão após pré-tratamento com Cloreto de Polialumínio (PAC). Nesta amostra foram adicionados padrões de Fe e Mn antes do pré-tratamento.

Para cada condição experimental foi determinada a densidade de corrente limite. Antes de cada teste, o sistema era ambientado com a amostra de trabalho por no mínimo 24 horas. No dia da realização de um ensaio, os reservatórios eram esvaziados e abastecidos com 1L das novas soluções. Após a troca de soluções ligavam-se as bombas de circulação durante trinta minutos e após iniciava-se a aplicação da corrente no sistema. O reservatório dos eletrodos era abastecido com uma solução de 3 g L^{-1} de Na_2SO_4 . Nos reservatórios dos concentrados catódicos e anódicos, utilizou-se uma solução com a concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . No reservatório do diluído adicionava-se a solução de trabalho, na qual ocorreria a remoção dos íons de Fe e de Mn.

Após trinta minutos de circulação das soluções no sistema, retirava-se alíquotas dos reservatórios do diluído e dos concentrados, e para esta alíquota considerou-se o tempo zero de ensaios. Após coleta desta amostra iniciava-se a aplicação da corrente no sistema. No transcorrer dos ensaios foram retiradas alíquotas a cada uma hora para a realização das análises imediatas (condutividade, pH) e para a posterior determinação de Ferro e Manganês. Os ensaios realizados em cada condição experimental tiveram a duração de sete horas, este tempo foi definido ao avaliar os ensaios realizados com a amostra sintética. Estipulou-se que o ensaio de ED seria finalizado quando a condutividade do diluído estivesse abaixo de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$. A duração de sete horas de ED foi então, utilizada em todos os ensaios.

4.6.1. Determinação da densidade de corrente

Para a determinação da densidade de corrente limite que viria a ser utilizada nos ensaios, utilizaram-se curvas de corrente-potencial, estas foram feitas para a membrana catiônica e para a aniônica. Foram elaboradas curvas de corrente-potencial para cada condição experimental que foi realizada neste estudo. A determinação foi realizada da seguinte maneira: em cada reservatório foi adicionado 1 L de solução, a corrente e a tensão do sistema foram registradas, a corrente aplicada no sistema foi recebendo incrementos graduais de $0,002\text{A}$ a cada 30 segundos. Com os dados obtidos construiu-se uma curva de polarização para determinar a densidade de corrente limite do sistema. Utilizou-se nos experimentos, um valor de corrente

correspondente a 80% da densidade de corrente limite encontrada, para evitar a ocorrência de fenômenos de polarização por concentração (SCARAZZATO et al., 2015; ALBORNOZ et al., 2019).

4.6.2. Ensaio de ED com Amostra Sintética

Nos ensaios envolvendo a amostra sintética utilizou-se a solução descrita na Tabela 4, com a concentração de $6 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e $0,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$. O reservatório do diluído foi preenchido com 1 L da amostra sintética.

Nos ensaios com esta condição experimental buscou-se avaliar o transporte do Fe e do Mn no sistema de ED. Mensurar a remoção do Fe e do Mn no diluído e o tempo necessário para tal. Os ensaios foram executados conforme fluxograma mostrado na Figura 7.

Figura 7: Fluxograma dos ensaios realizados com a amostra sintética contendo $6,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}$ e $0,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}$.



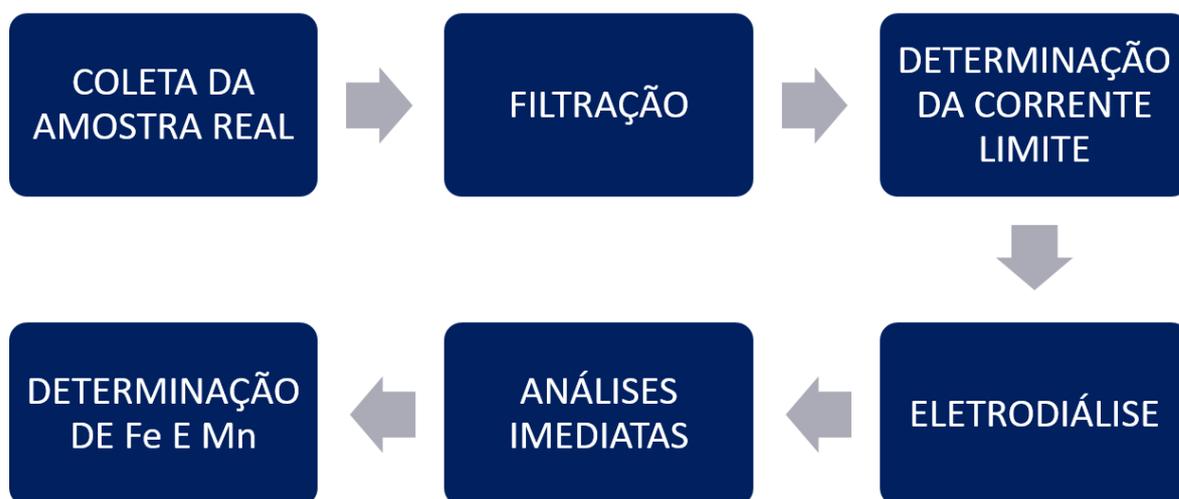
4.6.3. Ensaio de ED com Amostra Real

Para a realização dos ensaios com a amostra real, coletou-se vinte litros de água no antigo ponto de captação da ETA Lomba do Sabão. A amostra foi coletada a cinco metros de profundidade com o auxílio de uma bomba. Foram realizadas análises

da água para a sua caracterização, as análises físico-químicas e as determinações de íons foram realizadas pelo DMAE. Antes da realização dos ensaios, filtrou-se a água em papel filtro qualitativo, para a remoção de sólidos suspensos presentes na amostra. A amostra foi disposta no reservatório do diluído.

Neste experimento avaliou-se o comportamento do transporte do Fe e do Mn no sistema, frente a uma amostra real que, além de matéria orgânica dissolvida, possuía outros íons em solução. A Figura 8 demonstra esquematicamente as etapas dos ensaios.

Figura 8: Fluxograma das etapas realizadas durante os ensaios com a amostra real coletada na Represa Lomba do Sabão.



4.6.4. Ensaios de ED com etapa de pré-tratamento

O pré-tratamento utilizado nestes ensaios foi a coagulação da amostra real pela adição de PAC e posterior filtração em filtro qualitativo. Utilizou-se um equipamento de Jar-test da marca Policontrol®. Inicialmente testou-se três concentrações de PAC: 5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹ e 15 mg L⁻¹.

A amostra utilizada nesta condição experimental foi coletada no mesmo local da água utilizada para os ensaios de ED com amostra real. A esta amostra adicionou-se padrões de Ferro e Manganês, de maneira que a concentração final fosse de 6 mg L⁻¹ para ambos os metais. Para a realização da etapa coagulação, transferiu-se dois litros de amostra para o recipiente do equipamento. Ativou-se a rotação do

equipamento para uma velocidade de 100 rpm, adicionou-se a solução de PAC, mantendo o equipamento a esta velocidade por um minuto. Passado um minuto, diminuiu-se a rotação para 25 rpm e esta velocidade foi mantida por quinze minutos. Após desligou-se o equipamento, permanecendo a amostra por vinte minutos para a sua decantação. Finalizada a decantação filtrou-se o sobrenadante em filtro qualitativo e posteriormente foram realizados os ensaios de ED. O preparo desta amostra foi realizado diariamente antes dos ensaios de ED e seguiram as etapas mostradas na Figura 9.

Figura 9: Fluxograma das etapas realizadas durante os ensaios de ED com etapa de pré-tratamento



Os ensaios realizados nesta condição experimental serviram para examinar como a introdução de uma etapa de pré-tratamento anterior à ED iria impactar na eficiência da remoção do Fe e do Mn. Tendo em vista que, com a inclusão de uma etapa de pré-tratamento projetava-se a redução na quantidade de matéria orgânica presente na água.

4.7. Análises

No decorrer da realização dos ensaios foram realizadas análises nos compartimentos do diluído e dos concentrados. As análises de pH e condutividade foram consideradas imediatas e realizadas no momento em que eram coletadas. Também foram coletadas amostras para a posterior determinação de Ferro e Manganês. Nas membranas que foram utilizadas durante os experimentos, avaliou-

se presença dos metais de interesse deste trabalho por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X.

4.7.1. Determinação de Ferro e Manganês por ICP/OES

Para a determinação de Ferro e Manganês nas amostras geradas nos ensaios com a amostra sintética, concentrados aniônicos e catiônicos, as alíquotas foram acidificadas com Ácido Nítrico e posteriormente foram feitas as leituras diretas no ICP/OES.

Na determinação das amostras provenientes dos ensaios em que se utilizou amostra real, foram feitas digestões ácidas das amostras conforme U.S. EPA- Method 3005A. Digeriu-se 25 mL de amostra, utilizando 0,5 mL de ácido clorídrico e 2,0 mL de ácido nítrico. Manteve-se as amostras em chapa de aquecimento até que o volume fosse reduzido pela metade (Figura 10) (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992). Após a etapa de digestão as amostras foram avolumadas a 25 mL e encaminhadas para a leitura no ICP/OES. O equipamento utilizado para a realização das leituras pertence ao LACOR. No momento das leituras das amostras, foi feita uma curva de calibração, o primeiro ponto da curva tinha uma concentração de 0,2 mg L⁻¹ dos metais de interesse.

Figura 10: Digestão ácida para determinação de Ferro e Manganês de amostras coletadas durante experimentos com amostra real.



Fonte: Da autora

4.7.2. Análise de pH

A determinação de pH foi realizada por potenciometria, com um pHmetro Digimed, modelo DM-22. Antes das determinações calibrava-se o pHmetro em três pontos, utilizava-se tampões de 4,01, 6,86 e 10,01.

4.7.3. Análise de condutividade

As medições para a determinação de condutividade foram realizadas em condutímetro, modelo mCA-150. Antes da realização das determinações calibrou-se o equipamento com solução padrão de 147 μ S/cm.

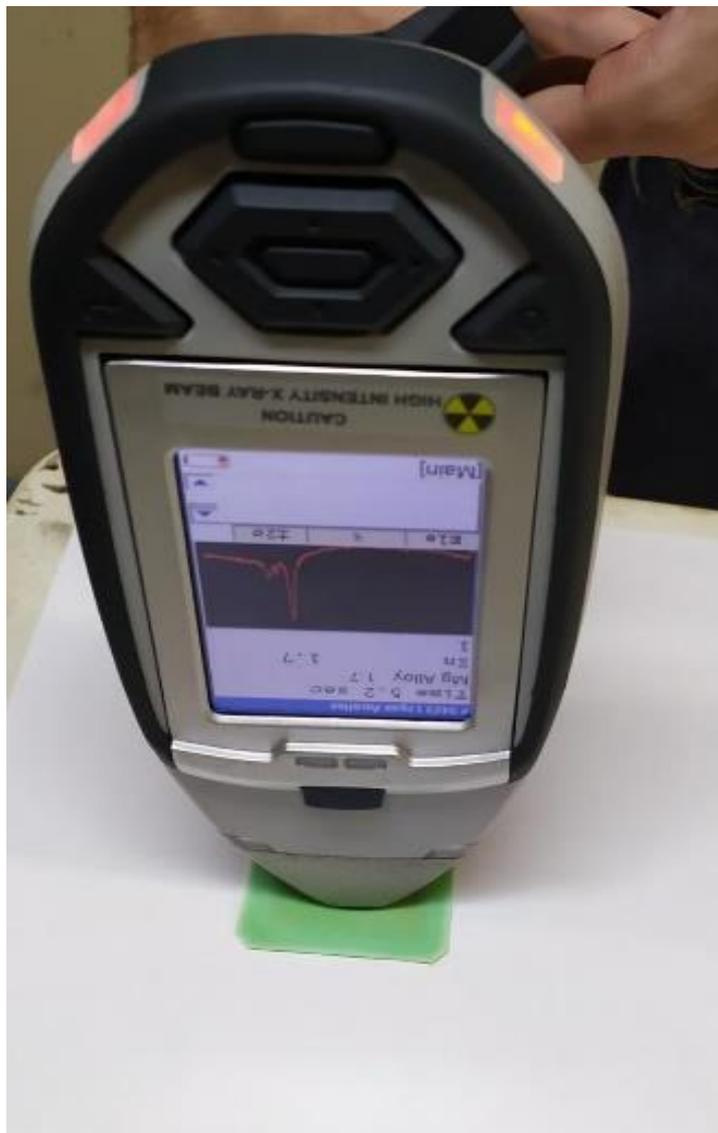
A condutividade é um parâmetro importante para ser avaliado no processo de ED, está associado à presença de íons em soluções. O acompanhamento dos valores de condutividade permitiu monitorar a remoção das espécies iônicas do diluído.

Conforme a condutividade decresce, a remoção está sendo eficiente (WELTER et al., 2022). Utilizou-se este parâmetro para a tomada de decisão do momento em que se poderia encerrar o ensaio em andamento, para tal avaliou-se o resultado obtido nos ensaios realizados com a amostra sintética, e utilizou-se o mesmo tempo para os demais ensaios.

4.7.4. Determinação de Ferro e Manganês por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X

Para avaliar a quantidade de Ferro e Manganês presentes na superfície das membranas antes e após os ensaios de ED, utilizou-se o método de fluorescência de Raio-x (FR-X). O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência de Raio-X, (Figura 11). O Resultado desta análise é dado em contagens/segundo, fornecendo assim uma estimativa da quantidade de cada elemento presente na superfície da membrana analisada.

Figura 11: Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X utilizado para a realização de análises nas membranas.



Fonte: Da autora

4.7.5. Determinação de Carbono orgânico

As determinações de carbono orgânico nas amostras foram feitas em um analisador de carbono orgânico Modelo TOC-L da marca Shimadzu®. Este equipamento quantifica carbono orgânico através do método de oxidação catalítica com combustão.

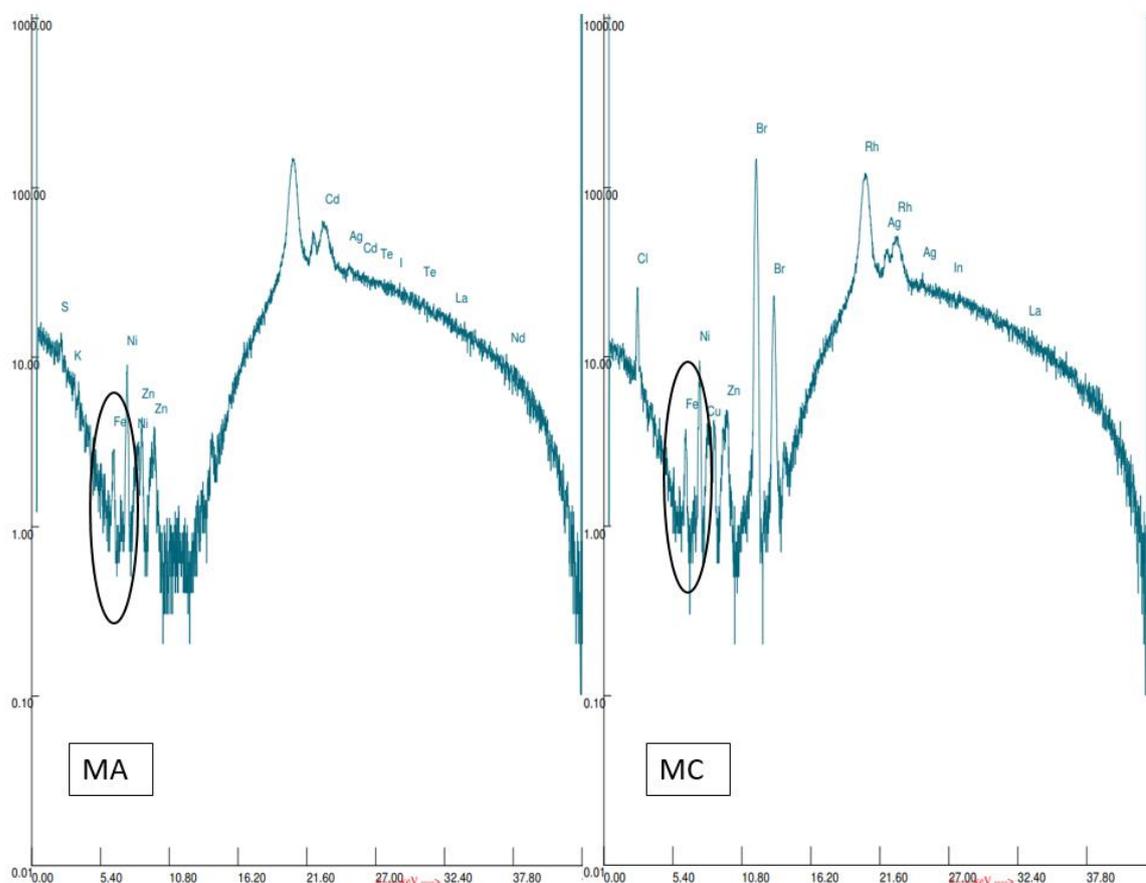
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fazendo uso de técnicas analíticas, avaliou-se os ensaios de ED nas três condições experimentais em que foram realizadas.

