



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ÀMBITO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL
PROGRAMA DE DOCTORADO EM INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

EDUARDO HENRIQUE ROTTA

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ANIÔNICAS E AVALIAÇÃO DO
TRANSPORTE DE ÍONS FOSFATO EM UM SISTEMA DE ELETRODIÁLISE

Porto Alegre, novembro de 2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ÀMBITO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL
PROGRAMA DE DOCTORADO EM INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

EDUARDO HENRIQUE ROTTA

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ANIÓNICAS Y EVALUACIÓN DEL
TRANSPORTE DE IONES FOSFATO EN UN SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS

Porto Alegre, noviembre de 2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Eduardo Henrique Rotta

Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária

Mestre em Engenharia – Área de concentração Ciência dos Materiais

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ANIÔNICAS E AVALIAÇÃO DO
TRANSPORTE DE ÍONS FOSFATO EM UM SISTEMA DE ELETRODIÁLISE

Tese de doutorado realizada em regime de cotutela no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, e no *Programa de Doctorado en Ingeniería y Producción Industrial* da *Universitat Politècnica de València*, na Espanha, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais – UFRGS

Especialidad: Ingeniería Electroquímica y Corrosión – UPV

Diretores de Tese: Prof.^a Dr.^a Andréa Moura Bernardes – UFRGS, Porto Alegre, Brasil
Prof. Dr. Valentín Pérez Herranz – UPV, València, España

Porto Alegre, novembro de 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Patricia Pranke

ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretora: Carla Schwengber ten Caten

Vice-Diretor: Afonso Reguly

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

Coordenador: Afonso Reguly

Vice-coordenador: Andréa Moura Bernardes



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TESIS

Presentada en cotutela en vías de obtener el

DOCTORADO

por la **Universitat Politècnica de València**

y

por la **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

Realizada por:

Eduardo Henrique Rotta

CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS ANIÓNICAS Y EVALUACIÓN DEL
TRANSPORTE DE IONES FOSFATO EN UN SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS

Dirigida por:

Prof. Dr. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Valentín Pérez Herranz

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Alice e Edemar, e ao meu irmão, Diego, por todo apoio, incentivo, força e amor dado ao longo dessa jornada.

À minha parceira, Júlia, por todo amor, carinho, respeito, afeto, compreensão e apoio prestado em todos os momentos, bons e ruins.

À minha orientadora no Brasil, prof. Andréa, pela confiança, apoio, troca de conhecimentos e disponibilidade nos momentos de dúvida e inquietação.

Ao meu orientador na Espanha, prof. Valentín, pelo acolhimento na cidade de Valência, troca de experiências e cultura, bem como por todo apoio prestado.

Ao Luciano e ao César por todas sugestões e conselhos, bem como conhecimento repassado acerca de experimentos e interpretação de resultados.

Aos alunos de iniciação científica, Carolina, Samuel, Jefferson e Pedro, que me ajudaram com a realização dos experimentos e análises de laboratório.

À equipe técnica do LACOR e do IEC, por toda disponibilidade para prestar assistência técnica e teórica, bem como troca de experiências e dicas de passeios.

Aos meus grandes amigos, pelo companheirismo, apoio, momentos de partilha de alegrias e angústias, bem como pela compreensão.

Aos demais colegas do LACOR e do IEC pela companhia, conselhos e conhecimentos trocados.

Aos demais professores do LACOR e do IEC pela receptividade, solicitude e conhecimentos repassados.

Às funcionárias da secretaria do PPGE3M, Paola e Beatriz, bem como da *Escuela de Doctorado*, por todo auxílio e solicitude.

Ao LAPOL, pelas análises de FTIR/HATR e MEV.

Às agências de fomento, em especial a CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e toda a sua estrutura, oportunizando o acesso gratuito ao conhecimento.

À banca examinadora, pelas contribuições ao trabalho.

RESUMO

O fósforo é inerente à manutenção da vida e exerce um papel fundamental na produção de alimentos. A iminente escassez de rochas fosfatadas, principal matéria-prima para produção de fertilizantes a base de fósforo tem impulsionado pesquisas sobre a recuperação desse nutriente de fontes alternativas, como as águas residuárias municipais. Em estudo recente, foi possível concentrar e recuperar fosfatos de uma solução simulando uma água residuária municipal através da eletrodialise, bem como promover a separação de fosfatos de ânions coexistentes. Entretanto, esse processo de separação comprometeu a estrutura da membrana aniônica. Assim sendo, o objetivo desse trabalho foi estabelecer condições adequadas para recuperar fosfatos de uma solução com baixo teor desse nutriente. Foram realizados experimentos de eletrodialise mediante intenso campo elétrico utilizando diferentes duas membranas aniônicas, uma de origem chinesa (IONSEP-HC-A) e outra tcheca (AMHPP, resistente a meios alcalinos), caracterizando-as antes e após os ensaios. Ainda, foram estudadas as reações químicas que acompanham o transporte de fosfatos por membranas aniônicas empregando a voltametria linear, cronopotenciometria e a espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados dos ensaios de eletrodialise indicam a possibilidade de separação de íons fosfato usando a membrana IONSEP-HC-A, condição não atingida com a membrana AMHPP. Por meio de espectros de FTIR, observou-se que a aplicação de intensos campos elétricos ocasionou a transformação parcial dos grupos funcionais de ambas as membranas. Porém, adicionalmente a isso, notou-se a degradação da malha estrutural da membrana chinesa. Ainda, imagens de MEV indicaram a formação de cavidades na superfície da membrana IONSEP-HC-A, o que não foi observado para a membrana AMHPP. Por meio dessas imagens, observou-se também que a superfície da membrana AMHPP possui maior área condutora, podendo facilitar a formação de vórtices eletroconvectivos, enquanto a distribuição dos grupos funcionais na membrana IONSEP-HC-A facilitaria a dissociação de água. Essas suposições são confirmadas por meio de espectros de impedância e curvas cronopotenciométricas. Para a membrana AMHPP, curvas cronopotenciométricas atestam a eletroconvecção como mecanismo de transferência de massa predominante, apesar da presença de arcos de Gerischer indicando a ocorrência de reações químicas na camada limite de difusão. Já para a membrana IONSEP-HC-A, os resultados evidenciam a predominância da dissociação de água, dificultando a passagem de íons fosfato através da membrana e permitindo a sua separação.

Palavras-chave: Fosfato, eletrodialise, membrana aniônica, caracterização, transporte iônico.

RESUMEN

El fósforo es inherente al mantenimiento de la vida y desempeña un papel fundamental en la producción de alimentos. La inminente escasez de rocas fosfóricas, principal materia prima para la producción de fertilizantes a base de fósforo ha impulsado la investigación sobre la recuperación de este nutriente a partir de fuentes alternativas, como las aguas residuales municipales. En un estudio reciente, fue posible concentrar y recuperar fosfatos de una solución que simulaba aguas residuales municipales mediante electrodiálisis, además de promover la separación de fosfatos de los aniones coexistentes. Sin embargo, este proceso de separación comprometió la estructura de la membrana aniónica. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue establecer las condiciones adecuadas para recuperar fosfatos de una solución con bajo contenido de este nutriente. Se realizaron experimentos de electrodiálisis bajo intenso campo eléctrico utilizando dos membranas aniónicas diferentes, una de origen chino (IONSEP-HC-A) y otra checa (AMHPP, resistente a medios alcalinos), caracterizándolas antes y después de los ensayos. Además, se estudiaron las reacciones químicas que acompañan al transporte de fosfatos a través de membranas aniónicas mediante voltamperometría lineal, cronopotenciometría y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados de las pruebas de electrodiálisis indican la posibilidad de separación de iones de fosfato utilizando la membrana IONSEP-HC-A, condición que no se logra con la membrana AMHPP. Mediante espectros FTIR se observó que la aplicación de campos eléctricos intensos provocó la transformación parcial de los grupos funcionales de ambas membranas. Sin embargo, además de esto, se notó la degradación de la malla estructural de la membrana china. Además, las imágenes SEM indicaron la formación de cavidades en la superficie de la membrana IONSEP-HC-A, lo que no se observó en la membrana AMHPP. A través de estas imágenes también se observó que la superficie de la membrana AMHPP tiene una mayor área conductora, lo que puede facilitar la formación de vórtices electroconvectivos, mientras que la distribución de grupos funcionales en la membrana IONSEP-HC-A facilitaría la disociación del agua. Estas suposiciones se confirman mediante espectros de impedancia y curvas cronopotenciométricas. Para la membrana AMHPP, las curvas cronopotenciométricas atestiguan que la electroconvección es el mecanismo predominante de transferencia de masa, a pesar de la presencia de arcos de Gerischer que indican la ocurrencia de reacciones químicas en la capa límite de difusión. En cuanto a la membrana IONSEP-HC-A, los resultados muestran el predominio de la disociación del agua, lo que dificulta el paso de los iones fosfato a través de la membrana y permite su separación.

Palabras claves: Fosfato, electrodiálisis, membrana aniónica, caracterización, transporte de iones.

RESUM

El fòsfor és inherent al manteniment de la vida i exerceix un paper fonamental en la producció d'aliments. La imminent escassetat de roques fosfòriques, principal matèria primera per a la producció de fertilitzants a base de fòsfor ha impulsat la investigació sobre la recuperació d'aquest nutrient a partir de fonts alternatives, com les aigües residuals municipals. En un estudi recent, va ser possible concentrar i recuperar fosfats d'una solució que simulava aigües residuals municipals mitjançant electrodiàlisis, a més de promoure la separació de fosfats dels anions coexistents. No obstant això, aquest procés de separació va comprometre l'estructura de la membrana aniònica. Per tant, l'objectiu d'aquest treball va ser establir les condicions adequades per a recuperar fosfats d'una solució amb baix contingut d'aquest nutrient. Es van realitzar experiments de electrodiàlisis baix intens camp elèctric utilitzant dues membranes aniòniques diferents, una d'origen xinès (IONSEP-HC-A) i una altra txeca (AMHPP, resistent a mitjans alcalins), caracteritzant-les abans i després dels assajos. A més, es van estudiar les reaccions químiques que acompanyen al transport de fosfats a través de membranes aniòniques mitjançant voltamperometria lineal, cronopotenciometria i espectroscòpia d'impedància electroquímica. Els resultats de les proves de electrodiàlisis indiquen la possibilitat de separació d'ions de fosfat utilitzant la membrana IONSEP-HC-A, condició que no s'aconsegueix amb la membrana AMHPP. Mitjançant espectres FTIR es va observar que l'aplicació de camps elèctrics intensos va provocar la transformació parcial dels grups funcionals de totes dues membranes. Tanmateix, a més d'això, es va notar la degradació de la malla estructural de la membrana xinesa. A més, les imatges SEM van indicar la formació de cavitats en la superfície de la membrana IONSEP-HC-A, la qual cosa no es va observar en la membrana AMHPP. A través d'aquestes imatges també es va observar que la superfície de la membrana AMHPP té una major àrea conductora, la qual cosa pot facilitar la formació de vòrtexs electroconvectivos, mentre que la distribució de grups funcionals en la membrana IONSEP-HC-A facilitaria la dissociació de l'aigua. Aquestes suposicions es confirmen mitjançant espectres d'impedància i corbes cronopotenciomètriques. Per a la membrana AMHPP, les corbes cronopotenciomètriques testimonien que la electroconvecció és el mecanisme predominant de transferència de massa, malgrat la presència d'arcs de Gerischer que indiquen l'ocurrència de reaccions químiques en la capa límit de difusió. Quant a la membrana IONSEP-HC-A, els resultats mostren el predomini de la dissociació de l'aigua, la qual cosa dificulta el pas dels ions fosfats a través de la membrana i permet la seua separació.

Paraules claus: Fosfat, electrodiàlisis, membrana aniònica, caracterització, transport d'ions

ABSTRACT

Phosphorus is inherent in maintaining life and plays a key role in food production. The imminent scarcity of phosphate rocks, the main raw material for the production of phosphorus-based fertilizers has boosted research on the recovery of this nutrient from alternative sources, such as municipal wastewater. In a recent study, it was possible to concentrate and recover phosphates from a solution simulating municipal wastewater through electrodialysis, as well as promoting the separation of phosphates from existing anions. However, this separation process compromised the structure of the anion-exchange membrane. Therefore, the objective of this work was to establish adequate conditions to recover phosphates from a low phosphate-containing solution. Electrodialysis experiments were carried out under intense electric field using two different anion-exchange membranes, one of Chinese origin (IONSEP-HC-A) and the other Czech (AMHPP, alkali-resistant), characterizing them before and after the tests. Furthermore, chemical reactions that accompany the transport of phosphates through anion-exchange membranes were studied using linear voltammetry, chronopotentiometry and electrochemical impedance spectroscopy. The electrodialysis results indicate the possibility of phosphates separation using the IONSEP-HC-A membrane, a condition not achieved with the AMHPP membrane. Through FTIR spectra, it was observed that the application of intense electric fields caused the partial transformation of the functional groups of both membranes. However, in addition to this, the degradation of the structural mesh of the Chinese membrane was noted. Furthermore, SEM images indicated the formation of cavities on the surface of the IONSEP-HC-A membrane, which was not observed for the AMHPP membrane. Through these images, it was also observed that the surface of the AMHPP membrane has a larger conductive area, which may facilitate the formation of electroconvective vortices, while the distribution of functional groups in the IONSEP-HC-A membrane would facilitate the dissociation of water. These assumptions are confirmed by means of impedance spectra and chronopotentiometric curves. For the AMHPP membrane, chronopotentiometric curves attest to electroconvection as the predominant mass transfer mechanism, despite the presence of Gerischer arcs indicating the occurrence of chemical reactions in the diffusion boundary layer. As for the IONSEP-HC-A membrane, the predominance of water dissociation was noted, making it difficult for phosphate ions to pass through the membrane and allowing their separation.