5.1. Avaliação da Composição das Membranas

Preliminarmente foram realizadas análises por FR-X nas membranas que viriam a ser utilizadas durante os experimentos. Avaliou-se a presença de Ferro e Manganês, para posterior comparação com as membranas após o uso na ED, servindo estes resultados como uma referência para verificar se a presença destes metais iria aumentar após a realização dos ensaios. Avaliando os espectros (Figura 12) verifica-se uma baixa contagem para o Ferro, em torno de 5 contagens/segundo e para o Manganês não houve detecção.

Figura 12: Espectros de FR-X das membranas MA (HDX200) e MC (HDX100) antes da realização dos ensaios, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.

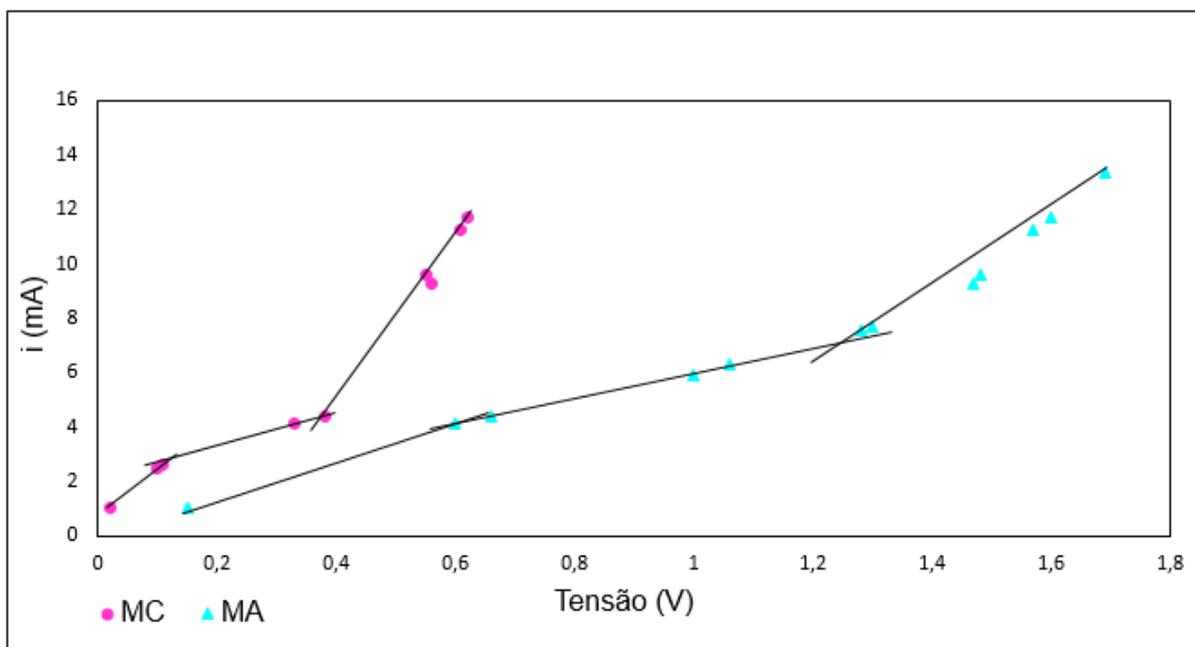


5.2. Curvas de corrente-tensão

Determinou-se a corrente limite para cada uma das três condições experimentais realizadas no decorrer deste trabalho. Para definir o valor da corrente limite avaliou-se a interseção das curvas tangentes às regiões I e II. Foi escolhida a corrente limite da membrana que obteve o menor valor. Neste trabalho optou-se por utilizar a densidade de corrente limite correspondente à 80% do valor definido pela curva.

As curvas de corrente-tensão obtidas com a utilização de amostra sintética, mostradas na Figura 13, resultaram na corrente limite de 2,5 mA, valor obtido da MC. Utilizou-se nos ensaios para esta condição experimental o valor de 2 mA, que representa uma densidade de corrente limite de $0,125 \text{ mA cm}^{-2}$.

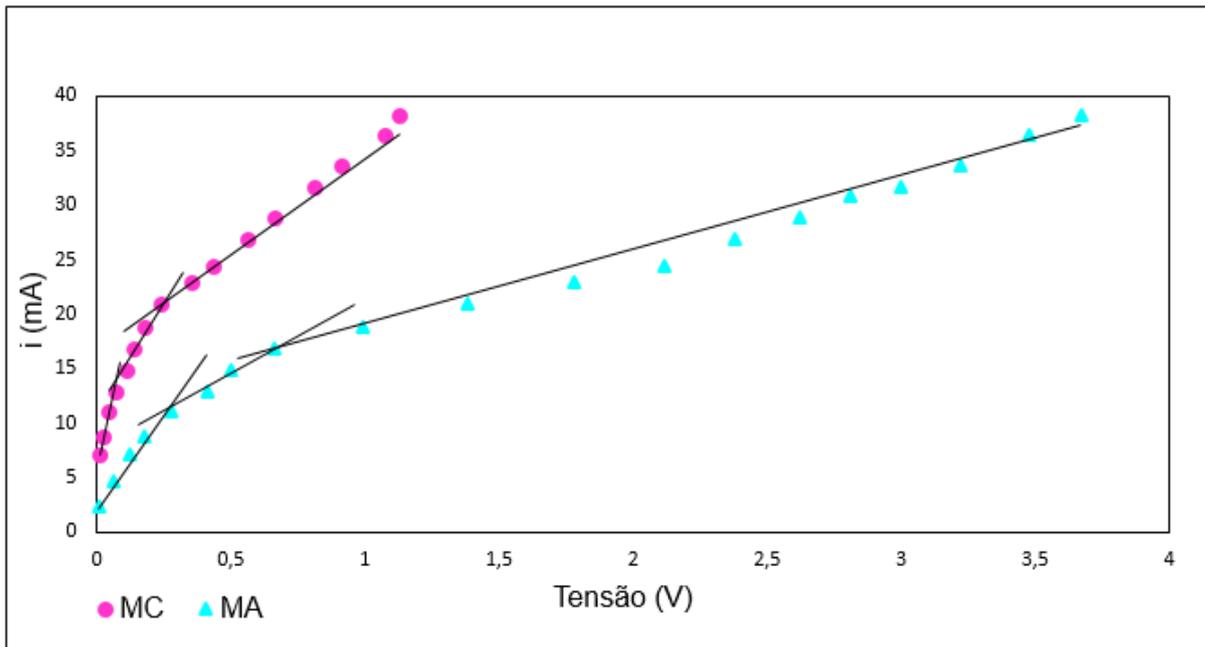
Figura 13: Curvas de corrente-potencial das membranas MC e MA em contato com a amostra sintética e com solução dos CA e CC contendo $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



A Figura 14 representa as curvas de corrente-tensão resultantes dos testes com a amostra real. Avaliando os gráficos gerados pelos dados obtidos, concluiu-se que a corrente limite para esta condição do sistema seria 11mA, valor relativo a MC.

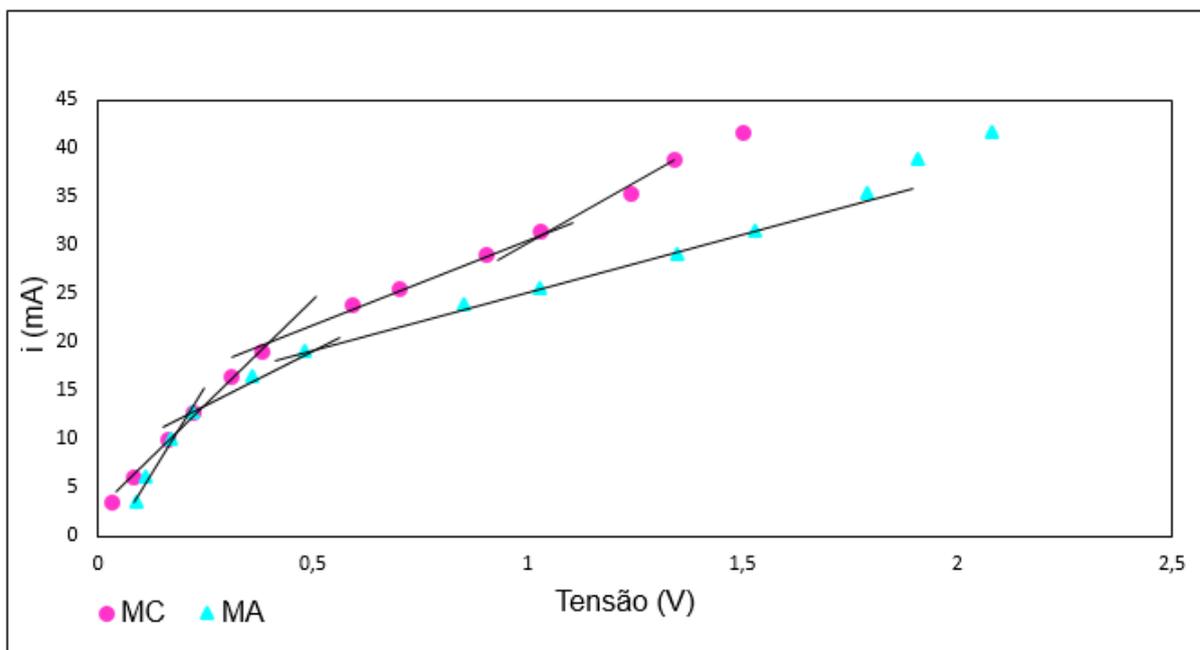
Nos ensaios foi utilizada a corrente de 9 mA, resultando em uma densidade de corrente de $0,562 \text{ mA cm}^{-2}$.

Figura 14: Curvas de corrente-tensão das membranas MC e MA em contato com a amostra real e com solução dos CA e CC contendo $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



Ao avaliar as curvas de corrente de corrente-tensão obtidas por testes com a amostra real após pré-tratamento (Figura 15) concluiu-se que o valor de corrente limite seria de 13 mA. Na execução dos ensaios a corrente utilizada no sistema foi de 10,4 mA, sendo esta uma densidade de corrente limite de $0,650 \text{ mA cm}^{-2}$.

Figura 15: Curvas de corrente-tensão das membranas MC e MA em contato com a amostra real após pré-tratamento e com solução dos CA e CC contendo $0,5\text{g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



5.3. Ensaio de ED com Amostra Sintética

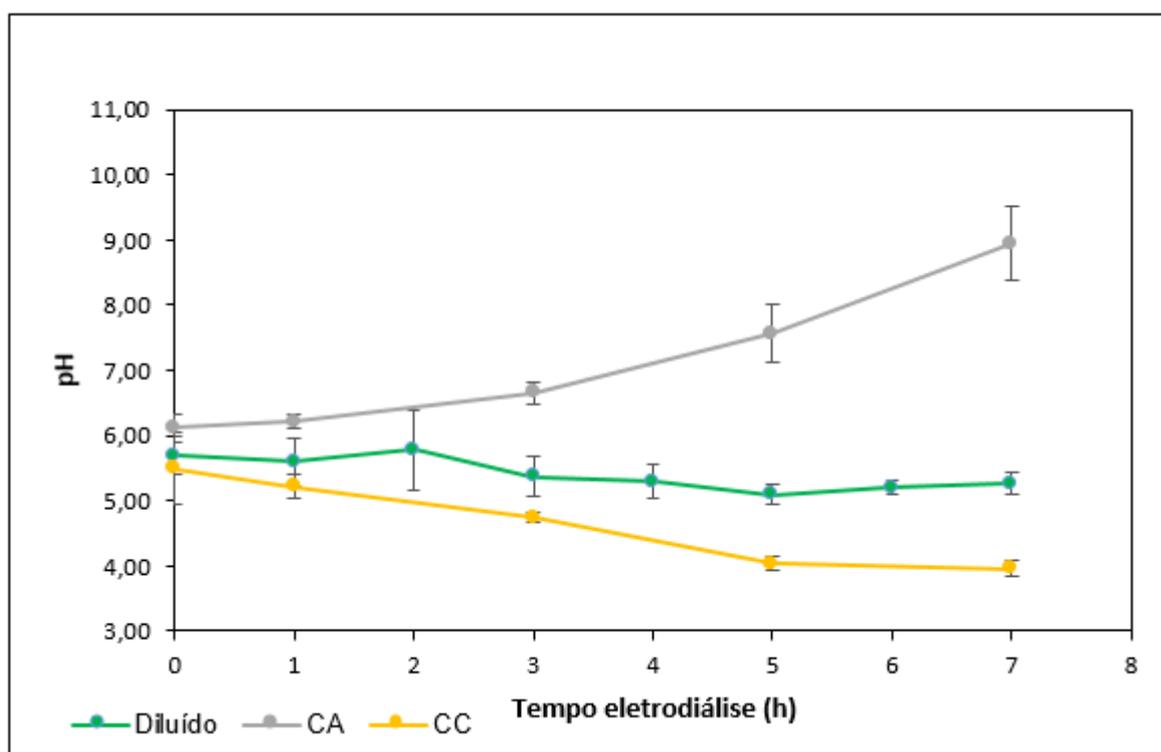
Realizaram-se estes ensaios conforme metodologia apresentada em 4.6.2. Nestes ensaios avaliou-se o comportamento dos íons de Fe e de Mn no sistema de ED. A corrente utilizada durante os ensaios foi exposta no item 5.2. Durante as sete horas de ensaio, foram avaliados os parâmetros: pH, condutividade, determinação de Ferro Total e de Manganês Total. Após finalizados os ensaios, as membranas foram retiradas da célula de ED e analisadas por FR-X.

5.3.1. Avaliação dos ensaios de ED com Amostra Sintética

As alíquotas de amostras coletadas durante os ensaios permitiram avaliar o comportamento do sistema. Na Figura 16 se mostra a variação do pH durante as sete horas de ensaios, nos compartimentos de diluído, concentrado anódico (CA) e concentrado catódico (CC). Observou-se que a variação do pH no diluído não foi significativa, o valor médio inicial do pH foi de 5,69, enquanto o final foi de 5,27. No CA ocorreu a elevação do pH devido à migração dos íons hidroxila (OH^-) para o ânodo.

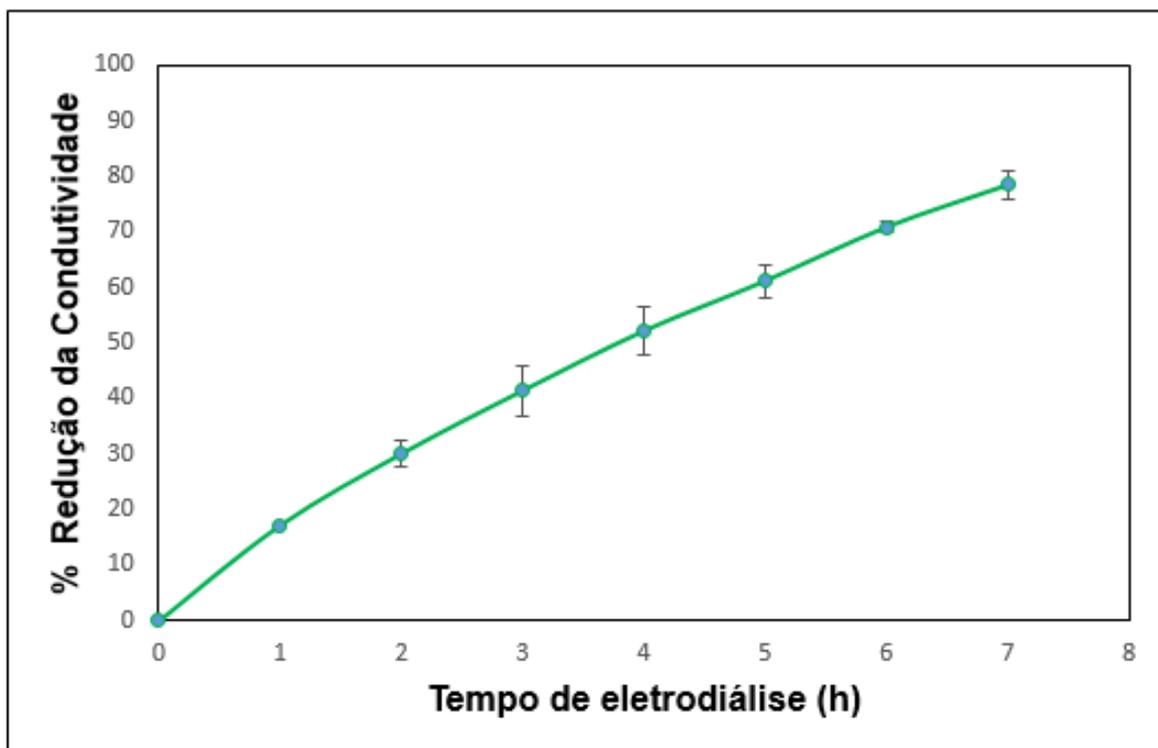
No CC observou-se a diminuição do pH pela migração dos íons hidrogênio (H⁺) para o cátodo. A disponibilidade destes íons na solução está relacionada com a dissociação da água (MARDER; HERRANZ, 214).