Keywords: Phosphate, electrodialysis, anion-exchange membrane, characterization, ionic transport.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de um sistema de eletrodialise. (1) fonte de alimentação; (2) materiais auxiliares; (3) bombas de recirculação; (4) reservatórios; (5) célula de eletrodialise, ou stack, com 5 compartimentos; (6) eletrodos; (7) espaçadores; (8) membrana catiônica; (9) membrana aniônica.....	9
Figura 2. Representação esquemática da estrutura das membranas íon-seletivas catiônica e aniônica. Fonte: Buzzi [57]	10
Figura 3. Representação esquemática da polarização por concentração. Adaptado de Rotta (2018) [14].....	12
Figura 4. Gráficos de densidade de corrente limite obtidos pelos métodos de (a) Cowan-Brown e (b) curvas corrente-potencial.	16
Figura 5. Representação da linearização da Equação Modificada de Sand para cálculo do número de transporte por meio da cronopotenciometria.	19
Figura 6. Curvas cronopotenciométricas características para $i < i_{lim}$ e $i > i_{lim}$. Adaptado de Marder (2007) [55]	21
Figura 7. Curvas cronopotenciométricas indicando a presença de um valor de potencial máximo na região III e, bem como oscilações na região IV.	23
Figura 8. Ilustração dos distintos graus de molhabilidade divididos por valores do ângulo de contato	26
Figura 9. Diagrama de distribuição das espécies de fosfato presentes em solução em diferentes valores de pH.	29
Figura 10. Diagrama das etapas dos experimentos de eletrodialise.	34
Figura 11. Representação esquemática da célula de eletrodialise. (1) eletrodo; (2) membrana catiônica; (3) membrana aniônica.....	35
Figura 12. Diagrama das etapas dos experimentos de caracterização das membranas (Etapa 2).	38
Figura 13. Representação esquemática da célula de 2 compartimentos empregada para determinação do número de transporte. (1) compartimento de solução; (2) agitador mecânico; (3) eletrodo de referência; (4) membrana aniônica.	39
Figura 14. Diagrama das etapas dos ensaios de avaliação do transporte de fosfatos (Etapa 3).	41
Figura 15. Curva corrente-potencial para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP. .	45

Figura 16. Perfil de distribuição dos valores de taxa de desmineralização para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.	47
Figura 17. Valores médios da concentração de íons sulfato nos reservatórios diluído e concentrado para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.	48
Figura 18. Concentração de fosfatos nos reservatórios diluído e concentrado para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.	50
Figura 19. Valores médios de potencial das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP ao longo do tempo de ensaio.	51
Figura 20. Valores de pH nos compartimentos diluído e concentrado para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.	52
Figura 21. Fotografias das amostras da membrana (a,b) IONSEP-HC-A e (c,d) AMHPP.	54
Figura 22. Espectros de infravermelho obtidos para a membrana IONSEP-HC-A (a) virgem e (b) usada, bem como para a membrana AMHPP (c) virgem e (d) usada.	55
Figura 23. Curvas corrente-potencial para as amostras da membrana (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP virgem e usada nos ensaios de eletrodialise, em contato com solução 0,025 M NaCl.	58
Figura 24. Curvas cronopotenciométricas para a membrana HDX200 (a) virgem e (b) empregada nos ensaios de eletrodialise, em contato com solução de 0,025 M NaCl.	60
Figura 25. Curvas cronopotenciométricas para a membrana AMHPP (a) virgem e (b) empregada nos ensaios de eletrodialise, em contato com solução de 0,025 M NaCl.	61
Figura 26. Valores dos tempos de transição da membrana virgem e usada em função do inverso da densidade de corrente ao quadrado. A linha preta representa a linearização dos pontos para a membrana virgem, enquanto a linha azul para a membrana usada.	63
Figura 27. Ângulo de contato da membrana IONSEP-HC-A (a) virgem e (b), assim como para as amostras da membrana AMHPP (c) virgem e (d) usada.	65
Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana HDX200 (a) inicial 500x, (b) inicial 1000x, (c) final 500x e (d) final 1000x.	66
Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana AMHPP (a) inicial 500x, (b) inicial 1000x, (c) final 500x e (d) final 1000x.	68
Figura 30. Representação esquemática de uma membrana aniônica e seus grupos funcionais.	69
Figura 31. Curvas de polarização para as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP em contato com uma solução de (a) 0,001 M, (b) 0,010 M e (c) 0,100 M de fosfato em pH 7.2.	72

Figura 32. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,001 M de fosfatos em $i < i_{lim,2}$	75
Figura 33. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,001 M de fosfatos em $i \geq i_{lim,2}$	78
Figura 34. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,010 M de fosfatos.....	80
Figura 35. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,100 M de fosfatos.....	81
Figura 36. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características das membranas IONSEP-HC-C, IONSEPHC-A e AMHPP utilizadas.	33
Tabela 2. Composição das soluções empregadas nos ensaios de eletrodialise	35
Tabela 3. Valores de E_m , t_m^j e P das amostras de membrana IONSEP-HC-A e AMHPP.....	56

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1.	Objetivo Geral	3
2.2.	Objetivos Específicos	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.	A problemática do fósforo	4
3.2.	Águas residuárias municipais como fonte alternativa de fósforo	6
3.3.	Eletrodiálise	8
3.3.1.	Contextualização e aparato experimental	8
3.3.2.	Parâmetros de controle e operação	11
3.3.3.	Aplicação da eletrodiálise.....	13
3.4.	Avaliação/caracterização de membranas íon-seletivas.....	15
3.4.1.	Determinação da densidade de corrente limite.....	15
3.4.2.	Determinação do número de transporte e da permeseletividade.....	17
3.4.3.	Cronopotenciometria	20
3.4.4.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância atenuada horizontal (FTIR-HATR)	24
3.4.5.	Determinação do ângulo de contato	25
3.4.6.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.5.	Avaliação do transporte de íons fosfato na eletrodiálise	28
4.	EXPERIMENTAL.....	31
4.1.	Reagentes.....	31
4.2.	Membranas íon-seletivas	32
4.3.	Ensaio de eletrodiálise.....	33
4.4.	Caracterização/avaliação das membranas aniônicas.....	37

4.4.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância atenuada horizontal (FTIR/HATR).....	38
4.4.2. Número de transporte e cálculo da permesseletividade.....	38
4.4.3. Curvas de polarização e cronopotenciométricas.....	39
4.4.4. Ângulo de contato.....	40
4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
4.5. Avaliação do transporte de íons fosfato na eletrodialise	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. Ensaio de eletrodialise.....	44
5.2. Caracterização das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP	53
5.3. Estudo do transporte de fosfatos.....	70
6. CONCLUSÕES	84
7. REFERÊNCIAS	86

1. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é essencial para a manutenção de todas as formas de vida. A ausência de um substituto químico ou tecnológico passível de sintetização, somado ao aumento da demanda de alimentos e *commodities* decorrentes do crescimento populacional, têm intensificado a extração de rochas fosfatadas para produção de fertilizantes. Entretanto, jazidas de alta qualidade estão sob posse de poucos países, reservando a sua produção essencialmente aos Estados Unidos, China e Marrocos. Dentre as maiores potências mundiais, a Europa é a mais dependente e suscetível a alterações geopolíticas, impulsionando a Comissão Europeia a considerar, desde 2014, as rochas fosfatadas como uma das 20 matérias-primas críticas [1]. Neste relatório, aponta-se a sua iminente escassez e a necessidade de desenvolver tecnologias viáveis de recuperação de fosfatos a partir de recursos alternativos, como, por exemplo, águas residuárias municipais.

As águas residuárias municipais apresentam elevado potencial para recuperar fósforo devido a sua abundância em volume, ainda que reportem concentrações relativamente baixas desse nutriente. Além de contribuir no suprimento de tal elemento, esse processo pode auxiliar no controle da eutrofização, problema ambiental severo que coloca em risco a qualidade de corpos hídricos. Neste contexto, uma tecnologia promissora para efetivar a recuperação de fósforo de águas residuárias municipais é a eletrodialise.

A eletrodialise é uma técnica de separação por membranas que utiliza um campo elétrico como força motriz. Em uma célula convencional de eletrodialise, membranas íon-seletivas são dispostas alternadamente entre um par de eletrodos em um sistema tipo filtro-prensa. Essas membranas são, essencialmente, resinas de troca iônica prensadas em filmes, em que grupos funcionais carregados positiva ou negativamente são ligados à matriz polimérica, atribuindo às membranas um caráter seletivo à ânions (membrana aniônica) ou cátions (membrana catiônica). A partir da aplicação de um campo elétrico, os cátions em solução são atraídos pelo cátodo, permeando a membrana catiônica e sendo retidos pela membrana aniônica. De forma análoga, os ânions, que migram em direção ao ânodo, passam apenas através da membrana aniônica e são barrados pela membrana catiônica. Dessa forma, obtêm-se duas soluções, uma mais diluída e outra mais concentrada em íons do que a solução de alimentação, com pouca ou nenhuma utilização de reagentes químicos [2].

Em estudos recentes [3], investigou-se a viabilidade da utilização da eletrodialise para tratar uma solução simulando uma água residuária municipal. Essa solução foi preparada a partir de uma amostra previamente tratada por macrófitas, com $0,015 \text{ g L}^{-1}$ de fosfatos, visando a concentração e recuperação desse nutriente. Empregando membranas íon-seletivas heterogêneas e uma densidade de corrente abaixo da densidade de corrente limite (i_{lim}), obteve-se uma solução com concentração de fosfato superior a $0,100 \text{ g L}^{-1}$ e fatores de concentração de íons sódio, sulfato e fosfato acima de 9,7. A partir da aplicação de uma $i > i_{lim}$, condição empregada para aumentar o transporte de íons, a transferência de íons fosfato através da membrana aniônica foi suprimida, permitindo a sua separação de ânions coexistentes na solução, como o sulfato.

Entretanto, em regimes intensos de campo elétrico, observaram-se alterações estruturais na membrana aniônica. Espectros de FTIR/HATR indicaram uma transformação parcial dos grupos funcionais aminas quaternárias da membrana aniônica em aminas terciárias e/ou secundárias. Esse efeito foi possivelmente devido à alcalinização da solução no lado concentrado (atingindo valores superiores a 10), decorrente dos íons OH^- gerados a partir de reações químicas na interface membrana/solução diluída. Assim sendo, a viabilidade da aplicação do processo depende da utilização de membranas resistentes a meios alcalinos. Outro ponto a ser abordado é qual mecanismo de transferência de massa é predominante no sistema e motivador da limitação de transporte dos íons fosfato no sistema de eletrodialise [3].

Para avaliar o transporte de espécies iônicas, técnicas de caracterização eletroquímica, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, são destacadas. Através da avaliação dos fenômenos de transferência de massa e reações que ocorrem nas diferentes camadas de difusão da membrana aniônica/solução, é possível determinar o perfil de transporte dos íons através da membrana. Neste viés, é de fundamental importância dar continuidade aos estudos já desenvolvidos, a fim de viabilizar a sua operação em maiores escalas e um subsequente processo de precipitação/cristalização. Para tanto, pretende-se aprofundar os estudos sobre a degradação da membrana aniônica utilizada em estudos anteriores, bem como avaliar o desempenho de uma membrana resistente a meios alcalinos. Ainda, objetiva-se aplicar a voltametria linear, a espectroscopia de impedância eletroquímica e a cronopotenciometria para estudar as reações que possam ocorrer próximas à interface da membrana e delimitar o mecanismo de transferência de massa predominante em condições de intenso campo elétrico e responsável por dificultar o transporte de íons fosfato através da membrana.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é estabelecer condições adequadas para recuperar fosfatos de uma solução com baixo teor desse nutriente por meio da eletrodialise, caracterizando membranas aniônicas e estudando os fenômenos que ocorrem próximos à superfície da membrana.

2.2. Objetivos Específicos

→ Estudar profundamente o mecanismo de degradação observado na membrana aniônica IONSEP-HC-A;

→ Avaliar o desempenho de uma membrana resistente em meios alcalinos;

→ Realizar a caracterização eletroquímica das membranas antes e após os ensaios de eletrodialise em $i > i_{lim}$;

→ Estudar os fenômenos e reações que ocorrem próximas à superfície da membrana aniônica;

→ Determinar o mecanismo de transporte de massa predominante em $i > i_{lim}$ para as membranas aniônicas estudadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. A problemática do fósforo

O fósforo (P) é um não-metal essencial à todos organismos vivos [4–6]. Devido a sua elevada reatividade, esse elemento ocorre combinado na forma de fosfatos [7,8]. São os fosfatos – em conjunto com os açúcares – os responsáveis pela união consecutiva de nucleotídeos, formando assim as fitas de DNA e RNA. A nível celular, é o principal elemento da ATP e ADP, que tem como função armazenar e prover energia em ligações reversíveis de radicais solúveis livres de fosfato inorgânico [4,6]. Os fosfatos também exercem importante função na estruturação dos fosfolipídios, que atuam como barreira na passagem de moléculas polares e íons em membranas celulares [9]. Em maiores escalas biológicas, Childers *et. al.* (2011) [6], apontam a necessidade desse elemento à formação e manutenção de ossos e dentes em todos os vertebrados. Por exemplo, estima-se que o corpo humano possua, em média, 650 gramas de fosfato, distribuído entre dentes e ossos (cerca de 20 % desses são formados por fosfato de cálcio, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$). Com relação às plantas, inúmeros autores [5,8,10,11] afirmam que o seu crescimento e reprodução, bem como a produção em larga escala em ecossistemas, são contingenciadas pela disponibilidade de fosfato, tendo em vista que é o único macronutriente que não existe na atmosfera e que não possui substituto químico ou tecnológico.

De forma natural, a distribuição desse nutriente ocorre, essencialmente, a partir do intemperismo de minérios e sedimentos [12]. De acordo com a literatura [7,13], esse processo acontece a partir de um vagaroso ciclo biogeoquímico global, em escalas de tempo de centenas de milhares de anos. Entretanto, a partir da aceleração do crescimento populacional e do êxodo rural observados em períodos pós Revolução Industrial (1760 – 1840), esse ciclo global foi alterado significativamente, com a ação antrópica assumindo o protagonismo da disponibilidade de fosfatos à natureza [7,13]. Visando aumentar a produtividade e acelerar a produção de alimentos para atender à crescente demanda, a agricultura moderna iniciou a injeção de nutrientes ao solo através da utilização de fertilizantes inorgânicos e/ou sintéticos a base de fosfatos, produzidos a partir de rochas fosfatadas – um recurso limitado e não-renovável [4,10,14].