Figura 16: Valores médios da variação de pH no decorrer dos ensaios, no compartimento do diluído contendo a amostra sintética e nos compartimentos de CA e CC, esses contendo solução de 0,5 g L⁻¹ de Na₂SO₄.



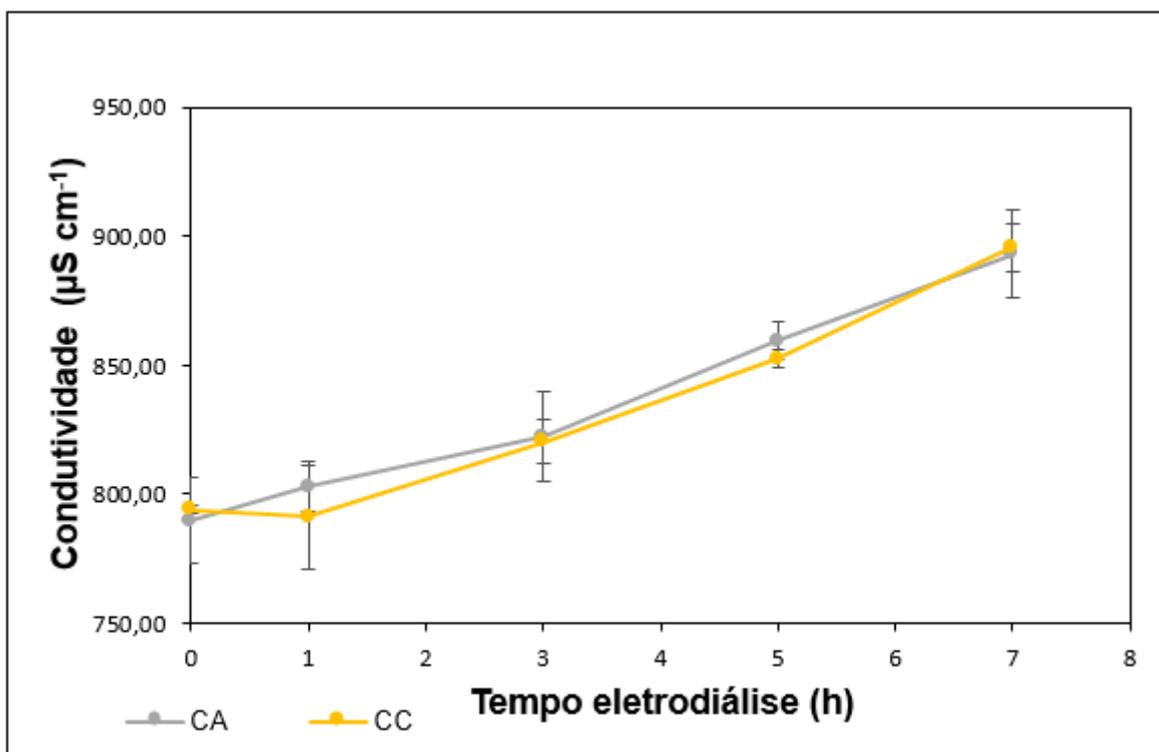
Baseando-se no monitoramento do parâmetro condutividade determinou-se o tempo de ensaio de ED, abrangeu-se o tempo de duração destes ensaios para os demais, realizados neste trabalho. Inicialmente o valor médio de condutividade das amostras analisadas foi de 35,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$, ao final das 7 horas de ED obteve-se um diluído com um valor de condutividade de 7,5 $\mu\text{S cm}^{-1}$. A redução média da condutividade foi de 78%. A Figura 17 possibilita acompanhar evolução da redução ao longo do tempo de ensaio. Observa-se que a maior taxa de remoção em um período foi durante a primeira hora de ensaios, quando se obteve uma remoção média de 17%, cerca de 20% do total removido durante as sete horas da realização da ED.

Figura 17: Taxa de redução média da condutividade da amostra sintética no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.



A avaliação da condutividade nos compartimentos dos concentrados mostra que os valores obtidos foram similares (Figura 18). O valor médio inicial do CA foi de $790 \mu\text{S cm}^{-1}$ e o final de $893 \mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto no CC obteve-se inicialmente $797 \mu\text{S cm}^{-1}$ e ao final dos ensaios $896 \mu\text{S cm}^{-1}$. Em ambos os concentrados, a condutividade teve um acréscimo em torno de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$, mostrando que a migração dos íons ocorreu de maneira equivalente.

Figura 18: Variação da condutividade dos compartimentos de CA e CC no decorrer das 7 horas de ensaios de ED com amostra real.

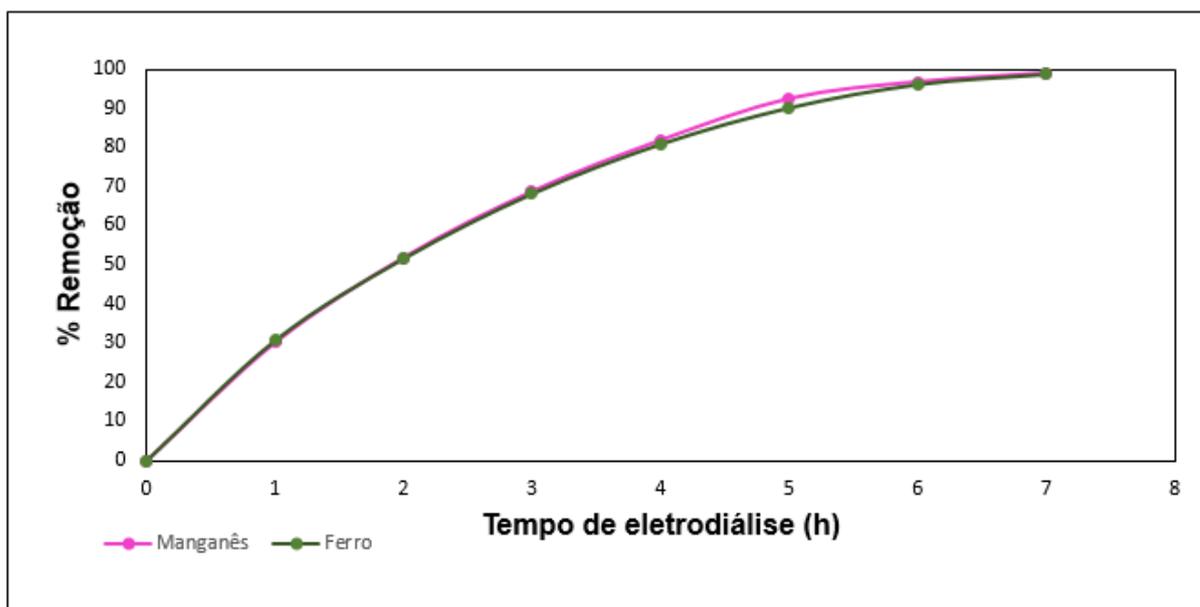


O acompanhamento das concentrações de Ferro e Manganês no diluído foi realizado a cada hora transcorrida dos ensaios e os dados obtidos durante o monitoramento dos ensaios estão indicados na Tabela 7. Na Figura 19 se mostra o progresso da taxa de remoção dos íons no decorrer dos ensaios.

Tabela 7: Resultados do monitoramento da concentração de Ferro e Manganês da amostra sintética contida no compartimento do diluído, durante 7 horas de ensaio.

Tempo de Eletrodiálise (horas)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
	Fe (mg L ⁻¹)			Mn (mg L ⁻¹)		
0	5,235	5,706	5,526	0,596	0,619	0,622
1	3,308	3,991	4,221	0,385	0,434	0,454
2	2,157	2,775	3,017	0,253	0,305	0,331
3	1,305	1,776	2,086	0,160	0,196	0,228
4	0,741	1,020	1,252	0,088	0,117	0,146
5	0,147	0,541	0,586	0,039	0,070	0,071
6	0,158	0,224	0,175	0,014	0,031	0,025
7	0,107	0,035	0,034	0,005	0,011	0,006

Figura 19: Taxa de remoção média do Ferro e do Manganês da amostra sintética no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.



Os valores observados para os íons permitem avaliar a eficiência da remoção destas espécies. A remoção para ambas foi superior a 98%, demonstrando a capacidade do sistema em remover os íons de interesse do diluído. No entanto ao verificar as concentrações dos metais nos compartimentos dos CA e CC

demonstrados nas Figuras 21 e 22, verifica-se que a migração dos íons para os compartimentos de concentrados foi consideravelmente baixa, indicando a possibilidade da ocorrência de precipitação dos metais na superfície das membranas.

Figura 20: Variação da concentração de Ferro durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra sintética e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

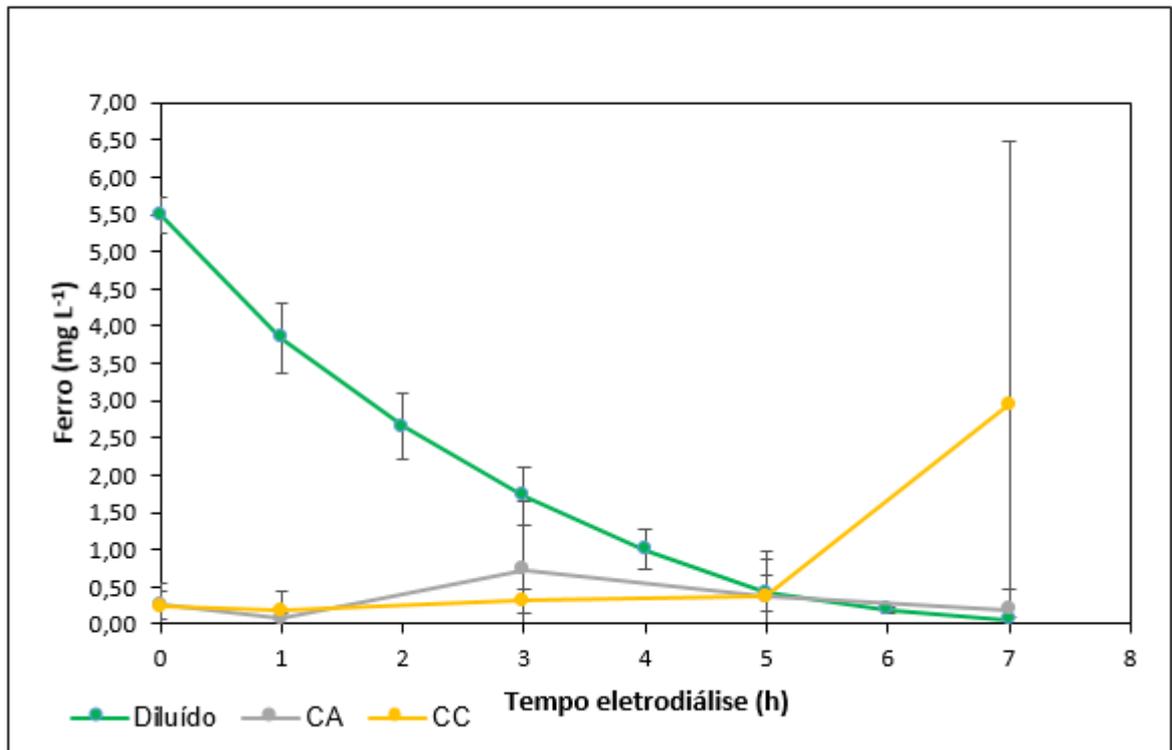
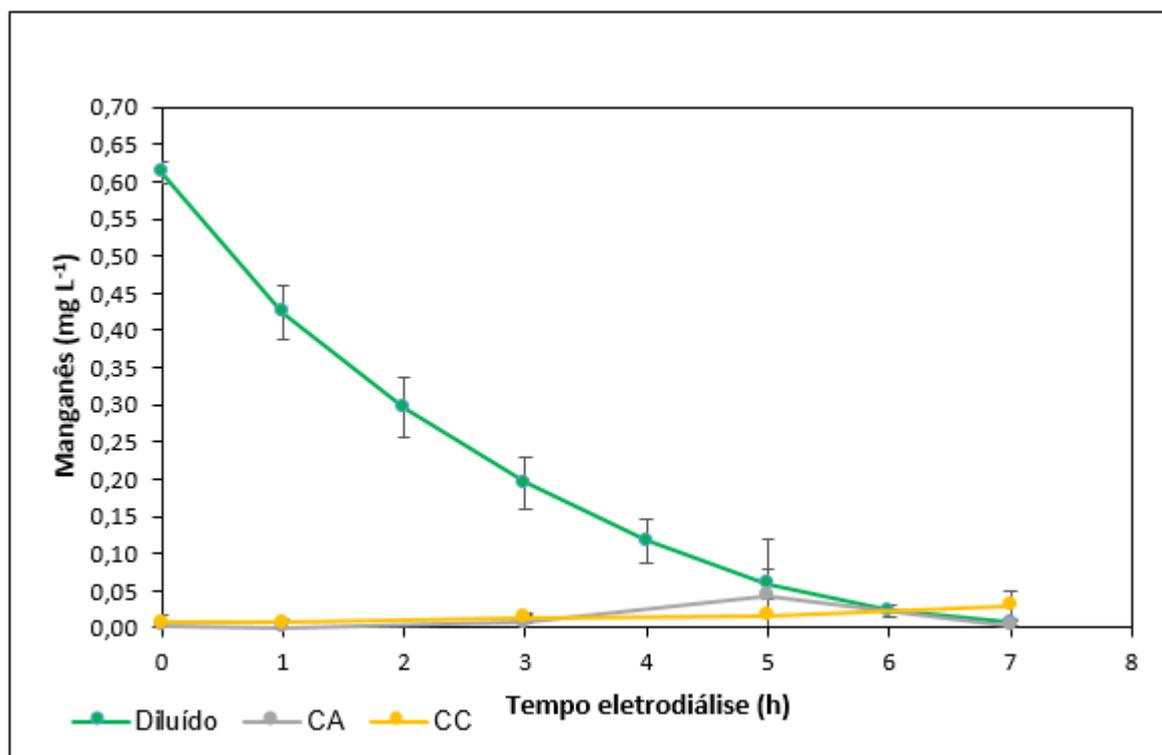
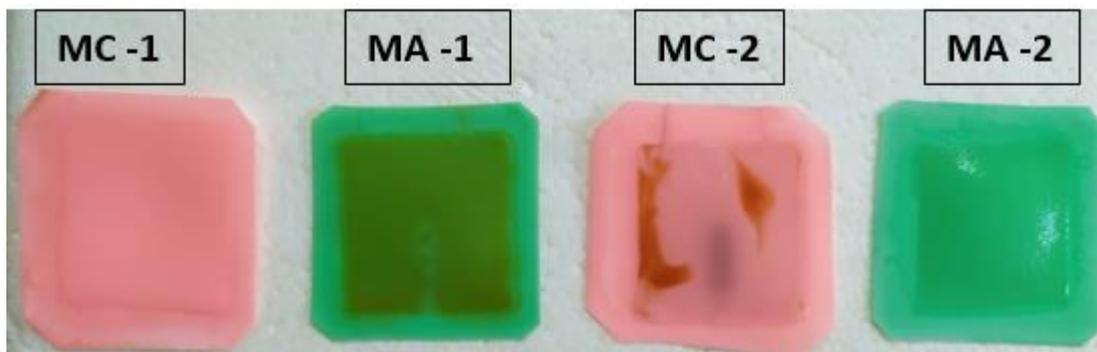


Figura 21: Variação da concentração de Manganês durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra sintética e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



Dos resultados obtidos das análises realizadas nos três compartimentos do sistema notou-se a necessidade de verificar a presença dos metais nas membranas utilizadas, considerando que os íons foram extraídos do diluído e não se deslocaram para os concentrados. Visualmente percebeu-se a presença de manchas de coloração marrom na superfície de ambas as membranas o que pode ser observado na Figura 22. Presumiu-se que a coloração observada nas membranas MA-1 e MC-2 poderiam ser provenientes da precipitação de metais na superfície das membranas, para tanto determinou-se a presença de Fe e Mn nas membranas utilizadas.