Mundialmente difundida após o fim da Segunda Guerra Mundial [15,16], a utilização de fertilizantes é responsável por aproximadamente 90 % da demanda global de rochas fosfatadas [17]. Além de limitadas e não-renováveis, a produção e a concentração de jazidas de alta pureza estão geologicamente concentradas em territórios de poucos países. De acordo com dados do *U. S. Geological Survey* (2020) [18], estima-se que mais de 45 % de toda produção mundial de rochas fosfatadas foi de responsabilidade da China, seguida pelo norte africano (Marrocos e Saara Ocidental) com 15 %, Estados Unidos com 9,6 % e Rússia com 5,8 % da produção mundial. Em relação às jazidas, o mesmo instituto aponta que mais de 74 % da concentração global se localiza na região do Marrocos e Saara Ocidental, região de constantes conflitos.

Apesar dos depósitos mundiais de rochas fosfatadas totalizarem quase 70 bilhões de toneladas [15], as reservas dessa matéria-prima poderão se esgotar ainda no século XXI. Se mantidas as elevadas taxas de produção e consumo – cerca de 20 milhões de toneladas por ano [19] – autores projetam que a partir do ano de 2090 não haverá como suprir a demanda mundial desse minério, considerando o esgotamento das reservas de rochas fosfatadas e o aumento da população [20,21]. Tendo isso em vista, desde o ano de 2014 as rochas fosfatadas são consideradas como uma das 20 matérias-primas críticas na União Europeia [1], com manufatura desse minério quase inexistente – único Estado-membro a produzir rochas fosfatadas é a Finlândia, com produção estimada de 1 milhão de toneladas, ou 0,42 % do total mundial) [15]. Assim sendo, a União Europeia é altamente dependente de importações, tornando-se sensível a alterações geopolíticas que possam afetar no preço de fertilizantes, colocando em risco a sua produção de alimentos [22,23]. O Brasil apresenta uma situação semelhante ao continente Europeu. A Resolução Nº 2, de 18 de junho de 2021 [24], que define a relação de minerais estratégicos para o país, aponta o Minério de Fosfato como um mineral estratégico, considerado como um bem mineral do qual o Brasil depende de importação em alto percentual para o suprimento de setores vitais da economia.

A produção em larga escala desses fertilizantes também afeta a qualidade dos recursos hídricos. Mayer *et. al.* (2016) [19] aponta que elevadas frações de fertilizantes aplicados são perdidos devido à erosão do solo, resíduos de animais e de cultivo, os quais são carreados até corpos hídricos. Naturalmente, um corpo hídrico possui baixos níveis de nutrientes dissolvidos, especialmente o fósforo, limitando o crescimento de microrganismos habitantes [25]. Entretanto, de acordo com Zhang *et. al.* (2020) [26], a partir do momento em que a concentração

de fósforo atinge níveis superiores a 10 mg L^{-1} , estimula-se o crescimento de biomassa nesse ecossistema, acarretando em um fenômeno conhecido como eutrofização, o qual afeta fortemente a qualidade da água. Em decorrência disso, podem-se observar inúmeros efeitos indesejáveis: (i) problemas no abastecimento de água, uma vez que o seu tratamento se torna mais oneroso técnica e financeiramente [27]; (ii) redução da navegabilidade e capacidade de transporte e; (iii) uma eventual redução do oxigênio dissolvido no corpo d'água, sendo esse extremamente crítico [28]. Esse último efeito ocorre pois há um aumento considerável na quantidade de algas e cianobactérias na superfície do corpo hídrico, impedindo a troca de gases com a atmosfera e também a penetração da luz solar, dificultando a liberação de O_2 através da fotossíntese [27]. Quando essas algas começam a morrer, os organismos decompositores são responsáveis pelo consumo do pouco O_2 ainda disponível, resultando na degradação da comunidade aquática em virtude da incidência de condições anaeróbias no corpo d'água [29].

Considerando a iminente escassez das fontes de fósforo e a eutrofização causada pela descarga excessiva de nutrientes em corpos aquáticos, ressalta-se a importância da recuperação do fósforo [30,31]. As águas residuárias municipais apresentam elevado potencial para recuperar fósforo devido a sua abundância em volume, ainda que reportem concentrações relativamente baixas desse nutriente [3,8]. Assim sendo, podem ser vistas como uma fonte de fósforo alternativa e emergente, tornando-se um importante ponto de convergência entre a redução da dependência de um recurso não-renovável e da poluição da água [32,33].

3.2. Águas residuárias municipais como fonte alternativa de fósforo

Em estações convencionais de tratamento de águas residuárias municipais, a remoção de nutrientes é realizada na etapa do tratamento secundário. Um sistema de lodo ativado é usualmente empregado nessa etapa, entretanto, sabe-se que grandes cargas desse nutriente continuam a ser despejadas no meio ambiente mesmo após o tratamento, uma vez que esses sistemas são complexos e pouco efetivos na remoção de fósforo [27]. Esse fato costuma ser negligenciado no Brasil, uma vez que a legislação vigente (Resolução CONAMA 357/2005 [34], alterada pela Resolução 410/2009 [35] e 430/2011 [36]) não estipula nenhum padrão de lançamento para esse nutriente. Assim sendo, além de ineficiente no controle da eutrofização, esses sistemas de tratamento convencionais não contribuem para o prolongamento das reservas de fósforo.

De acordo com Desmidt *et. al.* (2014) [10], o fósforo pode ser recuperado em uma estação de tratamento de efluentes tanto na fase sólida (lodo e cinzas de incineração do lodo) quanto na fase líquida. A recuperação de fósforo da fase sólida é onerosa, tendo em vista a geração de subprodutos e a variada composição do lodo e das cinzas após a sua incineração [11], enquanto que a partir da fase líquida, pesquisadores avaliam que esse processo é mais acessível técnica e economicamente, com aplicação facilitada em maiores escalas de operação [11,31,37]. Entretanto, para ambas as fases, sólida ou líquida, Yuan *et. al.* (2012) [38] afirmam que a recuperação desse nutriente poderia satisfazer de 15 a 20 % da demanda global anual de fósforo – número que poderia ser ainda maior (superior a 80 %) se consideradas as contribuições de dejetos animais e da drenagem do solo [19]. Ye *et. al.* (2020) apontam, ainda, que a recuperação de fosfatos reduz os custos de manejo do lodo gerado nos processos convencionais, tendo em vista a formação espontânea e indesejada de precipitados, estimando uma redução do total de energia demandado de até 27 %.

Assim sendo, uma técnica amplamente aceita como viável para recuperar fósforo de águas residuárias municipais é a precipitação/cristalização química [33,39]. Usualmente, compostos de cálcio e magnésio são empregados como precipitantes (adicionados antes, durante ou depois da etapa secundária de tratamento [11]), cuja reação com o fosfato presente nas águas residuárias municipais forma, respectivamente, hidroxiapatita $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$ ou estruvita $[MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O]$ [10,11,40]. Ye *et. al.* (2020) [41] afirmam que, em geral, a estruvita pode ser empregada diretamente na fertilização do solo, enquanto que a hidroxiapatita apresenta um papel fundamental como matéria-prima na indústria de fertilizantes fosfatados. Xie *et. al.* (2016) [42] apontam que, para a precipitação/cristalização ser eficiente, são necessárias concentrações de fosfato superiores a 100 mg L^{-1} , enquanto que a concentração desse nutriente nas águas residuárias municipais varia em uma faixa de 4 a 40 mg L^{-1} . Também se faz necessária a adição de produtos químicos, e a presença de íons coexistentes (como sulfato e sódio, comumente encontrados nas águas residuárias municipais) podem retardar ou até inviabilizar o início do processo [43]. Para tanto, faz-se necessária uma etapa de pré-concentração ou, ainda, o desenvolvimento de tecnologias capazes de recuperar fosfatos de soluções com baixas concentrações desse elemento [44]. Para tanto, têm-se estudado diferentes técnicas, como a adsorção [45–47], resinas de troca iônica [48], deionização capacitiva [26] e eletrodialise [3,49] – vista como uma tecnologia altamente promissora.

3.3. Eletrodialise

3.3.1. Contextualização e aparato experimental

A eletrodialise (ED) pode ser definida como uma técnica de separação por membranas que utiliza campo elétrico como força motriz. As espécies iônicas em solução são transportadas através de membranas íon-seletivas sob a influência de um campo elétrico, o qual é aplicado entre dois eletrodos [50]. A partir disso, as espécies iônicas em solução migram em direção ao cátodo ou ao ânodo da célula, dependendo da sua carga. A partir da seletividade iônica das membranas, íons carregados positivamente (cátions) permeiam apenas a membrana catiônica, e são retidos pela membrana aniônica. De maneira contrária, íons negativos (ânions) são transportados através da membrana aniônica, e bloqueados pela membrana catiônica [50]. Dessa forma, pode-se obter uma solução mais diluída e outra mais concentrada em íons comparadas à solução de alimentação, com pouca ou nenhuma utilização de reagentes químicos [51].

Apesar do recente interesse no estudo dessa tecnologia, seu princípio é conhecido há mais de um século [2]. Em 1890, Ostwald descreveu os primeiros estudos com membranas de troca iônica semipermeáveis, revelando a existência de um “potencial de membrana” na camada limite entre a membrana e a solução em consequência da diferença de concentração [52]. O primeiro estudo envolvendo a eletrodialise foi publicado em uma revista científica no ano de 1903, sob autoria de Morse e Pierce. Os pesquisadores introduziram eletrodos entre duas soluções separadas por uma membrana (longe da ideal, contendo poucos sítios ativos mas não totalmente inerte), e observaram que a aplicação de um campo elétrico promovia uma remoção mais rápida dos eletrólitos em solução [53]. Em 1911, Donnan confirmou a observação reportada por Ostwald, e desenvolveu um modelo matemático para descrever a concentração de equilíbrio entre a camada limite da membrana e da solução, o qual ficou conhecido como “princípio da exclusão de Donnan”, empregado até hoje para explicar a interação entre a membrana e as espécies iônicas presentes na solução [54]. Nas décadas seguintes, mais precisamente após a Segunda Guerra Mundial, o rápido avanço dos conhecimentos acerca da química dos polímeros permitiu a manufatura de membranas íon-seletivas com melhores propriedades, despertando o interesse industrial e científico. Atualmente, a eletrodialise é

amplamente empregada na indústria química, alimentícia e farmacêutica, bem como para o tratamento de efluentes de mais diversas fontes [2]

Um sistema de eletrodialise convencional é apresentado na Figura 1. Usualmente, esse sistema compreende uma fonte de corrente/potencial, materiais auxiliares (como parafusos, mangueiras/duros e borrachas de vedação), bombas de recirculação, reservatórios de soluções e a célula de eletrodialise, comumente chamada de *stack* [54]. Em um *stack*, um par de eletrodos (atuando como cátodo e ânodo) é disposto nas extremidades, prensando um número específico de espaçadores e pares de membranas íon-seletivas. Em escala industrial, por exemplo, um *stack* de eletrodialise pode conter de 100 a 200 pares de membranas [55]. Os eletrodos são os responsáveis por conduzir corrente elétrica ao *stack*, e, para tanto, são usualmente produzidos com material inerte devido à natureza oxidativa do ânodo, física e quimicamente resistentes a variações de composição, pH e temperatura [54]. Também confeccionados em material inerte, os espaçadores têm como finalidade conduzir o fluxo das soluções provenientes dos reservatórios, e são posicionados entre as membranas íon-seletivas (dispostas alternadamente) a fim de criar caminhos de fluxo independente de soluções concentradas e diluídas, formando os compartimentos.

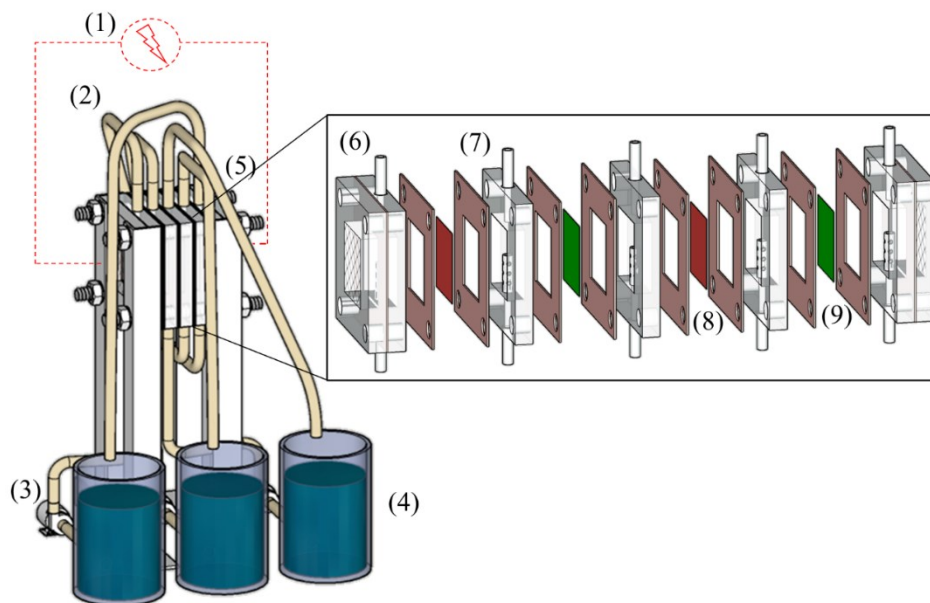


Figura 1. Esquema de um sistema de eletrodialise. (1) fonte de alimentação; (2) materiais auxiliares; (3) bombas de recirculação; (4) reservatórios; (5) célula de eletrodialise, ou *stack*, com 5 compartimentos; (6) eletrodos; (7) espaçadores; (8) membrana catiônica; (9) membrana aniônica.

As membranas íon-seletivas são um elemento-chave na formação do *stack*, demandando maior atenção [2]. Esses materiais podem ser caracterizadas como filmes finos de polímeros com ligações cruzadas e tamanhos de poro a nível molecular, essencialmente impermeáveis à água mesmo sob pressão [56]. Elas são usualmente caracterizadas em função da presença de grupos funcionais, podendo ser seletiva à cátions (membrana catiônica) ou à ânions (membrana aniônica). Quando os grupos funcionais covalentemente ligados à matriz polimérica possuem carga negativa (SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , HPO_2^- , AsO_3^{2-} e SeO_3^-), essa membrana bloqueia a passagem de íons de mesma carga (-, chamados nesse caso de co-íons), sendo permeável apenas aos contra-íons (+) sendo chamada de membrana catiônica. De mesmo modo, uma membrana aniônica possui grupos funcionais positivos (NH_3^+ , RNH_2^+ , R_2NH^+ , R_3N^+ , R_3P^+ e R_2S^+), sendo permeável apenas aos íons com carga contrária aos seus grupos funcionais (carga negativa) [54]. A Figura 2 apresenta esquematicamente a estrutura dessas membranas, nas quais os grupos iônicos fixos estão em equilíbrio elétrico com os íons livres.

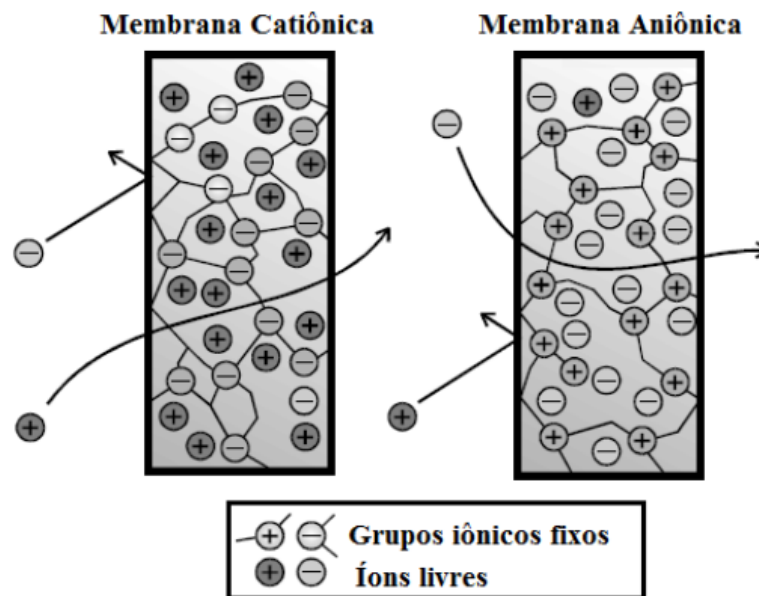


Figura 2. Representação esquemática da estrutura das membranas íon-seletivas catiônica e aniônica. Fonte: Buzzi (2012) [57].

A classificação das membranas íon-seletivas depende de seu método de fabricação e propriedades físicas/químicas [2], e podem ser divididas em homogêneas e heterogêneas. De forma global, deseja-se que a membrana apresente alta permeseletividade, baixa resistência elétrica, boa estabilidade mecânica e dimensional, bem como alta estabilidade química. Essas

propriedades dependem, intrinsicamente, das ligações cruzadas da matriz polimérica e da concentração dos grupos funcionais. Em geral, membranas homogêneas possuem grupos funcionais uniformemente distribuídos ao longo da matriz da membrana, reforçadas estruturalmente por uma rede de algum material polimérico. Nas membranas heterogêneas, os grupos funcionais estão quimicamente ligados e distribuídos ao longo de uma matriz de suporte confeccionada a partir de polímero inerte, o que aumenta a sua estabilidade mecânica e diminui a sua condutividade [58]. Essas membranas podem ainda assumir propriedades monosseletivas ou bipolares, com a finalidade de atender aplicações específicas. As membranas monosseletivas aniônicas e catiônicas são seletivas apenas a íons monovalentes (com carga +1 ou -1), impedindo o transporte de íons de valência superior. Já as membranas bipolares possuem faces com cargas distintas, possibilitando a dissociação da água para produção de ácidos e bases a partir de sais [59].

3.3.2. Parâmetros de controle e operação

Para garantir o bom funcionamento da eletrodialise, é fundamental monitorar alguns parâmetros. Dentre eles, pode-se citar o potencial da célula e das membranas íon-seletivas, a condutividade elétrica, a concentração e o pH das soluções utilizadas, bem como a densidade de corrente aplicada. A partir de um efetivo monitoramento, evita-se a deterioração das membranas, um declínio no fluxo de transporte dos íons e, ainda, a elevação do consumo de energia devido ao aumento na resistência elétrica da célula de eletrodialise, causados principalmente por fenômenos indesejados como o *fouling*, *poisoning*, *scaling* e a polarização por concentração. O *fouling* é usualmente reportado no tratamento de solução com elevada carga orgânica, ocorrendo a adsorção ou deposição de moléculas orgânicas ou bactérias (*biofouling*) na superfície da membrana [60]. O *poisoning* pode ser entendido como um “envenenamento da membrana”, e ocorre quando há intensa fixação de íons multivalentes ou com raio iônico elevado aos grupos funcionais da membrana [61]. O *scaling* é observado quando há a formação de precipitados cristalinos de sais inorgânicos na superfície da membrana (usualmente a membrana catiônica), e é intensificado devido à polarização por concentração [62,63].

Por sua vez, a polarização por concentração pode ser considerada como principal responsável pela limitação da performance de um sistema de eletrodialise [52]. A fim de

maximizar o transporte de íons por unidade de área de membrana, é desejável operar um sistema de eletrodialise com a máxima densidade de corrente disponível [54]. Entretanto, a partir do momento em que o fluxo de transporte das espécies iônicas através da membrana é muito superior ao fluxo de transporte dessas espécies do seio da solução para a interface da membrana, observa-se a presença de gradientes de concentração em regiões adjacentes à membrana, denominadas de camada limite de difusão [54,64,65]. Esses gradientes de concentração estão esquematicamente representados pelas linhas pontilhadas na Figura 3, com valores de concentração das espécies iônicas (C_0) tendendo a zero na interface membrana/solução diluída (ξ), sendo esse fenômeno conhecido como polarização por concentração [52,65,66].

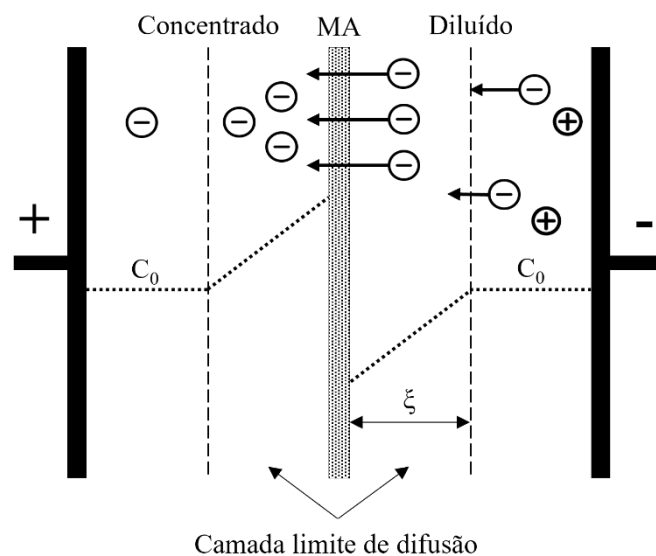


Figura 3. Representação esquemática da polarização por concentração. Adaptado de Rotta (2018) [14].

Ao valor de densidade de corrente em que o valor de C_0 é igual a 0, dá-se o nome de densidade de corrente limite. De acordo com Marder (2007) [56], a teoria clássica da polarização por concentração não admite que valores de densidade de corrente maiores que a limite ocorram, uma vez que a concentração de espécies iônicas na camada limite de difusão atinge valores iguais a zero. Contudo, Nikonenko *et. al.* (2014) [65] afirmam que em condições experimentais não há a saturação dos valores de densidade de corrente. De acordo com os autores, novos mecanismos e espécies iônicas podem ser envolvidos no transporte de carga na interface membrana/solução diluída, gerados por fenômenos associados à polarização por concentração como a dissociação da água, a convecção gravitacional e a eletroconvecção. Na

dissociação da água, dois efeitos podem ser relacionados com sucessivos incrementos de densidade de corrente: (i) a contribuição no transporte de carga dos íons H^+ e OH^- gerados na camada limite de difusão como produto da reação de dissociação da água ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) e; (ii) um fenômeno de exaltação, também conhecido como efeito de Kharkats [67], no qual a migração dos contra-íons presentes no seio da solução para a interface membrana/solução é estimulada pelo campo elétrico dos íons H^+ e OH^- presentes nessa interface (por exemplo, um íon carregado negativamente é atraído pelo íon H^+ presente na interface membrana aniônica/solução diluída) [68].

Ainda conforme Nikonenko *et. al.* (2014) [65], comparados à dissociação de água, os processos convectivos de transporte de carga são mais significativos (representando mais de 75 % do incremento de densidade de corrente). Com relação à convecção gravitacional, tendo em vista que gradientes de concentração são formados na interface membrana/solução, pode ocorrer o aquecimento da solução nessa região devido ao aumento em sua resistividade, levando à formação de gradientes de temperatura próximos à membrana [56]. Em decorrência dos gradientes de concentração e temperatura formados, a não uniformidade na densidade da solução gera gradientes de densidade e, conseqüentemente, vórtices decorrentes da convecção gravitacional. Já a eletroconvecção é caracterizada pela presença de uma não neutralidade de cargas em uma região da camada limite de difusão, podendo causar a presença de vórtices eletro-convectivos [69,70]. Através da ação de um campo elétrico, esses vórtices (ou buracos) são capazes de desordenar a solução na região de polarização por concentração, restaurando o transporte de espécies iônicas do seio da solução para a superfície da membrana através de uma destruição parcial da camada limite de difusão [71].

3.3.3. Aplicação da eletrodialise

Conforme já citado, a eletrodialise é uma tecnologia amplamente difundida. A fim de evitar problemas decorrentes da polarização por concentração (apresentado no item anterior), comumente se estudam sistemas de eletrodialise em densidades de corrente abaixo da i_{lim} , tanto no tratamento para potabilização de águas subterrâneas ou salobras, quanto tratando efluentes de refinaria de petróleo, curtumes, de processos de mineração, de galvanoplastia, dentre outros [50,72–74]. Recentemente, a partir do esclarecimento dos fenômenos e dos mecanismos de

transferência de massa que ocorrem em densidades de corrente acima da densidade de corrente limite ($i > i_{lim}$), estudos têm sido conduzidos nessas condições [65]. Nas mais diversas aplicações, autores afirmam que a utilização de condições de $i > i_{lim}$ reduziu a incidência de *fouling* em até 60 % [75], bem como o tempo de tratamento foi reduzido em até 42 %, se comparado ao tratamento convencional por eletrodialise ($i < i_{lim}$) [76]. Ainda, pode-se afirmar que o emprego de $i > i_{lim}$ possibilita a redução de área útil necessária de membrana, significando um menor valor investido.

Frente a iminente escassez de fósforo, despertou-se o interesse na aplicação da eletrodialise para recuperar esse nutriente. Empregando $i < i_{lim}$, estudos apontam taxas de recuperação de fósforo de até 95,8 % utilizando membranas especiais (monosseletivas e/ou bipolares) [49,77,78] e de até 100 % para sistemas integrados de eletrodialise e precipitação em estruvita [79–81]. Trabalhos anteriores também foram desenvolvidos com $i < i_{lim}$ visando a concentração de fosfatos a partir de uma solução simulando uma água residuária municipal (com concentração aproximada de 11 mg L^{-1} de fósforo), atingindo o valor mínimo requerido para iniciar um subsequente processo de precipitação/cristalização ($\sim 100 \text{ mg L}^{-1}$) [3,16]. A viabilidade de aplicar condições de $i > i_{lim}$ para separar os íons $\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}$ (empregado para simbolizar os íons fosfato, devido ao seu caráter anfótero) de ânions coexistentes, como o sulfato também já foi previamente estudada [3,16,82]. A supressão na transferência de íons fosfato através da membrana aniônica foi explicada pela formação, na interface membrana aniônica/solução diluída, de H_3PO_4 ou PO_4^{3-} a partir da dissociação da água ou da dissociação das espécies iônicas, respectivamente, favorecidas em condições de densidade decorrente acima da i_{lim} .

Entretanto, a partir de espectros de FTIR, observou-se a transformação parcial dos grupos funcionais aminas quaternárias em aminas terciárias. Esse fenômeno foi possivelmente devido à alcalinização da solução no lado concentrado decorrente da dissociação da água na interface membrana/solução diluída ou, ainda, associado à protonação-deprotonação das espécies de fosfato, e pode colocar em risco a vida útil da membrana. Outro ponto a ser discutido é quais fenômenos de transporte interferem de forma mais significativa na limitação do transporte de íons fosfato no sistema de eletrodialise, tendo em vista que isso ainda não está claro [83]. Através da avaliação dos fenômenos de transferência de massa e reações que ocorrem nas diferentes camadas de difusão da membrana aniônica/solução, é possível determinar o perfil de transporte dos íons através da membrana.

Assim sendo, um estudo mais aprofundado, visando entender esses efeitos reportados anteriormente, deve ser desenvolvido. Para tanto, são apresentadas, em sequência, técnicas de caracterização físicas e eletroquímicas de membranas íon-seletivas convencionais e resistentes a meios alcalinos, as quais podem ser realizadas antes e após os ensaios de eletrodialise em $i > i_{lim}$. Ainda, são abordadas técnicas constantemente empregadas para avaliação eletroquímica do transporte de íons através de membranas aniônicas [84] e catiônicas [85–87].