Figura 22: Membranas utilizadas durante experimento com amostra sintética.



Fonte: Da autora

Para a avaliação da presença de Fe e Mn na superfície das membranas, optou-se por realizar a determinação destes metais utilizando a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raio-x. A avaliação da presença destes elementos foi feita pela avaliação dos espectros obtidos nas análises. Os espectros, das membranas MC (Figura 23) comprovam que estes elementos ficaram retidos na membrana, quando comparado com os espectros destas membranas antes dos ensaios, os picos referentes ao Ferro mostram que houve um aumento em torno de cem vezes e nota-se também a presença de Manganês que não era detectado nas membranas antes dos ensaios. Os espectros das membranas MA (Figura 25) se mostram semelhantes aos das membranas antes da realização dos ensaios de ED, mostrando que os metais não ficaram retidos.

Figura 23: Espectros de FR-X das membranas MC-1 MC-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra sintética, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.

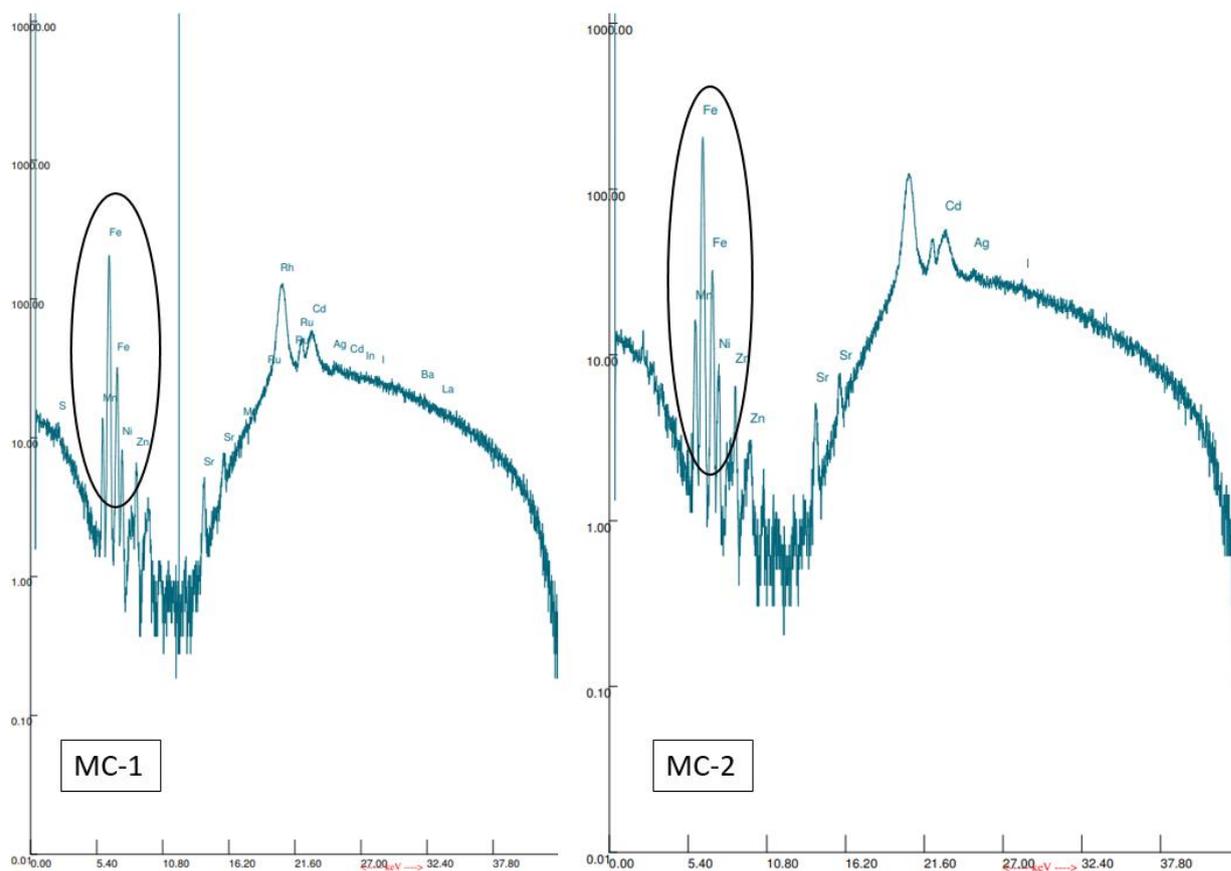
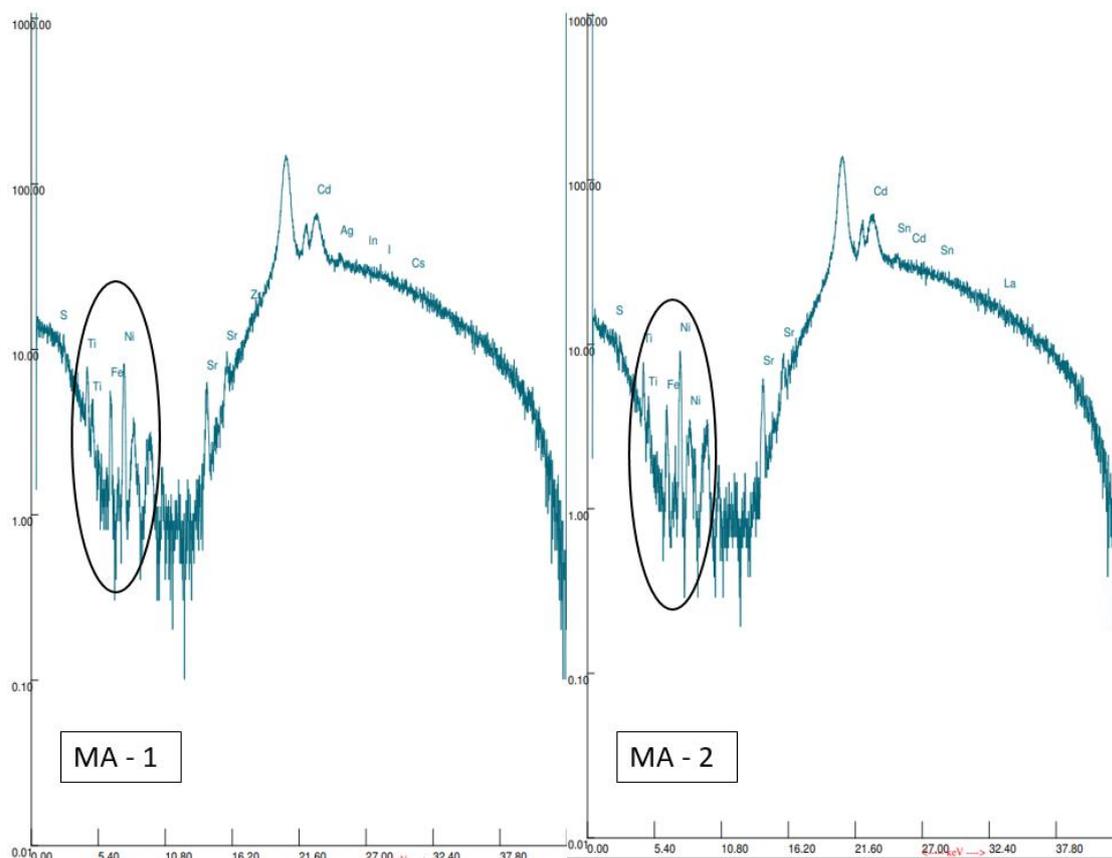


Figura 24: Espectros de FR-X das membranas MA-1 MA-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra sintética, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.



5.4. Ensaio de ED com Amostra Real

Primeiramente realizaram-se análises da amostra real, conforme dados apresentados na Tabela 8. Conduziu-se estes ensaios conforme metodologia apresentada em 4.6.3. O objetivo destes ensaios foi avaliar o transporte do Ferro e do Manganês no sistema de ED em uma amostra real que, além dos metais de interesse, possui outros íons e a presença de matéria orgânica dissolvida. A corrente utilizada nos ensaios foi de 9 mA, apresentada no item 5.2. A medida em que os ensaios eram realizados, amostras foram coletadas para a avaliação.

Tabela 8: Caracterização da água da Represa Lomba do Sabão, coletada a uma profundidade de 5 metros.

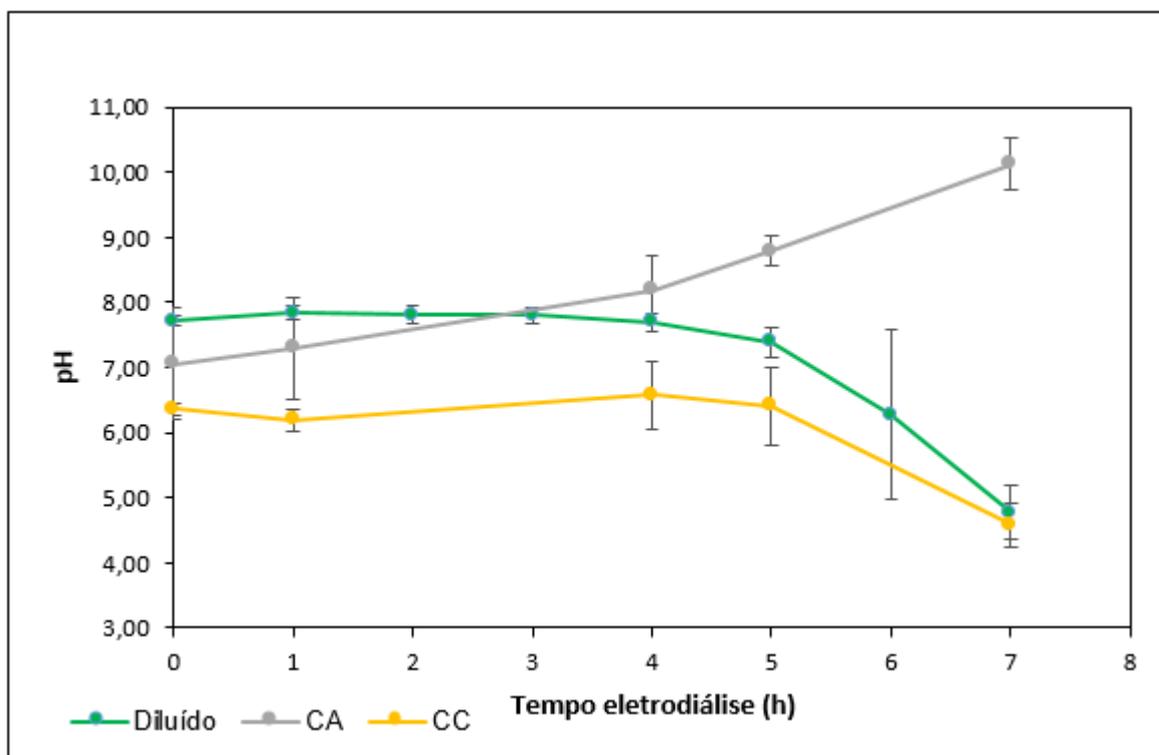
Parâmetro	Resultado
Fluoreto	0,24 mg L ⁻¹
Cloreto	20,99 mg L ⁻¹
Nitrito	ND
Nitrato	0,10 mg N-NO ₃ L ⁻¹
Sulfato	5,00 mg L ⁻¹
pH	7,30
Condutividade	247,8 µS cm ⁻²
TOC	10,60 mg L ⁻¹
COD	7,90 mg L ⁻¹
Sólidos suspensos totais	<10 mg L ⁻¹

Avaliando os resultados para a caracterização da amostra real, verificou-se que a amostra real possui uma grande quantidade de carbono orgânico dissolvido, fato que corrobora para a formação de complexos estáveis com Ferro ou Manganês. Dantas *et al.* relata que grande parte dos metais complexados em substâncias orgânicas húmicas estão presentes em corpos hídricos uma maior concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), a estabilidade destes complexos pode variar de acordo com o pH, concentração de COD e força iônica. (DANTAS *et al.*,2011). Para Knocke e colaboradores, consideram como um teor elevado de COT valores em torno de 8 mg L⁻¹, teor que já traria dificuldades para a remoção dos metais pelo fato da formação de complexos (KNOCKE; HOEHN; SINSABAUGH, 1987).

5.4.1. Avaliação dos Ensaios de ED com Amostra Real

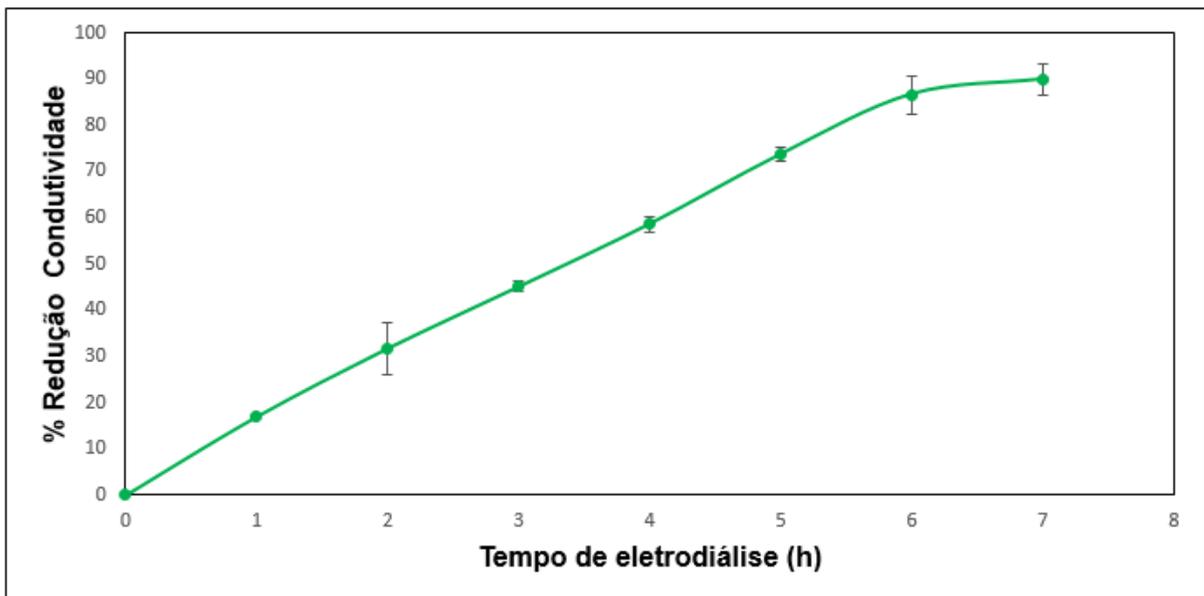
As amostras coletadas durante os ensaios forneceram dados para a avaliação do comportamento do sistema. Na Figura 26 se mostra a variação do pH durante as sete horas de ensaios, nos compartimentos do diluído, concentrado anódico (CA) e concentrado catódico (CC). Observou-se a diminuição do valor de pH no diluído, partindo de um valor inicial de 7,72 o valor médio de pH ao final dos ensaios foi de 4,78. No CA e no CC o comportamento do parâmetro pH foi semelhante ao dos ensaios com a amostra sintética.

Figura 25: Valores médios da variação de pH no decorrer dos ensaios, no compartimento do diluído contendo a amostra real e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



A Figura 26 possibilita acompanhar a redução da condutividade do diluído ao longo das sete horas de ensaio, que teve um valor médio inicial de $281,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ e ao final dos ensaios apresentou um valor de $28,4 \mu\text{S cm}^{-1}$. A condutividade apresentou uma redução média de 90% e este patamar de redução foi obtido a partir das seis horas de ensaio quando se alcançou uma redução de 87%, demonstrando que remoção de íons presentes na amostra, chegou em um platô.