3.4. Avaliação/caracterização de membranas íon-seletivas

3.4.1. Determinação da densidade de corrente limite

A densidade de corrente limite (i_{lim}) é um dos parâmetros críticos no planejamento de uma planta de eletrodialise. O valor da i_{lim} depende do tipo de membrana empregada e da solução a ser tratada, e sua correta determinação é inerente à eficiência de operação de um sistema de eletrodialise. Teoricamente, esse parâmetro é calculado em função da concentração iônica no seio da solução (C_0), do coeficiente de difusão do sal na solução (D), da carga do contra-íon (z_j), da constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C}$), da espessura da camada limite de difusão (ξ) e dos números de transporte do contra-íon na membrana (t_j^m) e na solução (t_j^s), conforme apresentado pela Equação 1 [54,88]:

$$i_{lim} = \frac{C_0 D z_j F}{\xi(t_j^m - t_j^s)} \quad \text{Equação 1}$$

Experimentalmente, a i_{lim} pode ser obtida por dois métodos: Cowan-Brown [89] e curvas corrente-potencial [66,90], apresentadas na Figura 4. O primeiro método, Cowan-Brown (Figura 4(a)), relaciona a corrente recíproca (i^{-1}) aplicada à célula de eletrodialise *versus* a resistividade do sistema (resultado da divisão do potencial da célula e da corrente aplicada). Nesta plotagem, a corrente limite (ou densidade de corrente limite, quando dividida pela área da membrana) corresponde, portanto, ao ponto de inflexão da curva. O segundo método, das curvas corrente-potencial, apresenta maior simplicidade na plotagem e na análise dos dados, sendo amplamente aceito pela comunidade científica. Nele, relacionam-se os valores de potencial da membrana (U_m , medidos por eletrodos de referência) *versus* a densidade de corrente (i) aplicada ao sistema. Caracteristicamente, como pode ser observado na Figura 4(b),

essas curvas apresentam 3 regiões distintas, permitindo identificar a região de início da polarização por concentração e, por conseguinte, determinar o valor da densidade de corrente limite (i_{lim}).

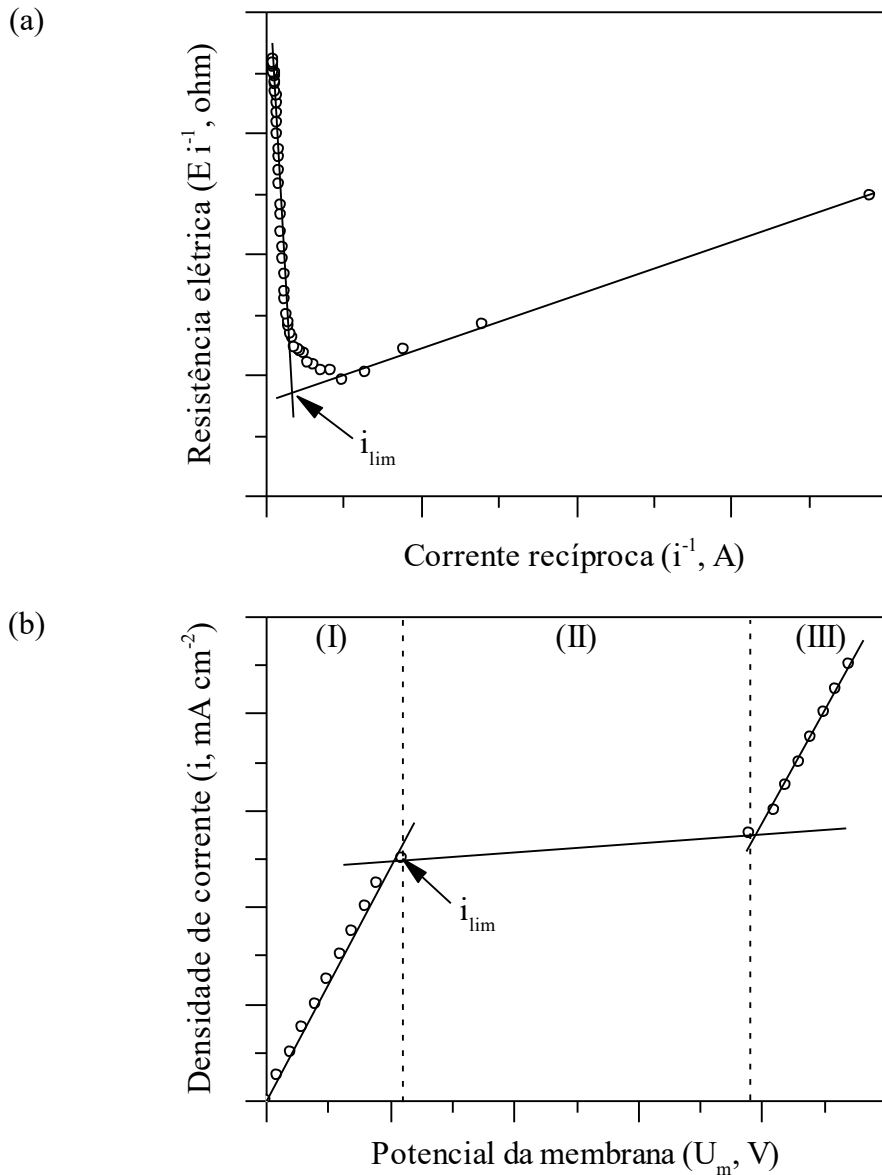


Figura 4. Gráficos de densidade de corrente limite obtidos pelos métodos de (a) Cowan-Brown e (b) curvas corrente-potencial.

A primeira região do gráfico (I) se caracteriza por apresentar um comportamento quase-ôhmico. Nesta região, nota-se uma dependência linear entre o potencial da membrana (U_m) e a densidade de corrente aplicada, indicando um estado de “quase equilíbrio” entre os valores de concentração das espécies iônicas na camada limite de difusão e no seio da solução [90]. A

segunda região (II) é evidenciada pela presença de um estado limitante, onde pequenos incrementos nos valores de i resultam em significativos aumentos nos valores de U_m , decorrentes da polarização por concentração na interface membrana/solução [66]. O valor da densidade de corrente limite é, portanto, o valor de i que antecede a presença de um “platô” nos valores de U_m . O comprimento e a inclinação desse platô dependem, de acordo com literatura [91], da fração condutiva da membrana (membranas homogêneas tendem a apresentar um platô mais sucinto). A última região, (III), corresponde a valores acima da i_{lim} , onde novos aumentos na densidade de corrente são atribuídos a fenômenos que acompanham a polarização por concentração, como a dissociação da água, a convecção gravitacional e a eletroconvecção [92–94], explicados anteriormente.

3.4.2. Determinação do número de transporte e da permeseletividade

O número de transporte pode ser definido como a fração da densidade de corrente total carregada por um íon em particular (t_j) [52,95]. De acordo com essa definição, o número de transporte (t) pode ser obtido através do produto entre o número de transferência e a valência eletroquímica (z) das espécies em solução (j). O número de transporte é positivo para todos os íons e zero para o solvente (eletroquimicamente neutro). Idealmente e por definição, a soma de todos os números de transporte é igual a unidade, 1, conforme observado na Equação 2 [95]:

$$\sum_j z_j \times t_j = 1 \quad \text{Equação 2}$$

Em processos de separação que empregam membranas íon-seletivas, como a eletrodialise, a diferença no número de transporte entre espécies garante a sua separação. Usualmente, íons com carga igual aos grupos funcionais das membranas (chamados de co-íons) são excluídos pela membrana, sendo responsáveis por carregar uma fração de carga irrisória, normalmente entre 0 e 0,05. Com relação aos contra-íons, aqueles íons que apresentam carga contrária aos grupos funcionais das membranas, esses permeiam a membrana livremente e carregam quase que a totalidade da carga de corrente aplicada, reportando valores de número de transporte entre 0,95 e 1,0 [52].

Comumente, dois métodos experimentais são empregados para determinar o número de transporte de uma espécie iônica através da membrana (t_j^m) e, conseqüentemente, a permeseletividade da membrana [95]. O primeiro método, chamado de HITTORF [56], baseia-

se na aplicação de um valor de densidade de corrente através de uma célula de eletrodialise de dois compartimentos (um concentrado e um diluído), separados por uma membrana íon-seletiva e preenchidos com uma solução contendo os mesmos eletrólitos. É monitorado, então, o aumento da concentração de determinada espécie iônica no compartimento concentrado e a sua respectiva diminuição no compartimento diluído. Assim, o número de transporte é determinado em função da diferença de concentração, do tempo e da corrente aplicada, como indica a Equação 3 . A aplicação desse método garante que o transporte de água seja levado em consideração, e em contrapartida, é demorado e afetado pela polarização por concentração na interface membrana/solução diluída.

$$t_j^m = \frac{F \times V \times (C_j^f - C_j^0)}{i \times A \times z_j} \quad \text{Equação 3}$$

onde: z_j é a carga do contra-íon, F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), V é o volume da solução (em L), C_j^f e C_j^0 são, respectivamente, a concentração final e inicial do contra-íon (em mol L^{-1}), i é a densidade de corrente aplicada (em mA cm^{-2}), A é a área efetiva da membrana (cm^2) e t é o tempo de ensaio (s).

Um método mais rápido para a determinação do número de transporte e permeseletividade é o método da Força Eletromotriz (FEM). Assim como no método anterior, é empregada uma célula de eletrodialise com 2 compartimentos e separados por uma membrana íon-seletiva. Porém, não há a aplicação de corrente e as soluções empregadas nos compartimentos são de um mesmo eletrólito, porém em concentrações diferentes, usualmente respeitando um fator de 5 (por exemplo: $C_1 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $C_2 = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$). O número de transporte depende, portanto, dos valores da diferença de potencial da membrana, medido entre dois eletrodos de referência dispostos próximos às superfícies da membrana, e pode ser obtido redesenhando a Equação de Nernst Modificada [96], apresentada na Equação 4.

$$t_j^m = \left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{E_m \times F}{R \times T \times \ln \frac{C_1}{C_2}} + 1 \right) \quad \text{Equação 4}$$

onde: E_m é a diferença de potencial através da membrana, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta ($298,15 \text{ K}$), C_1 é a concentração da solução 1 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) e C_2 é a concentração da solução C2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Recentemente, tem-se estudado ainda a determinação do número de transporte por meio da cronopotenciometria [56,86,97]. Para esse caso, obtém-se o número de transporte de uma

espécie iônica pela Equação Modificada de Sand (Equação 5) [98], e é calculado a partir do coeficiente angular (α) da equação da reta ($y = \alpha \times x + c$). Esse parâmetro é obtido plotando os tempos de transição (τ) reportados em condições de $i > i_{lim}$ *versus* o inverso da corrente ao quadrado (i^{-2}) [86], com interseção na origem ($c = 0$), conforme demonstrado na Figura 5. Desse modo, sabendo-se qual o coeficiente angular da reta (α) e o número de transporte do íon na solução, pode-se obter o valor do número de transporte do íon pela membrana.

$$\tau = \left(\frac{\pi \times D}{4}\right) \times \left(\frac{z \times F \times C_0}{t_j^m - t_j^s}\right)^2 \times \left(\frac{1}{i}\right)^2 \quad \text{Equação 5}$$

onde D é o coeficiente de difusão do sal na solução ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), z é a carga do contra-íon, C_0 é a concentração do sal na solução (mol L^{-1}), t_j^m é o número de transporte do contra-íon na membrana, t_j^s é o número de transporte no contra-íon na solução e i é a densidade de corrente aplicada ao sistema (mA cm^{-2}).

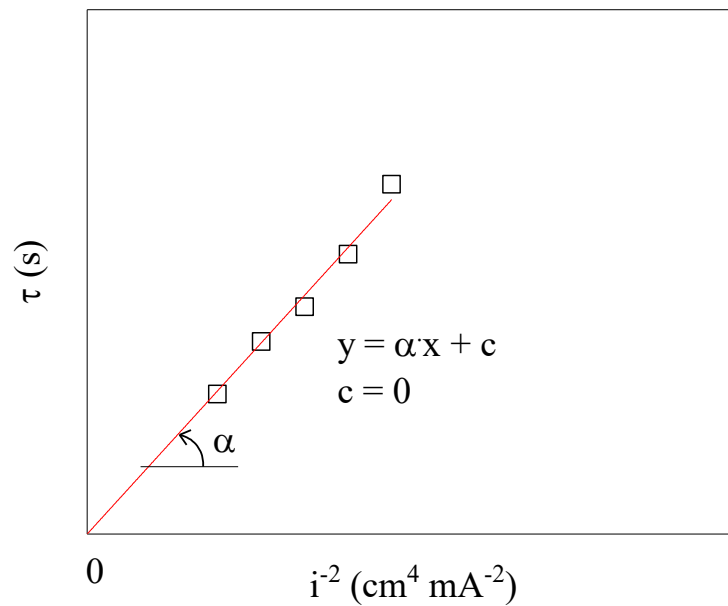


Figura 5. Representação da linearização da Equação Modificada de Sand para cálculo do número de transporte por meio da cronopotenciometria.

A partir do número de transporte, pode-se determinar a permeseletividade de uma membrana íon-seletiva. Esse termo se refere à capacidade da membrana íon-seletiva ser permeável aos contra-íons e impermeável aos co-íons, simultaneamente. Configura, dessa forma, uma propriedade fundamental e um dos principais critérios de seleção e avaliação de

desempenho de uma membrana íon-seletiva para uma aplicação específica [56]. Representada por P_m , esse parâmetro é obtido a partir da seguinte relação (Equação 6).

$$P = \frac{t_j^m - t_j^s}{1 - t_j^s} \quad \text{Equação 6}$$

onde: t_j^s é o número de transporte do contra-íon na solução ($t_j^s = 0,604$, para Cl^- em uma solução de NaCl , por exemplo) [56].