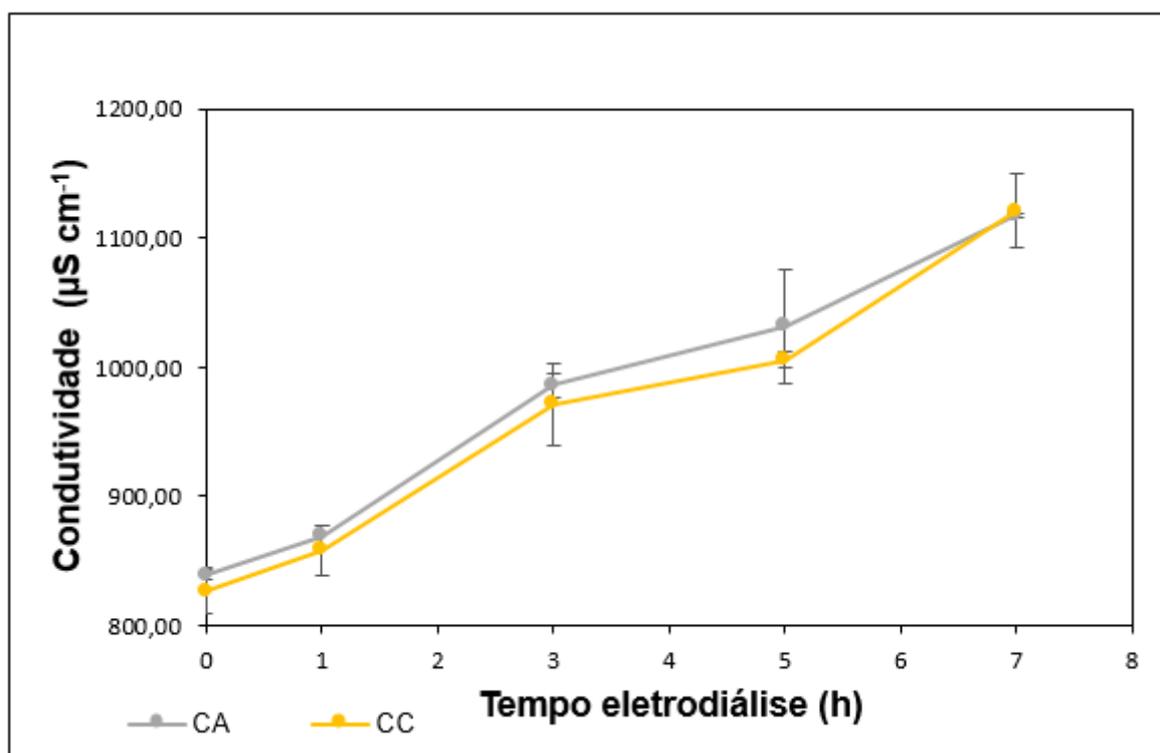
Figura 26: Taxa de redução média da condutividade da amostra real no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.



No decorrer dos ensaios de ED, o acompanhamento dos valores de condutividade nos concentrados foi realizado. O comportamento dos dois concentrados foi semelhante, possuindo ambos um valor inicial em torno de 830

μScm^{-1} e um valor final de faixa de $1120 \mu\text{S cm}^{-1}$, este aumento no valor da condutividade dos concentrados é resultante do fluxo de íons no sistema de ED.

Figura 27: Variação da condutividade dos compartimentos de CA e CC no decorrer das 7 horas de ensaios de ED com amostra real.



O monitoramento das concentrações de Fe e Mn no diluído foi realizado a cada hora transcorrida dos ensaios e os dados obtidos durante o monitoramento dos ensaios estão indicados na Tabela 9. Os valores observados para os íons permitem avaliar a eficiência da remoção destas espécies. Observa-se que os valores iniciais de Fe e Mn, apresentaram uma tendência de redução a cada ensaio, este fato está relacionado à ocorrência de oxidação dos íons de ferro e manganês, que ocasionou a precipitação destes metais.

Ao avaliar dados obtidos pela determinação de Fe no diluído, observa-se uma remoção de 50% no primeiro ensaio, 3% no segundo e no terceiro ensaio houve um aumento na concentração, que pode estar relacionada a liberação de uma quantidade de Fe que estava retido na superfície das membranas. Quando observado o

comportamento do Mn, nota-se que a remoção foi de 93% no primeiro ensaio, nos seguintes ensaios foram de 85 e 89% respectivamente.

Tabela 9: Resultados do monitoramento da concentração de Ferro e Manganês do diluído, ao longo do experimento com amostra real.

Tempo de Eletrodialise (horas)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
	Fe (mg L ⁻¹)			Mn (mg L ⁻¹)		
0	2,44	1,24	0,70	1,34	0,68	0,28
1	1,89	1,08	0,51	1,06	0,50	0,18
2	1,81	1,13	0,51	0,87	0,43	0,15
3	1,50	1,35	0,51	0,57	0,35	0,11
4	1,39	1,12	0,50	0,43	0,25	0,06
5	1,31	1,11	0,60	0,30	0,19	0,05
6	1,25	1,12	0,49	0,18	0,12	0,02
7	1,21	1,20	0,84	0,09	0,10	0,03

Segundo estudos realizados por Ali e colaboradores, a taxa de remoção de Fe é relativamente baixa quando se trabalha com soluções que possuam uma concentração de Fe abaixo de 1,6 mg L⁻¹, pelo fato do sistema possuir um número reduzido de íons para ser transportado através das membranas, nesta faixa de concentração o fluxo de Fe no sistema é relativamente baixo. Neste mesmo estudo, um experimento realizado com uma solução de Fe com uma concentração de 2,4 mg L⁻¹ obteve a máxima remoção obtida. Correlato ao que foi observado nos ensaios realizados com a amostra real, observa-se que o ensaio 1 obteve uma remoção de Fe de 50%, este possuindo uma concentração inicial de 2,4 mg L⁻¹ de Fe, nos ensaios subsequentes em que a concentração de Fe inicial foi menor não ocorreu a remoção (ALI; ENNIGROU; HAMROUNI, 2013).

Com a avaliação das concentrações de Fe e Mn nos compartimentos de CA e CC mostrados nas Figuras 29 e 30, nota-se que a migração dos íons de Fe para os compartimentos de concentrados foi de fato nula, o que era esperado pois apenas no primeiro ensaio ocorreu a remoção de Fe, nos demais o íon permaneceu no diluído.

A concentração dos íons de Mn foi em torno de $0,04 \text{ mg L}^{-1}$, valor considerado baixo, comparando a concentração de Mn na amostra real e em comparação com a remoção obtida nos ensaios, que foi em torno de 90%.

Figura 28: Variação da concentração de Ferro durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

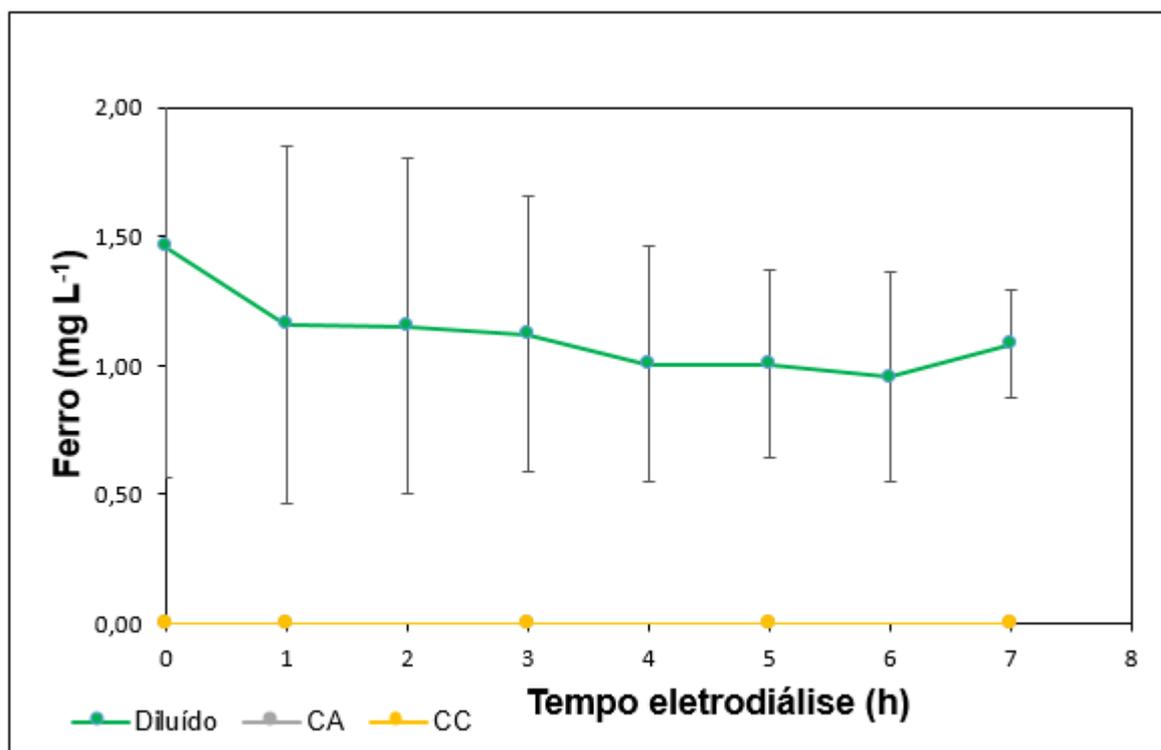
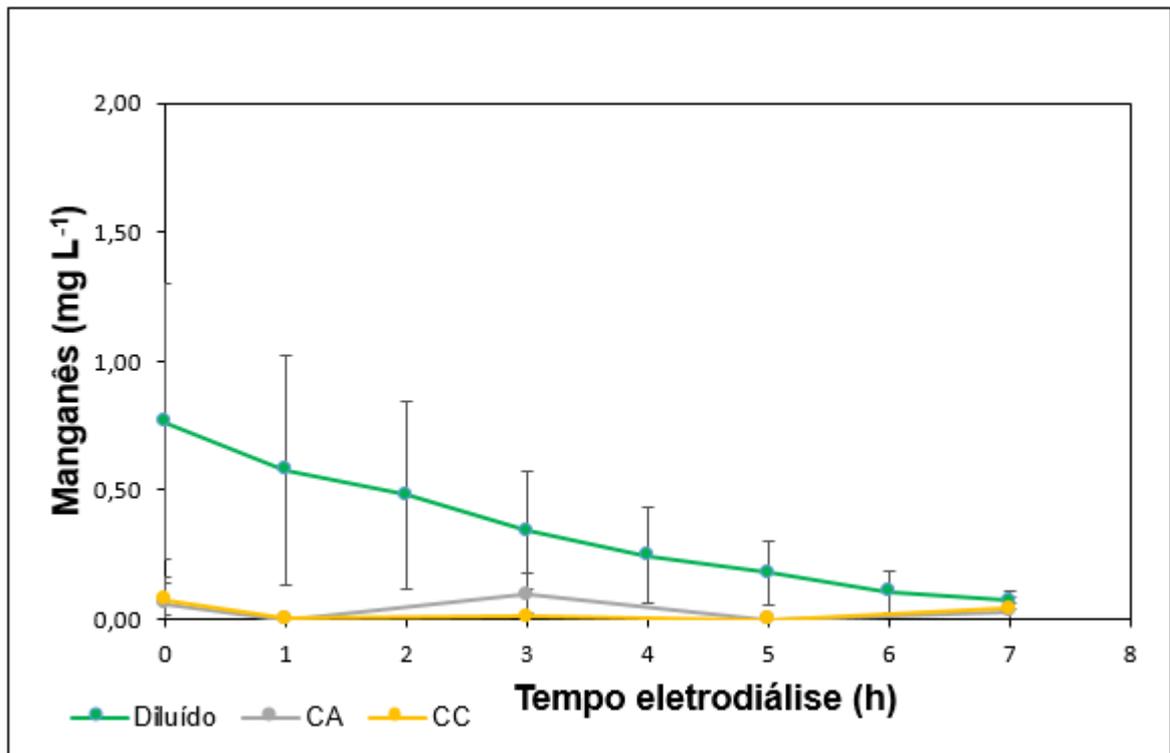
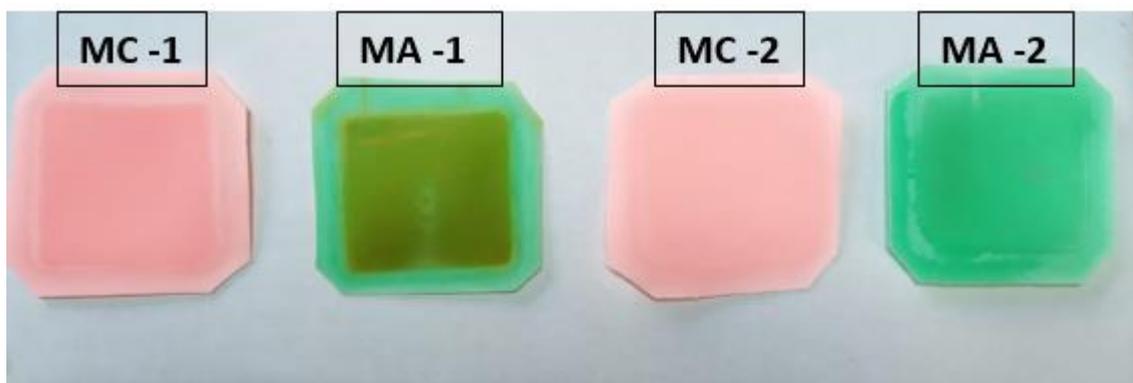


Figura 29: Variação da concentração de Manganês durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



A possibilidade de haver uma quantidade de Fe e Mn retidos nas membranas foi avaliada, tendo em vista que se notou uma mudança de coloração na superfície da membrana MA-1, o que pode ser verificado na Figura 31.

Figura 30: Membranas utilizadas durante o experimento com amostra real.



Fonte: Da Autora

A verificação da presença de Fe e Mn na superfície das membranas, por FR-X, indica presença de Fe e Mn nas superfícies das membranas catiônicas, sendo a presença de Mn maior que a de Fe, como pode-se observar na Figura 32. Comparando os espectros obtidos com os espectros da membrana antes do uso, observa-se que a concentração de Ferro se encontra no mesmo patamar, fato que era esperado pois a remoção de Fe do diluído foi baixa, sendo assim o Fe permaneceu no diluído. Para o Mn, nos espectros iniciais o Mn não foi detectado nas membranas enquanto na MC-2 após a ED obteve-se um valor de 8 contagens/segundo. Os espectros das membranas aniônicas (Figura 33), foram semelhantes aos das membranas antes do uso. Segundo Melnyk, a deposição de compostos não solúveis de Ferro e Manganês na superfície da membrana podem acarretar na ocorrência de *Scaling*. Estes fatores levam à diminuição da condutividade elétrica, permeabilidade e seletividade das membranas (MENYK; GONCHARUK, 2007).

Figura 31: Espectros de FR-X das membranas MC-1 MC-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.