3.4.3. Cronopotenciometria

A cronopotenciometria é uma técnica de caracterização eletroquímica que avalia a variação temporal do potencial elétrico da membrana em uma dada densidade de corrente. Essa técnica permite correlacionar os dados de potencial elétrico x tempo para uma membrana íon-seletiva com as condições de transporte que ocorrem em seu interior e interfaces, e também nas soluções adjacentes [99,100]. A partir desses dados, é possível obter informações a respeito da densidade de corrente limite do sistema, do número de transporte dos íons através das membranas, das regiões condutoras e não condutoras das membranas e de possíveis depósitos de moléculas orgânicas e inorgânicas, ocasionando fenômenos conhecidos como *fouling*, *scaling*, *poisoning* e/ou a presença de um caráter bipolar na membrana [97]. Ainda, é possível investigar os efeitos associados à polarização por concentração que ocorrem em condições de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite ($i > i_{lim}$) – como a dissociação da água, eletroconvecção e convecção gravitacional [101].

Experimentalmente, as curvas cronopotenciométricas são obtidas aplicando uma densidade de corrente entre dois eletrodos em uma célula de eletrodialise de três compartimentos (preenchidos com uma solução de mesmo eletrólito), separados por um par de membranas catiônica e aniônica. Em cada densidade de corrente aplicada, monitora-se o potencial de uma das membranas (U_m) ao longo do tempo de ensaio, usualmente 245 segundos, e plotam-se curvas cronopotenciométricas de U_m (V) x t (s). Dependendo da densidade de corrente aplicada, podem ser observados dois tipos de curva (Figura 6), uma para densidades de corrente abaixo ($i < i_{lim}$) e outra para densidades de corrente acima da densidade de corrente limite ($i > i_{lim}$).

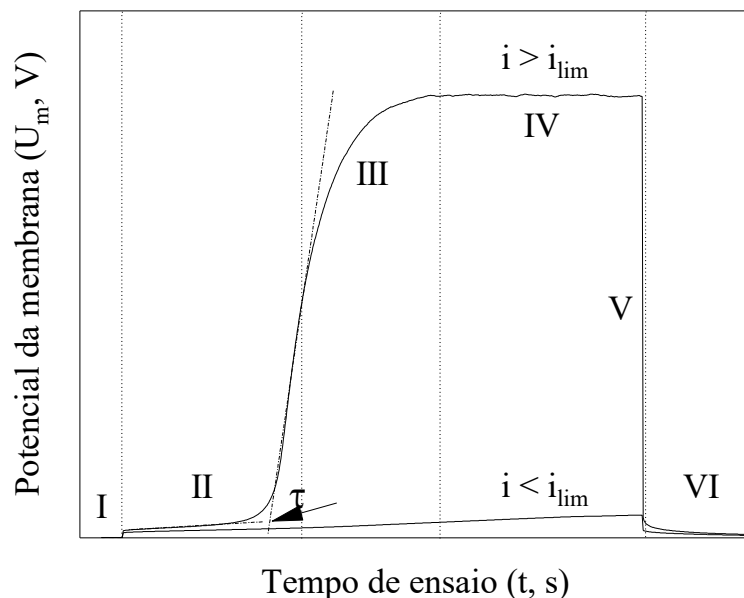


Figura 6. Curvas cronopotenciométricas características para $i < i_{lim}$ e $i > i_{lim}$. Adaptado de Marder (2007) [55]

Para $i < i_{lim}$, a curva cronopotenciométrica apresenta um formato achatado [102]. Como o gradiente de concentração gerado no seio da solução é semelhante ao gradiente de transporte das espécies iônicas através da membrana, nenhuma alteração significativa nos valores de potencial da membrana é observada. Em condições de $i > i_{lim}$, a curva cronopotenciométrica é mais complexa, e sua divisão em regiões facilita a explicação [102]. A região (I), presente também para a curva em $i < i_{lim}$, representa a queda ôhmica do sistema compreendido por membrana e solução. A região (II) corresponde a um pequeno aumento de potencial até o ponto de inflexão, decorrente da redução da concentração das espécies iônicas na interface membrana/solução por processos de eletro-difusão. Após o ponto de inflexão, na região (III), outros mecanismos de transferência de matéria se tornam relevantes, como a convecção. É o ponto de inflexão entre as regiões (II) e (III) que diferenciam as curvas cronopotenciométricas em condições de $i < i_{lim}$ e $i > i_{lim}$. Após uma drástica passagem de mecanismos de transição (da eletro-difusão para, usualmente, convecção), ocorre uma região em que os valores de potencial não variam mais com o tempo, com um comportamento estacionário conforme apresentado na região (IV). O período representado no gráfico pela região (V) é igual à queda do potencial ôhmico sobre a membrana polarizada no sistema quando a densidade de corrente imposta é desligada. O último período, região (VI), descreve o relaxamento do sistema e a sua “regeneração” às condições iniciais em ambas as condições de densidade de corrente.

Informações importantes podem ser obtidas a partir da análise das diferentes seções de uma curva cronopotenciométrica em condições de $i > i_{lim}$. A primeira delas é o tempo de transição (τ), observado na interseção entre as tangentes correspondentes ao crescimento lento e rápido do potencial, entre as regiões (II) e (III). O tempo de transição, por sua vez, pode ser definido como o exato momento em que a concentração iônica na interface membrana/solução atinge valores iguais a zero, alterando a partir desse ponto o mecanismo para transferência dos íons do seio da solução até a interface da membrana [103]. Em membranas homogêneas, esse parâmetro pode ser calculado a partir da Equação proposta por Sand (Equação 7) [97,101], considerando uma camada limite de difusão infinita e desconsiderando os mecanismos de convecção que possam ocorrer em condições prévias à i_{lim} . Anos mais tarde, Choi *et. al.* (2001) [98] propuseram a modificação da teoria de Sand para considerar a heterogeneidade da membrana, inserindo uma variável relacionada à fração condutora da membrana (ε), conforme apresentado na Equação 10.

$$\tau = \left(\frac{\pi \times D}{4}\right) \times \left(\frac{\varepsilon \times z \times F \times C_0}{t_j^m - t_j^s}\right)^2 \times \left(\frac{1}{i}\right)^2 \quad \text{Equação 7}$$

Entretanto, Mareev *et. al.* (2016) [104], a partir de um modelo matemático unidimensional, apontam que a aplicação dessa equação só é correta em valores de $i > 1,5i_{lim}$. A discrepância de valores de tempo de transição em $i_{lim} < i < 1,5i_{lim}$ pode ser explicado pela contribuição das forças de transporte de massa de uma convecção forçada, retardando que valores de concentração atinjam zero na interface membrana/solução. Quando valores de $i > 1,5i_{lim}$ são aplicados, valores de concentração iônica nessa interface reduzem abruptamente, antes que o transporte dos íons do seio por convecção possa ser significativo.

Ainda, Mareev *et. al.* (2019) [105] e Butylskii *et. al.* (2018) reportam que dois tempos de transição podem ser observados em membranas heterogêneas, mesmo em correntes muito acima da i_{lim} . O primeiro tempo de transição depende da dimensão e fração das regiões condutivas da membrana, e é relacionado ao tempo necessário para que ocorra a escassez de íons nas proximidades das regiões condutoras dessas membranas. Já o valor do segundo tempo de transição, significativamente maior que o primeiro, associa-se ao tempo em que a concentração de íons em toda a interface da membrana atinge valores iguais a 0, sendo, portanto, comparável ao tempo de transição proposto por Sand. É a partir da obtenção dos tempos de transição que os autores sugerem o cálculo da fração condutora da membrana. Para

tanto, plota-se τ versus i^{-2} , com origem em 0, onde o coeficiente angular da reta resultante é empregado para calcular ε .

Outras informações podem ser extraídas a partir da análise do comportamento da curva cronopotenciométrica nas regiões (III) e (IV). Em alguns casos, pode-se observar um valor máximo de U_m na região (III), conforme apresentado na Figura 7(a), antes de alcançar um estado de equilíbrio. De acordo com a literatura [102,106], esse comportamento pode indicar um decréscimo na polarização por concentração na interface membrana/solução devido, principalmente, à convecção gravitacional, dissociação da água em íons H^+ e OH^- e, ainda, ao transporte de co-íons através da membrana (acarretando na perda de permeseletividade da membrana). Em relação ao comportamento observado na Figura 7(b), as oscilações nos valores de potencial observados na região (IV) podem indicar a presença de instabilidades hidrodinâmicas ocasionadas pelo mecanismo de eletroconvecção [56,107].

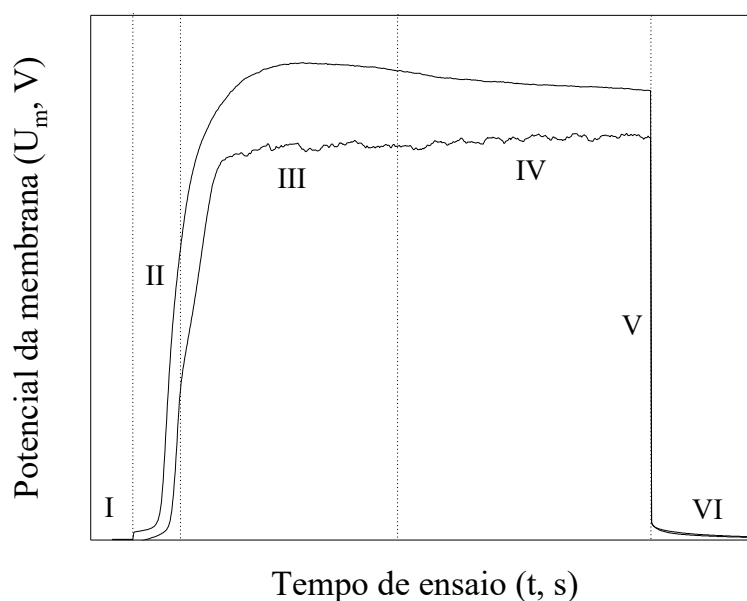


Figura 7. Curvas cronopotenciométricas indicando a presença de um valor de potencial máximo na região III e, bem como oscilações na região IV.

Ainda na região (IV), pode-se detectar um aumento contínuo nos valores de U_m . Esse comportamento é frequentemente associado à presença de precipitados (*scaling*) na superfície da membrana [91] e ao bloqueio gradual de grupos funcionais por íons OH^- ou H^+ gerados pela dissociação da água [107]. Com relação à última região, (VI), pode-se observar uma espécie de um platô logo após a corrente imposta ser desligada, sendo esse comportamento característico

de membranas bipolares ou, ainda, associado à presença de *fouling* (entupimento da membrana causado por moléculas orgânicas) [56,91]

3.4.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância atenuada horizontal (FTIR-HATR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas de espectroscopia mais comuns para determinar compostos orgânicos e grupos químicos em uma amostra [108]. Destaca-se, principalmente, por necessitar de amostras com pequenas dimensões, um curto tempo de análise e apresentar um caráter não-destrutivo [109]. Nesta técnica, o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas é provocado pelos modos característicos de vibração de cada composto orgânico (e grupos funcionais próximos), formando uma espécie de impressão digital de uma amostra e sendo extremamente útil em análises qualitativas [110]. Apesar de sua popularidade, a FTIR sozinha não é adequada para identificar grupos funcionais e compostos orgânicos em amostras líquidas, com elevada densidade ou com espessura muito reduzida, como é o caso das membranas íon-seletivas comerciais (com espessura na ordem de 150 a 200 μm) [111]. Para tanto, acopla-se à essa técnica um sensor de refletância total atenuada horizontal (HATR). Essa técnica se caracteriza pela incidência de um feixe de infravermelho em um cristal opticamente denso e com alto índice de refração, sendo a amostra disposta sobre esse componente em posição horizontal. Nas regiões do espectro de infravermelho onde a amostra absorve energia, a refletância interna do cristal é atenuada, retorna ao cristal e é direcionada ao detector, o qual registra como um sinal de interferograma e, assim, gera-se um espectro de infravermelho. Tendo em vista que as membranas íon-seletivas são, basicamente, resinas de troca iônica prensadas em filmes, essa técnica se torna uma ferramenta efetiva para investigação da membrana [111].

Inúmeros estudos têm empregado espectros de FTIR-HATR para avaliar a preparação de membranas. Choi *et. al.* (2015) [112] desenvolveram membranas aniônicas com grupos funcionais estáveis em meios alcalinos a partir de um método de sorção em um monômero. Comparando espectros de infravermelho do polímero virgem e da membrana preparada, foi possível confirmar a introdução de grupos funcionais de amônio quaternário a partir da presença de uma banda de absorção em 1600 cm^{-1} , característica deste grupo funcional. Garcia-Vasquez

et. al. (2014) [113] empregaram FTIR-HATR para avaliar a degradação de membranas catiônicas e aniônicas submetidas por até 700 h em uma solução de hipoclorito de sódio (NaClO). Os autores identificaram a degradação dos grupos funcionais amônio quaternário nas membranas aniônicas, enquanto os grupos funcionais sulfonados da membrana catiônica não foram afetados. Ainda, detectaram cisões no polímero da membrana, afetando a condutividade da membrana. A degradação dos grupos funcionais da membrana aniônica também foi observada por FTIR-HATR em trabalho realizado por Choi e Moon (2003) [111] ao submeter a membrana a elevadas densidades de corrente em ensaios de dissociação de água, afetando a resistência da membrana, permesseletividade e prolongamento do platô nas curvas corrente-potencial.

3.4.5. Determinação do ângulo de contato

O valor do ângulo de contato de um líquido em uma superfície define o grau de molhabilidade. Esse parâmetro é determinado pelo ângulo formado entre a superfície plana de um sólido e a tangente da superfície do líquido no ponto de contato entre três tensões superficiais: sólido/ar, sólido/líquido e líquido/ar [114,115]. De acordo com Long *et. al.* (2005), a metodologia experimental mais empregada para determinar o ângulo de contato é o “método da gota séssil”, no qual uma gota de um líquido (usualmente água destilada e deionizada) é disposta na superfície do sólido a uma altura conhecida, monitorando o procedimento por um câmera de alta resolução. Os valores do ângulo de contato (θ) obtidos podem ser divididos em três distintos graus de molhabilidade (Figura 8): para $\theta > 90^\circ$, o molhamento do sólido pelo líquido não acontece; quando $\theta < 90^\circ$, o líquido é capaz de molhar o sólido, com o líquido se espalhando naturalmente; e quando os valores de θ são próximos a zero ($\theta \approx 0^\circ$), o líquido molha a superfície do sólido indefinidamente.

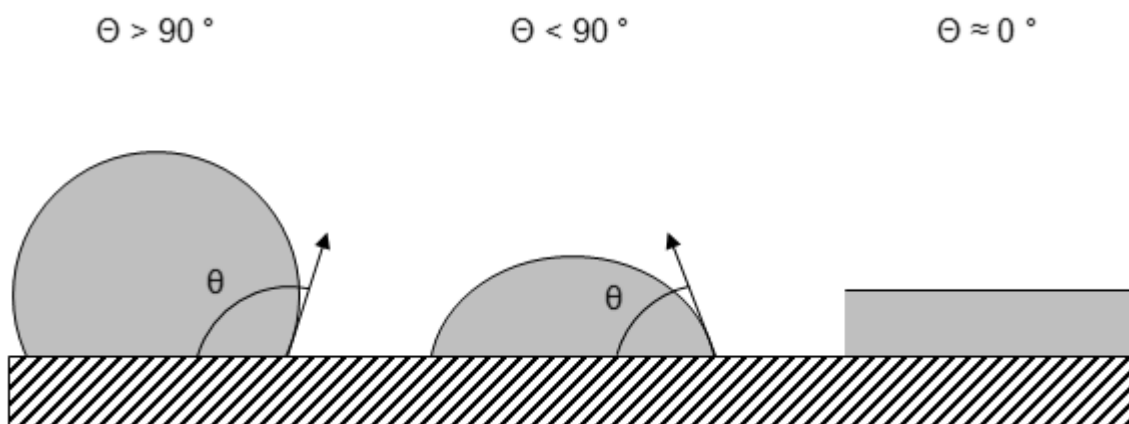


Figura 8. Ilustração dos distintos graus de molhabilidade divididos por valores do ângulo de contato

O grau de hidrofobicidade de uma superfície também é determinado a partir dos valores do ângulo de contato. Por definição, uma superfície é hidrofílica quando se reportam valores de $\theta < 90^\circ$, e hidrofóbica quando $\theta > 90^\circ$. A relação hidrofobicidade/hidrofílicidade da superfície é um importante parâmetro na caracterização de membranas íon-seletivas, uma vez que, de acordo com literatura [68,116,117], o grau de hidrofobicidade da superfície de uma membrana afeta diretamente a transferência de íons em condições de $i > i_{lim}$.

De acordo com a equação da densidade de corrente limite (i_{lim} , Equação 1), o seu valor não depende das características da superfície da membrana íon-seletiva. Essa condição foi certificada por inúmeros estudos ao longo dos anos, com espaçamento entre as membranas de até 1 mm e em condições moderadas de corrente e fluxo de solução. Entretanto, Pismenskaya *et. al.* (2012) [116] afirmam que o comportamento eletroquímico de uma membrana íon-seletiva pode ser severamente impactado pelas propriedades de superfície quando são escoadas pequenas quantidades de líquido. Sabendo-se que quando uma superfície é hidrofóbica, as moléculas de água são repelidas da superfície e o escoamento do líquido é facilitado [118]. Para provar tal afirmação, os autores [116] avaliaram o comportamento eletroquímico de quatro diferentes tipos de membranas catiônicas e seu respectivo ângulo de contato, observando uma relação direta entre esses parâmetros: os valores de densidade de corrente limite, bem como a taxa de transferência de íons em condições de $i > i_{lim}$, aumentaram conforme o aumento do grau de hidrofobicidade da superfície da membrana.

Em um segundo estudo, Pismenskaya *et. al.* (2012) [117] estudaram a evolução da taxa de transferência de íons em membranas submetidas a elevados regimes de densidade de

corrente. Os autores observaram que o grau de hidrofobicidade das membranas testadas aumentou após a aplicação de elevadas densidades de corrente por mais de 25 horas. Esse comportamento foi relacionado a uma possível “destruição eletroquímica” da matriz polimérica da membrana, elevando a rugosidade da superfície e, conseqüentemente, o seu grau de hidrofobicidade. Assim como no estudo anterior, observou-se um aumento na taxa de transferência de íons com a hidrofilização da membrana, em até 40 % para o íon Na^+ , o que pode ser explicado pelo aumento do número de vórtices eletro convectivos nas cavidades formadas na superfície dessa membrana.

A relação entre o grau de hidrofobicidade e a taxa de transferência de íons em $i > i_{\text{lim}}$ pode ser observada de forma indireta em estudo conduzido por Berezina *et. al.* (2008) [119]. O revestimento de membranas catiônicas e aniônicas com compostos orgânicos hidrofóbicos aumentaram o escoamento do líquido próximo a superfície da membrana, resultando também no aumento da densidade de corrente limite (determinada por curvas corrente-potencial) e do fluxo de ativação de vórtices convectivos próximos a interface membrana/solução.

3.4.6. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta extensamente difundida para análise de superfícies, incluindo membranas íon-seletivas [120]. Essa técnica pode fornecer, rapidamente, informações sobre a morfologia, topografia, cristalografia e identificação de elementos químicos em uma amostra sólida. Para tanto, um fino feixe de elétrons de alta energia é irradiado na área a ser analisada através do auxílio de uma pistola de elétrons (usualmente um filamento de tungstênio (W)), focalizado na amostra por uma série de lentes eletromagnéticas [121]. A partir da interação entre o feixe de elétrons e a superfície da amostra, emite-se uma série de radiações como raios-X característicos, fótons, elétrons secundários e elétrons retroespalhados, sendo os dois últimos de maior interesse na MEV. Os elétrons secundários, de menor energia (menores que 50 eV), permitem a obtenção de imagens com alta resolução, fornecendo características de topografia e profundidade da amostra. Os elétrons retroespalhados (> 50 eV), por sua vez, fornecem imagens características de variação de composição da amostra [122,123].

Vasil'eva *et. al.* (2013) [121] empregaram MEV para investigar a superfície de diferentes tipos de membranas íon-seletivas antes e após um sucessivo tratamento de soluções ácidas e alcalinas. Os autores observaram que as membranas utilizadas apresentaram um aumento na porção de poros e rachaduras, bem como a separação de grupos iônicos e a matriz polimérica da membrana. Com o auxílio da mesma técnica acoplado a EDS, Korzenowski (2007) [124] também observou o surgimento de “buracos” e outras formas de deterioração em membranas catiônicas em contato com banhos de cromo VI durante 15, 60 e 90 dias. Khan *et. al.* (2017) [125], por sua vez, empregaram MEV para estudar a morfologia de membranas aniônicas sintetizadas com poli (2, 6-dimetil-1, 4-fenileno óxido) bromado (BPPO) e dimetiletanolamina (DMEA). A partir das imagens de superfície obtidas, os autores observaram que a morfologia de todas as membranas preparadas foi bem similar, não observando buracos e rachaduras que pudessem comprometer as suas características. Ainda, a partir de imagens de uma seção transversal, pode-se deduzir que a rugosidade da membrana diminuiu com o aumento de grupos funcionais na matriz da membrana, favorecendo a sua homogeneidade. Imagens da seção transversal de uma membrana íon-seletiva também podem ser empregadas para determinar a espessura de uma camada de deposição de matéria orgânica (*fouling*), conforme apontado por Suwal *et. al.* (2015) [120].

3.5. Avaliação do transporte de íons fosfato na eletrodialise

Em um sistema de eletrodialise, o fosfato é atraído pelo ânodo da célula, permeando a membrana aniônica. Entretanto, devido ao fato de que os íons de fosfato formam eletrólitos fracos, o seu transporte através de membranas íon-seletivas é acompanhado de reações químicas de protonação e desprotonação, apresentadas nas Equação 8 -Equação 10. O progresso dessas reações pode ser acelerado pelo princípio de exclusão de Donnan que ocorre na matriz polimérica da membrana [3,126]. Dessa forma, de acordo com o valor de pH do meio, diferentes espécies de fosfato (H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-}) podem estar disponíveis no seio da solução e/ou nas interfaces próximas à superfície da membrana. A distribuição dessas espécies pode ser observada na Figura 9, obtida a partir de plotagem usando o software DataBase-SPANNA [127].

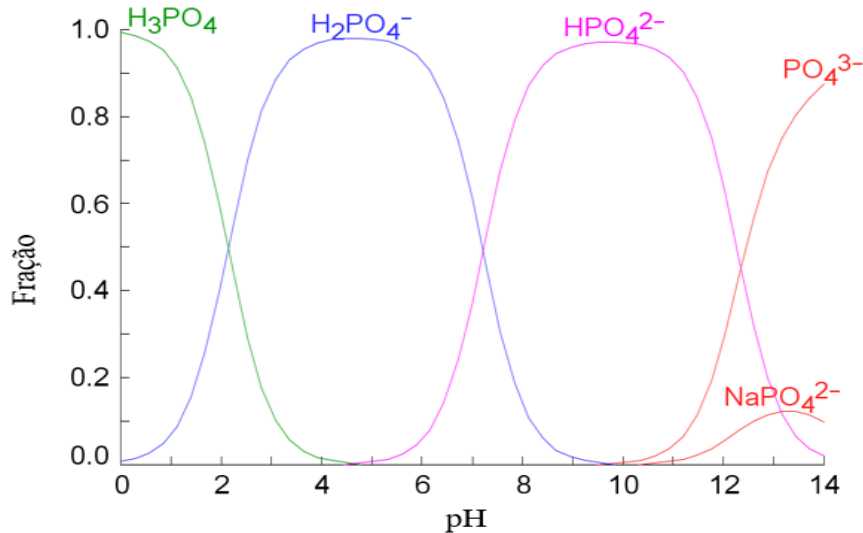
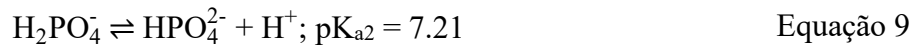
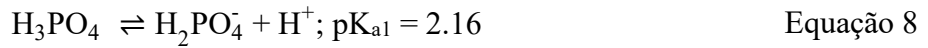


Figura 9. Diagrama de distribuição das espécies de fosfato presentes em solução em diferentes valores de pH.

As reações de protólise das espécies de fosfato pode ocorrer em densidades de corrente abaixo da i_{lim} [3]. Entretanto, em condições de $i > i_{lim}$, a geração de íons H^+ e OH^- decorrentes de uma possível dissociação de água na interface membrana/solução diluída também pode afetar significativamente a disposição de íons de fosfatos. Esse fato pode levar à formação de um “efeito barreira”, em que o transporte de fosfato é prejudicado e/ou suprimido [83].

A influência dessas reações no transporte desses íons é de considerável interesse para o desenvolvimento efetivo de sistemas de eletrodialise para recuperar fosfatos [83]. Três técnicas podem ser empregadas para avaliar diferentes aspectos do transporte de íons fosfato através de membranas aniônicas sob a influência de um campo elétrico. A primeira delas é a obtenção de curvas de polarização, as quais são essenciais para analisar a resposta de corrente *versus* potencial de um sistema eletrólito-membrana, e suas diferentes regiões delimitam importantes eventos eletroquímicos e de transporte de massa. A segunda é a cronopotenciometria, extensamente abordada no item 3.4.2 e amplamente difundida para tal fim. Na literatura, é possível encontrar uma variada gama de estudos [83,106,128], porém em condições diferentes

da apresentada em estudo desenvolvimento por Rotta *et. al.* (2019) [3], com relação à supressão do transporte de íons fosfato através da membrana na presença de ânions coexistentes.

A terceira técnica é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), sendo essa valiosa para obter informações a respeito das propriedades eletroquímicas de um sistema. Aplica-se ao sistema um potencial base e, após atingir um estado de equilíbrio, perturba-se esse sistema com uma onda sinusoidal de potencial, com amplitude e frequências programadas, monitorando o perfil dos resultados de impedância [129]. Recentemente, estudos [87,126,130,131] têm empregado esta técnica para estudar reações associadas à polarização por concentração na interface membrana/solução. Para membranas aniônicas em contato com uma solução contendo íons anfóteros (como é o caso do fosfato), tem-se identificado a presença de 3 arcos nos espectros de impedância: (I) um arco em altas frequências ($10^5 - 10^3$ Hz), o qual descreve a polarização capacitiva do sistema membrana/solução; (II) um arco de Warburg ($< 10^{-1}$ Hz), com comprimento limitado, que representa o processo de difusão na solução adjacente à membrana e; (III) o arco de Gerischer ($10^3 - 10^{-1}$ Hz), que é característico a uma reação química (como a dissociação da água) na interface membrana/solução [131]. De acordo com a literatura, quanto maior o comprimento de cada arco, maior é a sua contribuição ao sistema de eletrodialise, cada qual em sua respectiva faixa de frequência.

Ainda, de acordo com Pismenskaya *et. al.* (2020) [126], o terceiro arco (de Gerischer) pode ser dividido em dois sub-arcos em densidades de corrente muito superiores a i_{lim} . De acordo com os autores, o sub-arco de baixa frequência se relaciona a reações de protonação-desprotonação dos íons aniônicos, e o sub-arco de maior frequência é referente à dissociação da água envolvendo os grupos funcionais da membrana. Neste viés, entende-se que a espectroscopia de impedância eletroquímica pode trazer informações relevantes para o presente estudo a respeito do transporte de íons fosfato (bem como de sua limitação) através das membranas aniônicas empregadas.

4. EXPERIMENTAL

De maneira global, pode-se afirmar que esse trabalho foi realizado em três etapas:

- i. Ensaios de eletrodialise
- ii. Caracterização e avaliação das membranas aniônicas
- iii. Avaliação do transporte de íons fosfato na eletrodialise

Ainda, é importante destacar que esse estudo foi desenvolvido mediante parceria entre dois laboratórios. Os ensaios de eletrodialise (Etapa 1) e os experimentos de caracterização de diferentes membranas aniônicas antes e após ensaios de eletrodialise em condições de densidade de corrente acima da densidade de corrente limite (i_{lim}) (Etapa 2) foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Já os experimentos de avaliação do transporte de fosfatos através da membrana aniônica (Etapa 3) foram executados no Laboratório de Ingeniería Electroquímica y Corrosión da Universitat Politècnica de València (UPV).