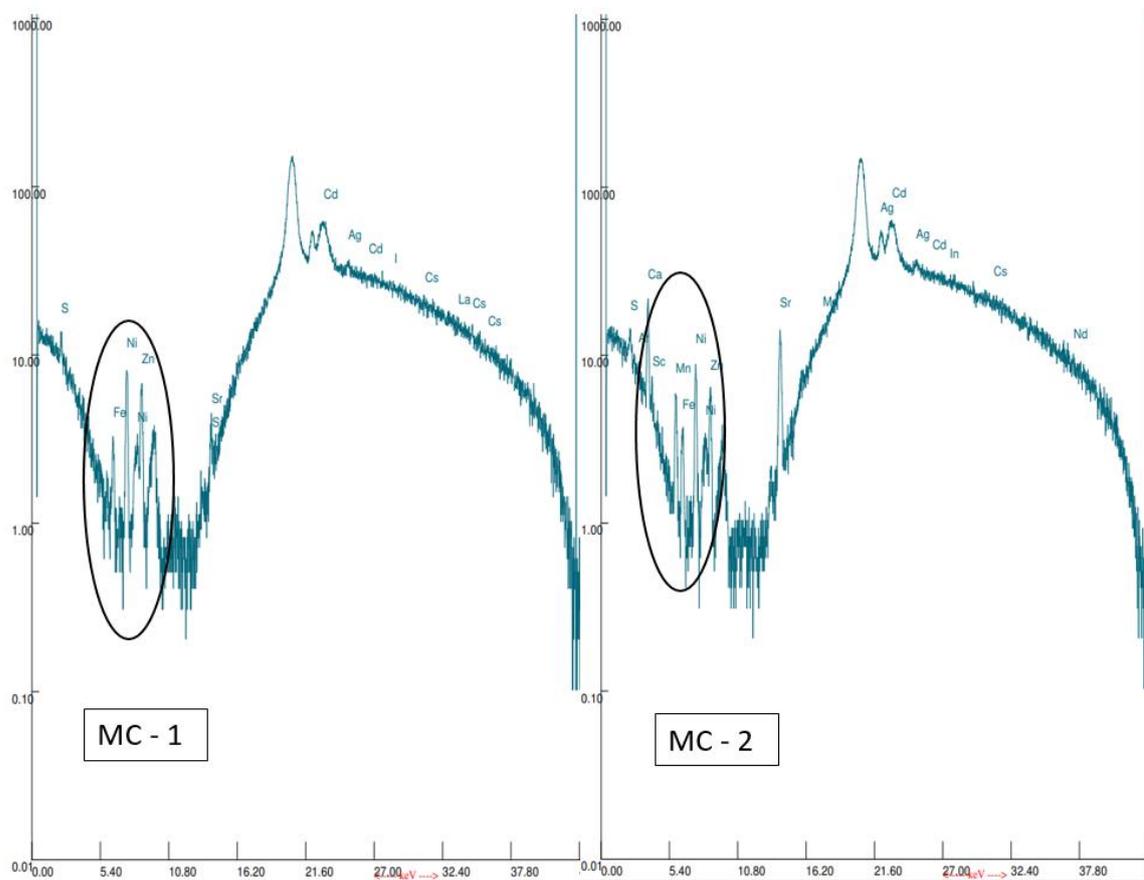
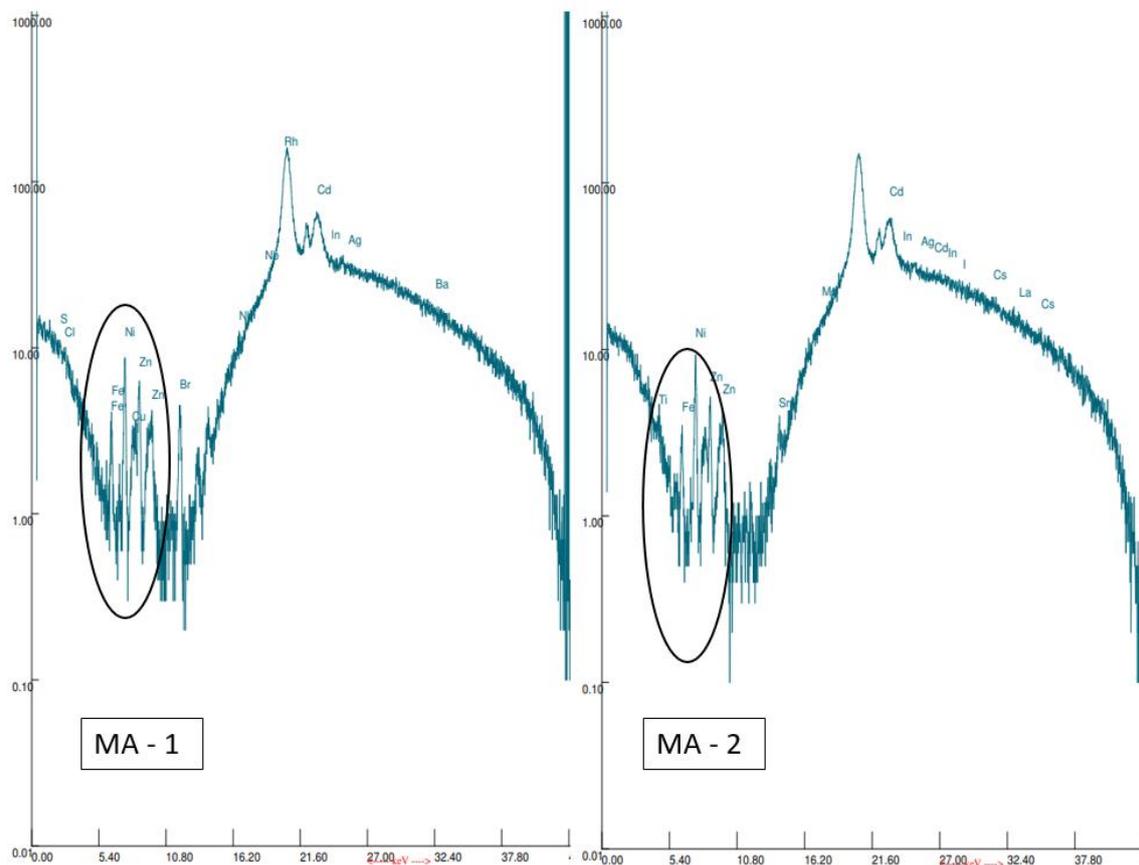


Figura 32: Espectros de FR-X das membranas MA-1 MA-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.



Com relação ao atendimento dos limites máximos exigidos na portaria de potabilidade, o tratamento com ED atenderia o limite estabelecido para o Mn, que é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Para o Fe os resultados do tratamento com ED não atendem ao limite máximo da portaria de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$. Ao avaliar os resultados obtidos nestes ensaios observa-se que dois fatores podem ter ocasionado ineficiência na remoção dos metais, sendo eles a baixa concentração de Fe e, o alto teor de COT na amostra, o que proporcionou a formação de complexos entre os metais e a matéria orgânica.

5.5. Experimento de Eletrodialise com etapa de pré- tratamento

Realizou-se este experimento de acordo com metodologia apresentada em 4.6.4. Neste experimento planejou-se avaliar se a introdução de uma etapa de pré-tratamento poderia contribuir para um aumento na eficiência da remoção do Ferro e do Manganês durante a ED.

Inicialmente, determinou-se a quantidade ideal de PAC a ser adicionado à amostra para um pré-tratamento eficiente. Para a escolha da melhor concentração de PAC utilizou-se como critério, os valores obtidos nas análises de turbidez e pH, conforme resultados apresentados na Tabela 10. A concentração escolhida com base nos testes foi a de 15mg L⁻¹ de PAC, tendo em vista que a turbidez reduziu consideravelmente e não foi observada alteração no pH da amostra.

Tabela 10: Resultados obtidos no estudo de avaliação da dosagem de PAC para pré-tratamento da amostra real.

Concentração de PAC	pH	Turbidez
0 (amostra inicial)	7,1	3,60
5 mg L ⁻¹	7,2	3,36
10 mg L ⁻¹	7,2	1,32
15 mg L ⁻¹	7,2	0,48

Finalizados os testes para verificar a melhor concentração de PAC que seria utilizada, realizou-se a determinação de Fe e Mn na amostra real, antes e após o pré-tratamento com PAC, conforme mostra Tabela 11, nota-se que a redução de Fe na etapa de pré-tratamento foi superior à de Mn.

Tabela 11: Resultados de Ferro e Manganês, comparação entre amostra real antes e após pré-tratamento.

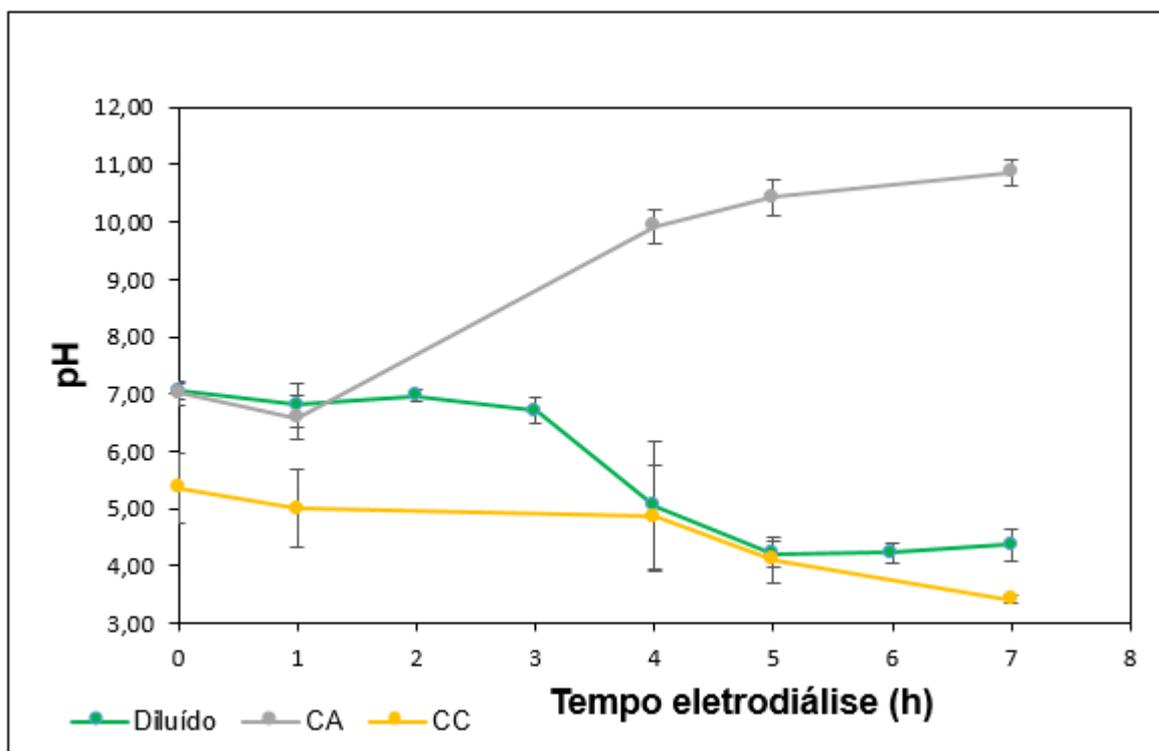
Amostra	Fe (mg L⁻¹)	Mn (mg L⁻¹)
Amostra real	6,15	5,84
Amostra real após pré-tratamento	3,88	5,30

Posteriormente determinou-se a densidade de corrente que foi utilizada durante os ensaios. Conforme apresentado no item 5.2 utilizou-se a uma corrente de 10,4 mA cm⁻² durante os ensaios realizados para esta condição experimental.

5.5.1. Avaliação dos ensaios de ED com etapa de pré-tratamento

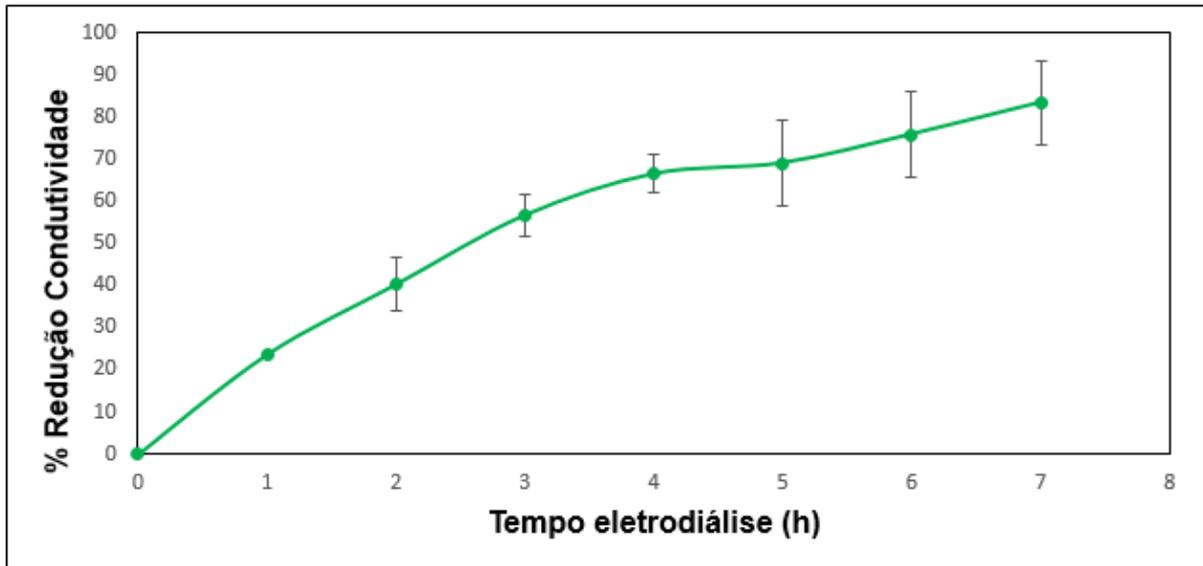
As amostras coletadas no decorrer dos ensaios, permitiram a avaliação do desempenho da ED para esta condição experimental. Na Figura 34 se mostra a variação do pH durante as sete horas de ensaios, nos compartimentos do diluído, CA e CC. Observou-se a diminuição do valor de pH no diluído, obtendo-se um valor médio de pH na faixa de 4,37. Nos compartimentos CA e CC a variação de pH ocorreu conforme esperado.

Figura 33: Valores médios da variação de pH no decorrer dos ensaios, no compartimento do diluído contendo a amostra real após pré-tratamento e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



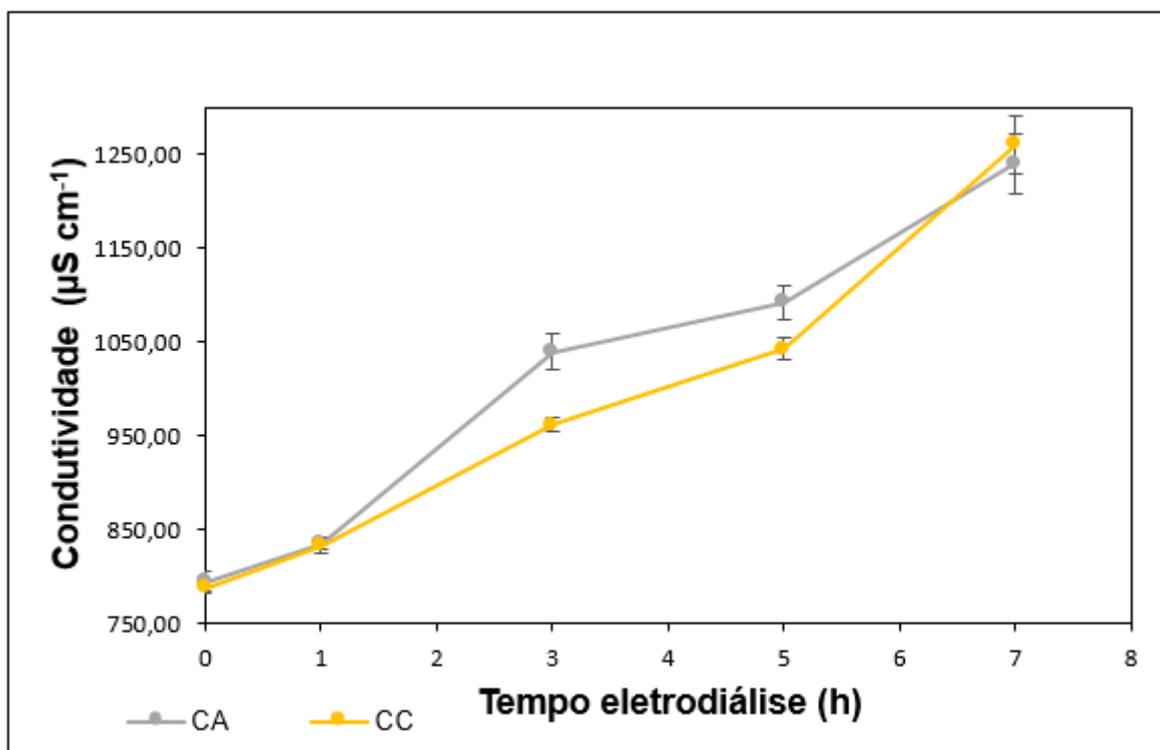
A Figura 35 possibilita acompanhar a redução da condutividade do diluído ao longo das sete horas de ensaio. A condutividade apresentou uma redução média de 83%, demonstrando que espécies iônicas foram removidas da amostra.

Figura 34: Taxa de redução média da condutividade da amostra real após pré-tratamento, no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.



Realizou-se durante os ensaios o acompanhamento do parâmetro condutividade nos compartimentos do CA e do CC, na Figura 36 se mostra o aumento da condutividade nos compartimentos ao longo das sete horas de ensaios. Observa-se que o aumento da condutividade se deu de forma semelhante para ambos os compartimentos, demonstrando que a migração dos íons ocorreu de maneira equivalente.

Figura 35: Variação da condutividade dos compartimentos de CA e CC no decorrer das 7 horas de ensaios de ED com amostra após pré-tratamento.



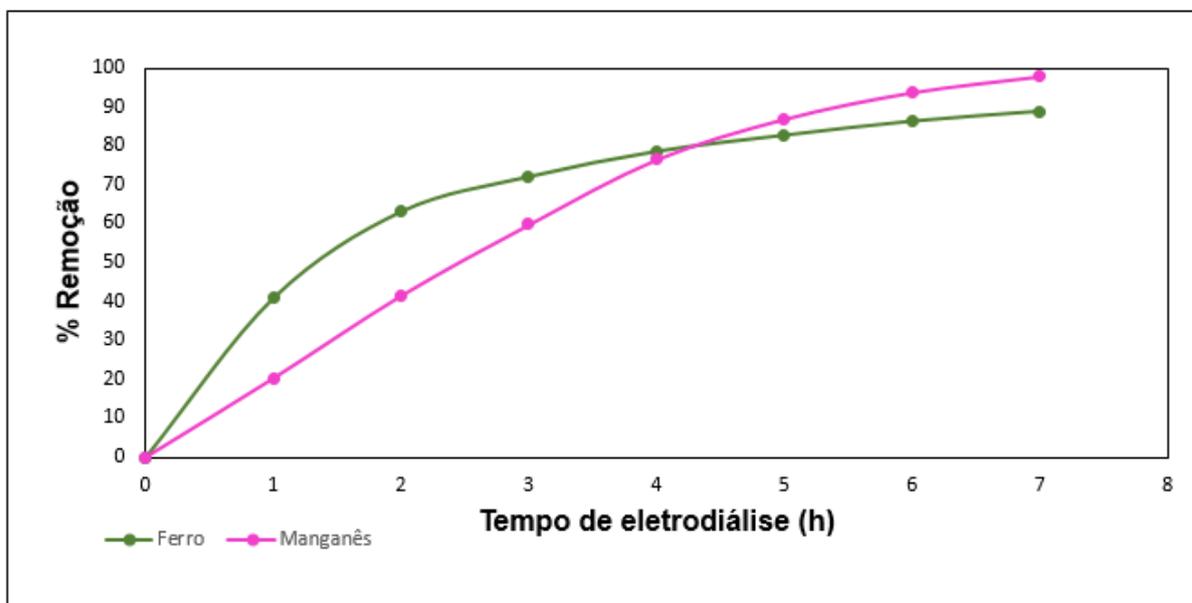
Avaliou-se as concentrações de Fe e Mn no diluído ao longo das sete horas de ensaio, os resultados obtidos durante o monitoramento dos ensaios estão indicados na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados do monitoramento da concentração de Ferro e Manganês do diluído, ao longo do experimento com amostra real após pré-tratamento.

Tempo de Eletrodialise (horas)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
	Fe (mg L ⁻¹)			Mn (mg L ⁻¹)		
0	3,94	3,27	3,02	5,22	5,09	5,04
1	2,37	1,83	1,85	4,15	4,07	4,01
2	1,39	1,10	1,27	2,85	2,98	3,14
3	1,07	0,81	0,97	2,03	1,94	2,20
4	0,87	0,62	0,71	1,14	1,10	1,36
5	0,72	0,50	0,56	0,54	0,60	0,86
6	0,61	0,41	0,40	0,18	0,28	0,49
7	0,51	0,33	0,32	0,02	0,09	0,21

Na Figura 36 se mostra o comportamento da remoção do Fe e do Mn no decorrer dos ensaios.

Figura 36: Taxa de remoção média do Ferro e do Manganês da amostra real após pré-tratamento no compartimento do diluído, no decorrer das 7 horas de ensaio.



Os valores observados para os íons permitem avaliar a eficiência da remoção destas espécies. Ao avaliar a remoção do Ferro observa-se uma remoção média de 89% contrapondo os resultados obtidos no experimento com a amostra real, em que se obteve uma remoção média de Ferro de apenas 11%.

A avaliação do comportamento do Manganês resultou em um valor médio de 98% de remoção, um aumento de 9% em comparação à eficiência obtida nos ensaios realizados com a amostra real sem pré-tratamento. Considera-se que este aumento na eficiência tem relação com a remoção COT presente na amostra real (Tabela 13), que foi removido com o pré-tratamento. A combinação da coagulação com uma técnica de tratamento por membranas, impactam favoravelmente no controle do *Fouling*, gerado pela presença de matéria orgânica na água (GIACOBBO; BERNARDES, 2022).

Tabela 13: Resultados de COT, comparação entre amostra real antes e após pré-tratamento

Amostra	COT (mg L ⁻¹)
Amostra real	11,94
Amostra real após pré-tratamento	3,64

A verificação das concentrações dos metais estudados, nos compartimentos de CA e CC, demonstrada nas Figuras 37 e 38, confirmam que ocorreu a migração de ambos os metais para o concentrado catódico.

Figura 37: Variação da concentração de Ferro durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real após pré- tratamento e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de 0,5g.L⁻¹ de Na₂SO₄.

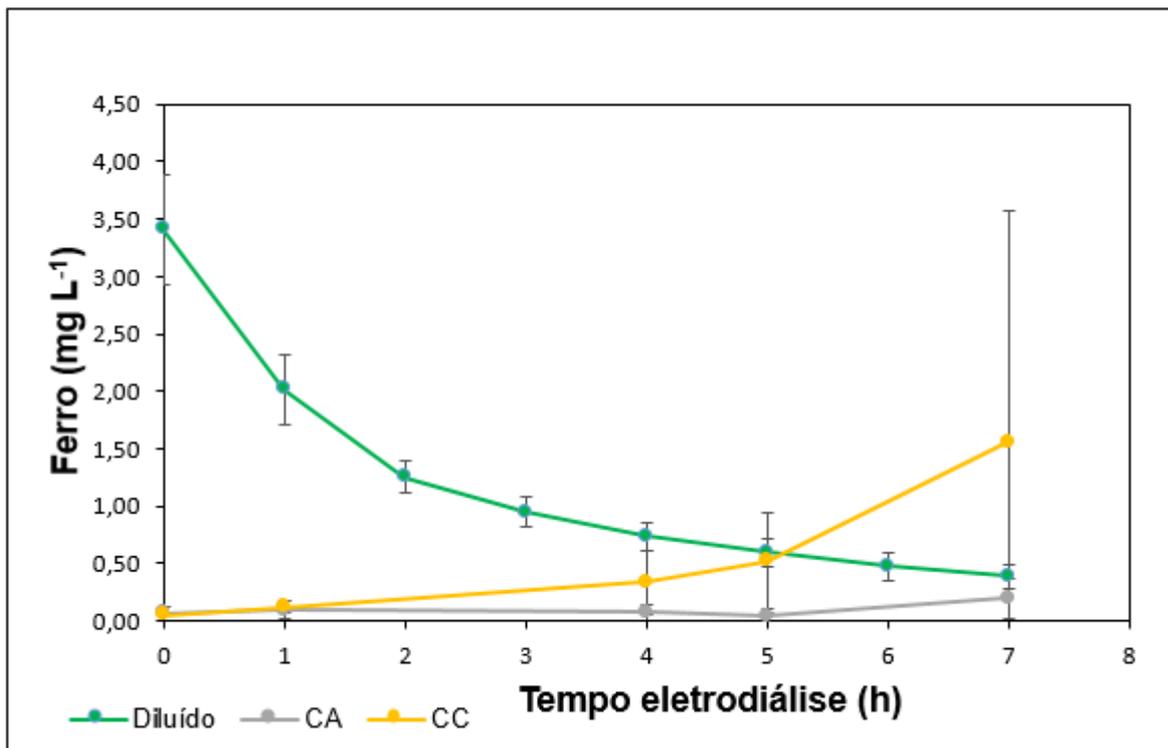
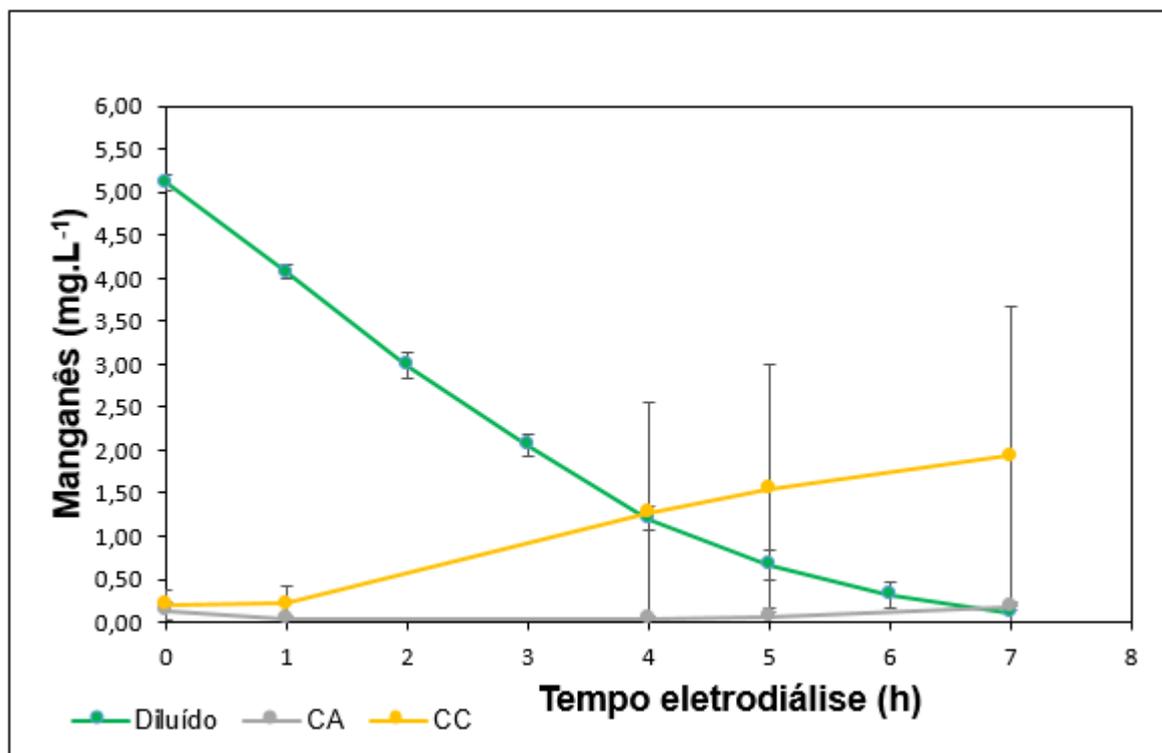
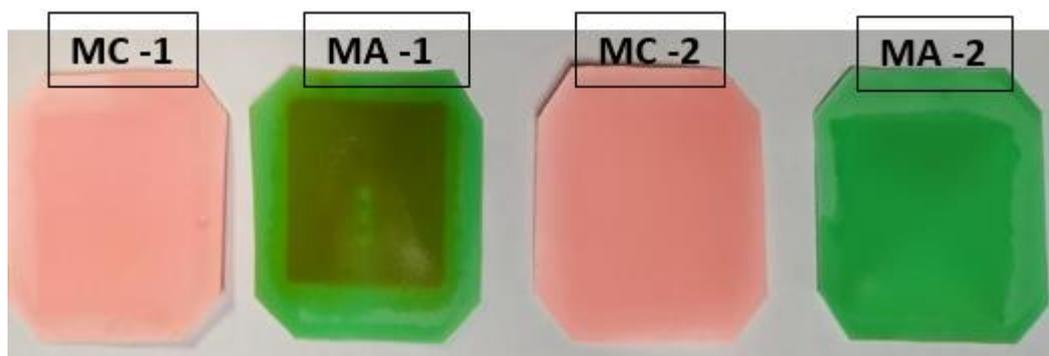


Figura 38: Variação da concentração de Manganês durante as 7 horas de ensaio, no compartimento do diluído contendo a amostra real após pré- tratamento e nos compartimentos de CA e CC, contendo solução de $0,5\text{g.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 .



As membranas utilizadas durante os ensaios estão apresentadas na Figura 39, observa-se a coloração castanho na superfície da membrana MA-1 semelhante ao observado nas membranas dos experimentos anteriores.

Figura 39: Membranas utilizadas durante o experimento com amostra real após pré- tratamento.



Ao ser realizada a análise da superfície das membranas por Espectrometria de Fluorescência de Raio-X, verificou-se a presença de Ferro e Manganês nas MC (Figura 40). O Fe apresentou um resultado de 60 contagens/segundo e o Mn 80 contagens/segundo. Embora tenha ocorrido a migração dos metais para o CC, uma quantidade desses elementos ficou retida nas membranas. Na avaliação das MA (Figura 41) nota-se uma baixa contagem de Ferro e a ausência de Manganês. O que descarta a possibilidade das colorações castanho presentes nas membranas sejam de Fe ou Mn precipitados. Conclui-se que, a coloração castanho observada nas membranas das três condições experimentais realizadas, seja alguma substância depositada na superfície da membrana, que não foi detectada pela análise de FR-X, necessitaria de uma investigação mais profunda para a identificação do elemento responsável pela coloração.

Figura 40: Espectros de FR-X das membranas MC-1 MC-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real após pré-tratamento, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.

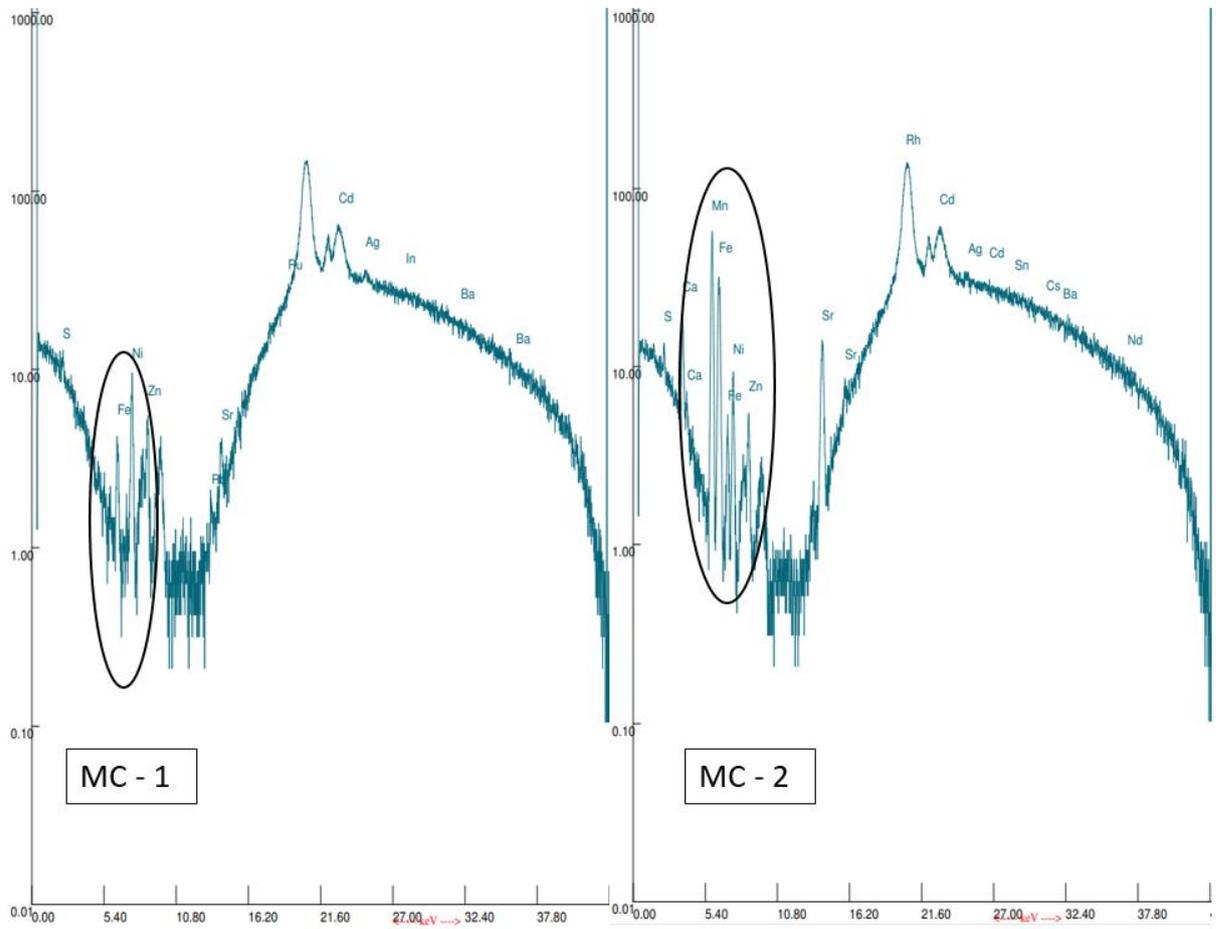
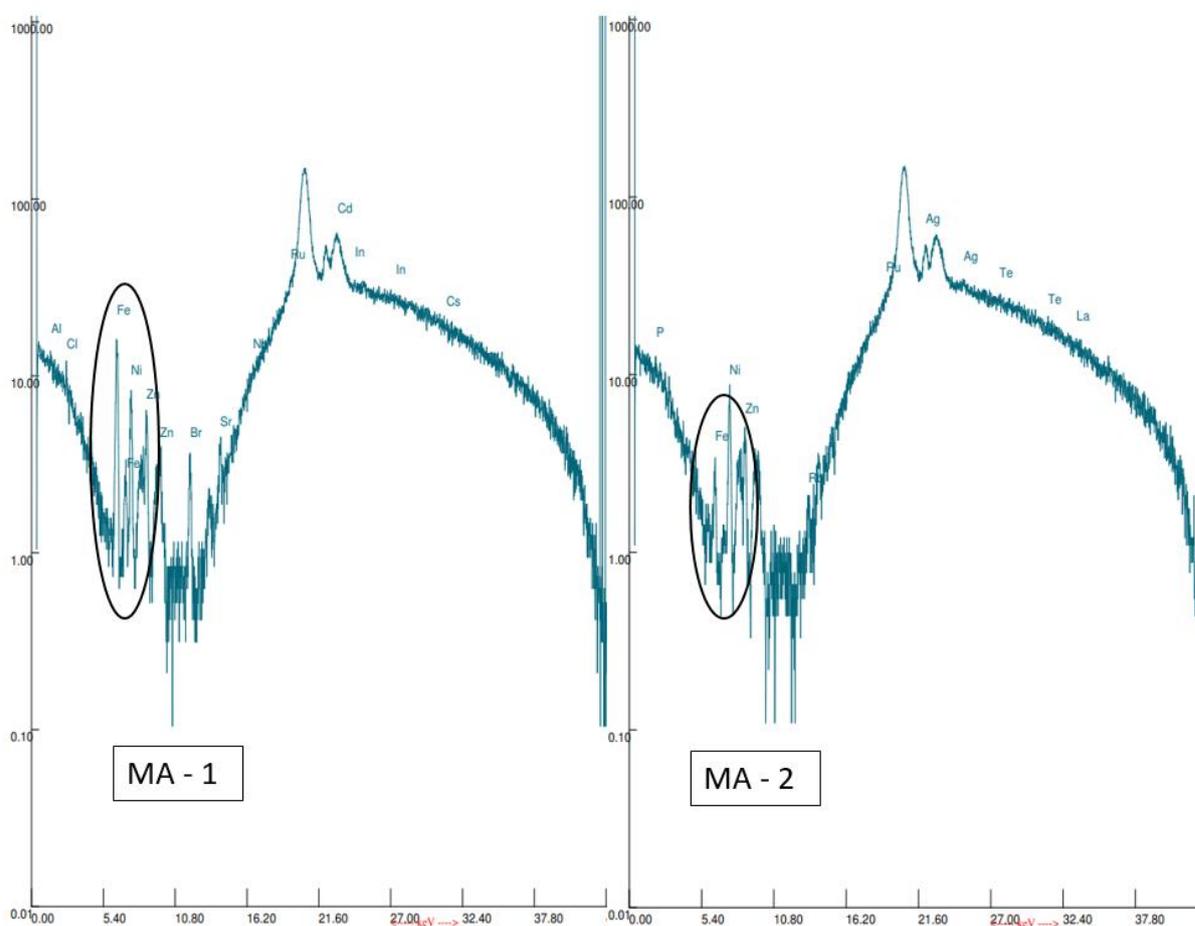


Figura 41: Espectros de FR-X das membranas MA-1 MA-2 após a realização dos ensaios de ED com amostra real após pré-tratamento, no eixo x é indicado o valor de energia em KeV e no eixo y a contagem/segundo de cada elemento.

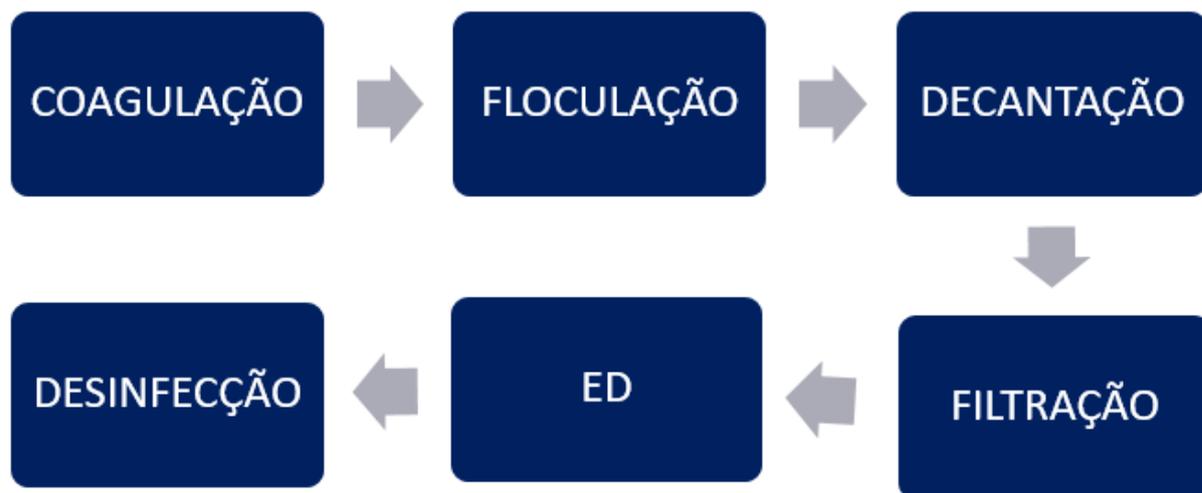


A utilização de uma metodologia híbrida de tratamento de água, unindo o pré-tratamento com PAC e a ED demonstrou ser a metodologia mais eficiente entre as avaliadas. O tratamento de água para abastecimento público proposto, está demonstrado na Figura 42. Ao comparar os valores obtidos ao final dos ensaios com os limites estabelecidos para estes metais na portaria de potabilidade, pode-se considerar que a metodologia é capaz de atender, tendo em vista que se obteve no ensaio 1 o valor acima no limite para Fe e no ensaio 3 o valor acima do limite para Mn.

Esta metodologia traria muitos benefícios para o consumidor final da água potável. Dado que além da redução significativa do Fe e Mn, também se reduziram outras espécies iônicas contidas na água, como é o exemplo do íon Brometo que é

uma das substâncias presentes na formação de Trihalometanos (THM's) em águas contendo matéria orgânica.

Figura 42: Diagrama de tratamento de água proposto utilizando pré-tratamento com PAC e ED.



6. CONCLUSÕES

Este estudo permitiu avaliar a aplicação e a eficiência da remoção de Ferro e Manganês utilizando um sistema de ED em três situações distintas. Na primeira situação tratou-se uma amostra sintética contendo os elementos de interesse. Em uma segunda situação aplicou-se e ED em uma amostra real proveniente da Represa Lomba do Sabão. Por fim, tratou-se uma amostra real que passou por uma etapa de pré-tratamento com PAC antes da realização da ED. Em todas estas situações, as concentrações iniciais das soluções utilizadas nos concentrados e eletrodos não foram alteradas.

Os ensaios com a amostra sintética tinham como motivação a avaliação do comportamento dos metais de interesse em um sistema de ED, sem a presença de matéria orgânica e demais substâncias presentes em uma amostra real. A remoção dos íons do diluído foi acima de 98% para o Fe e o Mn. Ao ser realizada a análise de Fe e Mn nos compartimentos dos concentrados verificou-se que não ocorreu a migração destes para os concentrados. Os metais ficaram retidos nas membranas, fato que foi confirmado pela avaliação das membranas por FR-X. Avalia-se que o motivo principal foi a baixa concentração de íons em solução, que apresentava uma condutividade baixa e assim uma resistividade elevada.

Quando se realizou o experimento utilizando a amostra real percebeu-se uma baixa eficiência do sistema e a ocorrência de *fouling* nas membranas, causado pela matéria orgânica presente na amostra real. A formação de complexos entre Fe, Mn e matéria orgânica fez com os íons não migrassem para os concentrados. O Fe não foi removido permanecendo no diluído. O manganês ficou depositado nas membranas catiônicas, que foi observado pela análise das membranas por FR-X.

No terceiro experimento, avaliou-se a adição de uma etapa de pré-tratamento com o coagulante PAC anterior à ED. O resultado foi satisfatório, ocorreu a remoção 89% do Fe presente no diluído e 98% do Mn. Ocorreu a migração de parte dos metais removidos para concentrado catódico, alcançando no ensaio 3 uma migração de 3,88 mg L⁻¹ de Fe e 3,64 mg L⁻¹ de Mn. Conclui-se que com a diminuição da matéria orgânica presente na amostra real após a coagulação, ocorreu uma menor precipitação de metais na superfície das membranas.

Ao comparar o experimento realizado com a amostra sintética e o experimento com pré-tratamento, podemos considerar que a eficiência do segundo foi maior, devida à menor resistência elétrica do segundo experimento. A amostra sintética possuía uma elevada resistividade, proveniente da baixa condutividade da solução. O valor inicial médio da condutividade da amostra sintética era de $35 \mu\text{S cm}^{-2}$, com isso a eficiência da ED foi comprometida pela ocorrência de polarização por concentração.

Com base nos resultados apresentados, considera-se possível a remoção de Ferro em Manganês utilizando a técnica de ED, atendendo aos limites estabelecidos na portaria de potabilidade. Contudo, deve-se utilizar uma etapa de pré-tratamento para a remoção da matéria orgânica presente na amostra. A eficiência do experimento realizado com uma etapa de coagulação anterior à ED evidencia a necessidade de remoção da matéria orgânica.

Nos sistemas de abastecimento público, a ED pode ser incluída ao final do tratamento convencional, antes da etapa de cloração, como uma etapa de polimento. Desta forma, seriam removidas espécies iônicas restantes do tratamento convencional, resultando em uma água potável de melhor qualidade.

7. TRABALHOS FUTUROS

1. Avaliar a utilização de diferentes tipos de membranas durante os ensaios;
2. Verificar a influência do pH na eficiência da remoção dos metais Ferro e Manganês, realizando ajuste no pH do diluído para a faixa ácida;
3. Avaliar a troca das soluções utilizadas nos concentrados e no eletrólito, substituindo a solução de Na_2SO_4 por NaCl ;
4. Avaliar a utilização de outra etapa de pré-tratamento, como filtração com membranas.

8. REFERÊNCIAS

- ALBORNOZ, L. L.; MARDER, L.; BENVENUTI, T.; BERNARDES, A. M. Electrodialysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102982, 2019.
- ALI, M. B. S; ENNIGROU, D. J.; HAMROUNI B. **Iron Removal from Brackish Water by Electrodialysis. Environmental Technology**. Tunisia, 2013.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 23rd. ed., 2017.
- BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M.A.S.; FERREIRA, J.Z., **Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- BRASIL. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. Atlas Águas: **Segurança hídrica do abastecimento urbano**, Brasília, 2021.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. **Panorama do Saneamento Básico no Brasil 2021**, Brasília, dez. 2021.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021. Dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade de água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, seção 1, n.85. p. 127, 7 mai. 2021.
- BUZZI, D. C. Aplicação da Eletrodialise no Tratamento da Drenagem Ácida de Minas visando a Recuperação de Ácido Sulfúrico. Tese - São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012.
- BUZZI, D. C. et al. Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis, **Minerals Engineering**, n. 40, p. 82-89, 2013.
- CAMPIONE, A. *et al.* Electrodialysis for water desalination: a critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. **Desalination**, Palermo, n. 434, p. 121–160, dez. 2017.
- CASTRO, M. A. et al. Electrodialysis applied to the removal of iron ions in an aqueous solution. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 202. v. 20, p. 775-786.
- DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; FIGUEIRETO, J. O.; RAMOS, M. H. C. Remoção de Cor, de Ferro e de Manganês em Água com Matéria Orgânica Dissolvida por Meio da Pré-oxidação, Coagulação, Filtração e Adsorção em Carvão Ativado Granular. **Revista DAE**, São Paulo, p. 46-55, mar.2011.
- FERREIRA, C. A., MULLER, F., AMADO, F. D. R. Ionic Membranes. In BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M.A.S.; FERREIRA, J.Z. **Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. Cap. 5, p. 41-62.
- GHERASIM, C. V.; KRIVCÍK, J.; MIKULÁSEK, P. Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, Pardubice, n. 256, p. 324–334.
- GIACOBBO, A.; BERNARDES, A. M. Membrane separation process in wastewater and water purification. *Membranes*, v.12, p. 259, 2022.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

KNOCHE, W. R. *et al.* Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide. **Journal AWWA**, v. 83, n. 6, p. 80-87, jun.1991.

KNOCKE, R. W.; HOEHN, R. C.; SINSABAUGH, R. L. Using Alternative Oxidants to Remove Dissolved Manganese From Waters Laden With Organics. **Journal AWWA**, v. 79, p. 75-79, 1987.

KROL, J.J.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. *Journal of Membrane Science*, n. 162, p. 145-154, abr. 1999.

LA CERVA, M. *et al.* Determination of limiting current density and current efficiency in electro dialysis units. *Desalination*, Alicante, 445, p.138–148, jul. 2018.

LEE, H.-J.; STRATHMANN, H.; MOON, S.-H. Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity. *Desalination*, n. 190, p. 43–50, ago. 2005.

MAIZONAVE, C.R.M. *et al.* Represa da Lomba do Sabão: qualidade da água e problemas operacionais no tratamento. *Revista Ecos*, Porto Alegre, n. 15, p.25-27, jul. 1999.

MARDER, L., HERRANZ, V.P. Electro dialysis Control Parameters. In BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M.A.S.; FERREIRA, J.Z. *Electro dialysis and Water Reuse: Novel Approaches*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. Cap. 4, p. 25-39.

MARDER, L. Emprego da Técnica de Eletrodialise no Tratamento de Soluções Aquosas contendo Cádmio e Cianeto. *Dissertação – Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2002.

MARTÍ-CALATAYUD, M. C. D.C. *et al.* Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science*, n.466, p.45-57.

MELNYK, L.; GONCHARUK, V. Electro dialysis of solutions containing Mn (II) ions. *Desalination*, Kyiv, n. 241, p. 49–56, nov. 2007.

MORUZZI, B. R.; REALI, M. A. P. Oxidação e remoção de ferro e manganês em água para fins de abastecimento público ou industrial – uma abordagem geral, *Revista de Engenharia e Tecnologia*, v. 4, p. 29-43, 2012.

ORTIZ, J. M. *et al.* Brackish water desalination by electro dialysis: batch recirculation operation modeling, *Journal of Membrane Science*. n. 252, p.65-75, jan. 2005.

PATRIZZI, L. J; REALI, M. A. P; MORUZZI, R. B. Remoção de Metais Complexados com Matéria Orgânica no Tratamento de Água Destinada ao Abastecimento com Ênfase no Processo de Separação Sólido/Líquido Empregando a Flotação por ar Dissolvido (FAD): A influência das condições de floculação em escala de batelada e instalação piloto de FAD de alta taxa. *Revista Minerva*, v. 6, p. 303 - 311, 2009.

PREFEIRURA DE PORTO ALEGRE. Departamento Municipal de Água e Esgotos. Plano diretor de água atualização 2008/2009. Porto Alegre, 2010.

RAMOS et al. Complexação de Ferro e Manganês em Presença de Orto –polifosfato para Otimização de Tratamento de Água de Abastecimento: estudo de caso. Revista AIDIS De Ingeniería Y Ciencias Ambientales. Investigación, Desarrollo Y práctica. v. 13, p. 1084-1097, 2020.

RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS. Ferro, Belo Horizonte. Disponível em: <<http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/ferro/>>. Acesso em 11 jul. 2022.

RECURSOS MINERAIS DE MINAS GERAIS. Manganês, Belo Horizonte. Disponível em: <<http://recursomineralmg.codemge.com.br/substanciasminerais/manganes/#mineralogia>>. Acesso em 11 jul. 2022.

RODRIGUES, M. A. S., MARDER, L., BERNARDES, A. M., FERREIRA, J.Z. Electrodialysis Treatment of MetalCyanide Complexes. In BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M.A.S.; FERREIRA, J.Z. Electrodialysis and Water Reuse: Novel Approaches, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. Cap. 5, p. 41-62.

SCARAZZATO, T. et al. Current-voltage curves for treating effluent containing HEDP: Determination of the limiting current, Brazilian Journal of Chemical Engineering. n. 32, v.4, p. 831-836, dez. 2015.

SHAPOSHNIK, V. A; KESORE, K. An early history of electrodialysis with permselective membranes. Journal of Membrane Science, n. 136 p. 35–39, jun. 1997.

SPERLING, M. V. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1995. 240p.

STRATHMANN, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. Desalination, Stuttgart, n. 264, p. 268-288, 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3005A: Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by Flame Atomic Absorption (FLAA) or Inductively Coupled Plasma (ICP) Spectroscopy. jul, 1992. Disponível em < <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3005a.pdf> > Acesso em:11 jul. 2022.

VALERO, F.; BARCELÓ, A.; ARBÓS, R. **Electrodialysis technology**: Theory and applications. In: SCHORR, M. **Desalination**: Trends and technologies. InTech, p. 3–20, 2011. Disponível em : <<http://www.intechopen.com/books/desalination-trends-and-technologies/electrodialysis-technology-theory-and-applications>>. Acesso em 30 set. 2022.

WELTER, J. B.; SIMONAGGIO, M.F.; DA SILVA, S. W.; MARTI-CALATAYUD, M. C.; PÉREZ-HERRANZ, V.; FERREIRA, J. Z. Transport dynamics of atenolol in an electrodialysis cell: Membrane sorption and electric field-driven effects. **Journal of water process engineering**, v. 48, p. 102870, 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking-Water Quality: Fourth edition incorporating the first Addendum, 2017.