No decorrer deste capítulo serão apresentados os materiais – reagentes, membranas e células utilizadas para os ensaios de eletrodialise e de avaliação do transporte de fosfatos (voltametria linear, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica) – bem como as metodologias experimentais empregadas em cada etapa do estudo.

4.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados no estudo são de grau analítico. As soluções empregadas no sistema de eletrodialise foram preparadas a partir da dissolução em água destilada e deionizada de sais contendo fosfato: fosfato monossódico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e fosfato trissódico (Na_3PO_4), bem como sulfato de sódio (Na_2SO_4). A composição das soluções nos ensaios de eletrodialise foi baseada em trabalhos anteriores [3,16], onde se avaliou a recuperação de fosfatos de uma solução com baixo teor desse nutriente simulando uma água residuária municipal. Para a caracterização das membranas, foram utilizadas soluções com diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) sem ajuste de pH.

4.2. Membranas íon-seletivas

Diferentes membranas aniônicas foram empregadas nesse estudo visando a concepção de um efetivo sistema de eletrodialise para recuperar fosfatos. Em um primeiro momento, realizou-se uma caracterização física e eletroquímica mais aprofundada da membrana aniônica empregada em um estudo anterior para recuperação de fósforo [3], de origem chinesa (IONSEP-HC-A, Hangzhou Iontech Environmental Technology Co.), e fornecida no Brasil pela Hidrodex[®] mediante nome comercial de HDX200. Essas membranas são constituídas por uma resina de troca iônica prensada em forma de filme, reforçada por duas malhas de nylon, conferido uma estrutura heterogênea onde os grupos funcionais amina quaternária ($-NR_3^+$) estão fixados em uma matriz polimérica de polietileno (PE) [72,130]. Como membrana auxiliar, empregou-se uma membrana catiônica HDX100. Essa membrana é semelhante à aniônica, de origem chinesa (IONSEP-HC-C, Hangzhou Iontech Environmental Technology Co), com grupos funcionais $-SO_3^-$ fixados em uma matriz polimérica de PE e reforçada por uma malha de nylon, assumindo caráter heterogêneo.

A fim de impedir a degradação da membrana aniônica, estudos anteriores [3,82] sugerem a utilização de membranas quimicamente estáveis em elevados valores de pH. Por esse motivo, avaliou-se o emprego da membrana aniônica heterogênea AMHPP, de origem tcheca e comercializada pela Mega/Ralex[®]. De acordo com o fabricante, essa membrana possui alta resistência e estabilidade química em uma faixa de pH de 0 a 14, e é fabricada enrolando uma resina de troca iônica de divinilbenzeno Lewatit M500[®], com grupos funcionais amina quaternária, em uma matriz polimérica de polietileno de baixa densidade, sendo reforçada por malhas de poliéster.

Mais informações sobre as membranas, fornecidas pelos fabricantes, estão apresentadas na Tabela 1. Considerando a orientação dos fabricantes, todas as amostras de membranas foram previamente acondicionadas em água Milli-Q por um período mínimo de 48 horas.

Tabela 1. Características das membranas IONSEP-HC-C, IONSEPHC-A e AMHPP utilizadas.

Parâmetro	Unidade	IONSEP-HC-C (Hidrodex [®])	IONSEP-HC-A (Hidrodex [®])	AMHPP (Mega/Ralex [®])
Grupo funcional	-	-SO ₃ ⁻	-NR ₃ ⁺	-NR ₃ ⁺
Teor de água	%	35 – 50	30 – 45	-
Capacidade de troca iônica	mol kg ⁻¹ (seca)	≥ 2	≥ 1,8	-
Resistência elétrica	ohm cm ²	≤ 20 (0,1 M NaCl)	≤ 20 (0,1 M NaCl)	< 8 (0,5 M NaCl)
Permesseletividade	%	≥ 90 (0,1/0,2 M KCl)	≥ 89 (0,1/0,2 M KCl)	> 90 (0,5/0,1 M KCl)
Permeabilidade hidráulica	mL h ⁻¹ cm ⁻²	≤ 0,1 (< 0,2 MPa)	≤ 0,2 (< 0,035 MPa)	0 (0.1 MPa)

4.3. Ensaios de eletrodialise

Nesta primeira etapa, foram realizados ensaios de eletrodialise com as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP. Esses experimentos tiveram como objetivo avaliar a eficiência de cada uma dessas membranas e o seu comportamento (em relação à variação de potencial) ao longo do tratamento da solução contendo fosfatos. Um diagrama resumindo os experimentos e condições desta etapa é apresentado na Figura 10.

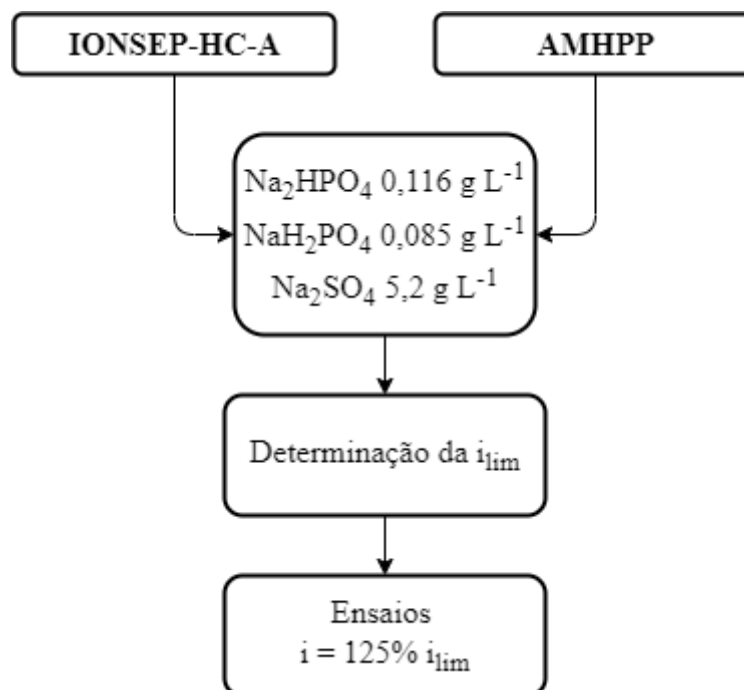


Figura 10. Diagrama das etapas dos experimentos de eletrodialise.

Foi utilizada uma célula de eletrodialise de escala de bancada, tipo filtro-prensa, com cinco compartimentos. Cada compartimento é formado por um espaçador de acrílico e dois espaçadores de borracha, com uma espessura de 1 e 0,1 cm, totalizando um distanciamento de cada membrana de 1,1 cm. Como barreira física de cada compartimento, membranas íon-seletivas catiônicas e aniônicas foram dispostas alternadamente em pares, totalizando 4 membranas com 16 cm² de área efetiva cada uma. Nas interfaces de cada uma das membranas do compartimento central, foram acoplados fios de platina, com o objetivo de monitorar a diferença de potencial de cada uma das membranas. Nas extremidades da célula, empregou-se como cátodo e ânodo eletrodos comerciais de titânio revestidos com óxidos de titânio e rutênio (Ti/70TiO₂30RuO₂), cada um com uma área geométrica de 16 cm². Uma representação esquemática da célula de eletrodialise empregada é apresentada na Figura 11.

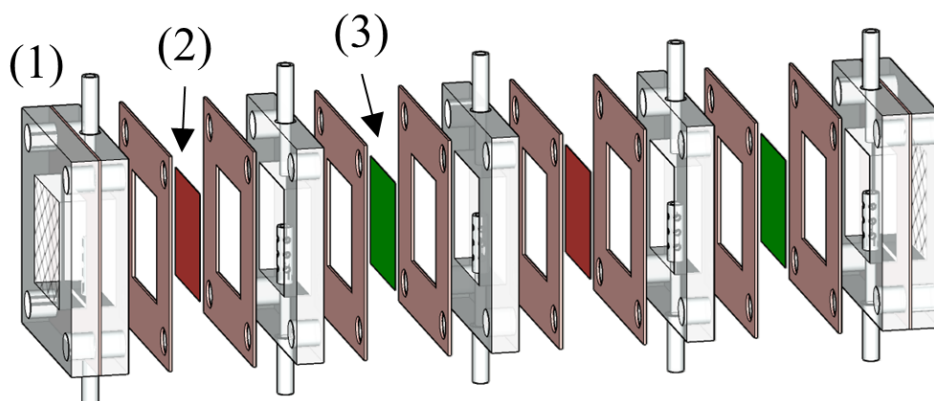


Figura 11. Representação esquemática da célula de eletrodialise. (1) eletrodo; (2) membrana catiônica; (3) membrana aniônica.

A composição das soluções empregadas é apresentada na Tabela 2. A composição da solução empregada no compartimento diluído é baseada em uma solução previamente concentrada por eletrodialise em $i < i_{li}$. Essa solução continha inicialmente 15 mg L^{-1} de fosfato, e utilizando Na_2SO_4 para atender uma condutividade de $700 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$, similar à condutividade de uma água residuária municipal previamente tratada por macrófitas. Bombas de água com alto fluxo ($0,085 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) foram responsáveis por circular essas soluções entre os compartimentos e seus respectivos reservatórios (diluído, concentrado e eletrodos), cada um com 500 mL . Perfurações prolongadas no interior de cada espaçador de acrílico promoviam um regime de fluxo turbulento às soluções. Previamente aos ensaios, o sistema (bombas e célula de eletrodialise) era ambientado e colocado em equilíbrio com as soluções de trabalho por períodos mínimos de 18 horas, conforme metodologia apresentada em [132].

Tabela 2. Composição das soluções empregadas nos ensaios de eletrodialise

Solução	Composição (g L^{-1})		
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4
Compartimento diluído	0,116	0,085	5,2
Compartimento concentrado	-	-	5,2
Compartimento eletrodo	-	-	8,0

A densidade de corrente limite (i_{lim}) foi delimitada a partir de curvas corrente-potencial, em triplicata. Essas curvas de polarização foram obtidas aplicando incrementos graduais de corrente de 5 mA a cada 30 segundos [3]. A corrente foi imposta empregando fontes de corrente contínua (ICEL Manaus[®], modelos PS-5000 PS-7000) ligadas em série, sendo o valor de corrente monitorado por um multímetro digital (Skill-Tec[®], SKMD-100). Multímetros digitais foram conectados em paralelo com o par de fios de platina dispostos nas interfaces de cada membrana – aniônica e catiônica – do compartimento diluído, reportando a diferença de potencial das membranas (U_m). Ao final do ensaio, as curvas de polarização foram plotadas relacionando o valor de U_m e a densidade de corrente aplicada. É importante salientar que o reservatório do compartimento diluído foi preenchido com 1 L de solução, a fim de minimizar a influência que a desmineralização dessa solução exerce no valor da densidade de corrente limite.

Os experimentos de eletrodialise foram conduzidos com uma densidade de corrente de 125 % da i_{lim} , em triplicata, à temperatura ambiente e em modo galvanostático. Ao longo do tempo de ensaio, monitorou-se a condutividade e o pH com equipamentos portáteis (AKSO[®], INS-51 e AK90) no seio das soluções dos reservatórios diluído e concentrado. O condutivímetro empregado foi previamente calibrado com uma solução padrão $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$, enquanto o pHmetro foi calibrado em 3 faixas também empregando soluções padrão de 4, 7 e 10. Ainda, avaliou-se a diferença de potencial das membranas aniônica e catiônica empregando multímetros digitais em paralelo, igualmente ao realizado nos ensaios de curva de polarização.

Em tempos pré-determinados, foram coletadas alíquotas das soluções dos reservatórios do sistema de ED a fim de determinar as concentrações dos íons presentes nas soluções. Para tanto, as amostras foram diluídas com água deionizada (Millipore[®] Milli-Q) e colocadas em *vials* de polipropileno, fechados com tampa contendo filtro e, assim, analisados em um cromatógrafo iônico (Dionex[®], ICS-3000). Esse equipamento é equipado com colunas de troca iônica da marca IonPac[®] modelos AS23 para cátions (solução eluente 11 mM de H_2SO_4) e CS12A para ânions (solução eluente composta por 4,5 mM Na_2CO_3 e 0,8 mM de NaHCO_3).

A partir dos dados obtidos pelas análises de cromatografia iônica, avaliou-se o desempenho da eletrodialise por diferentes parâmetros. O primeiro deles, chamado de taxa de desmineralização (Equação 11), indica a quantidade total de íons removidos da solução a partir dos dados de condutividade. A extração percentual expressa a quantidade removida, da solução diluída, de um determinado íon e é calculada pela Equação 12. O fluxo iônico, por sua vez,

apresenta a taxa em que um determinado íon é transportado através da área efetiva da membrana, calculado pela Equação 13

$$td (\%) = \left(1 - \frac{k_{t,D}}{k_{i,D}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

onde $k_{i,D}$ é a condutividade inicial do reservatório diluído e $k_{t,D}$ é a condutividade do reservatório diluído no tempo t , expressas em mS cm^{-1} .

$$ep (\%) = \left(1 - \frac{C_{t,D}}{C_{i,D}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

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

$$J (\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}) = - \left(\frac{V \times (C_{t,D} - C_{i,D})}{N \times A \times t} \right) \quad \text{Equação 13}$$

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

4.4. Caracterização/avaliação das membranas aniônicas

As membranas aniônicas IONSEP-HC-A e AMHPP foram avaliadas antes e após os ensaios de eletrodialise em condições de densidade de corrente acima da i_{lim} . Para tanto, as membranas foram fotografadas e, após, submetidas a ensaios de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), determinação de número de transporte aparente, cronopotenciometria, ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O detalhamento das técnicas empregadas é apresentado na sequência e um resumo desta etapa está apresentado na Figura 12.

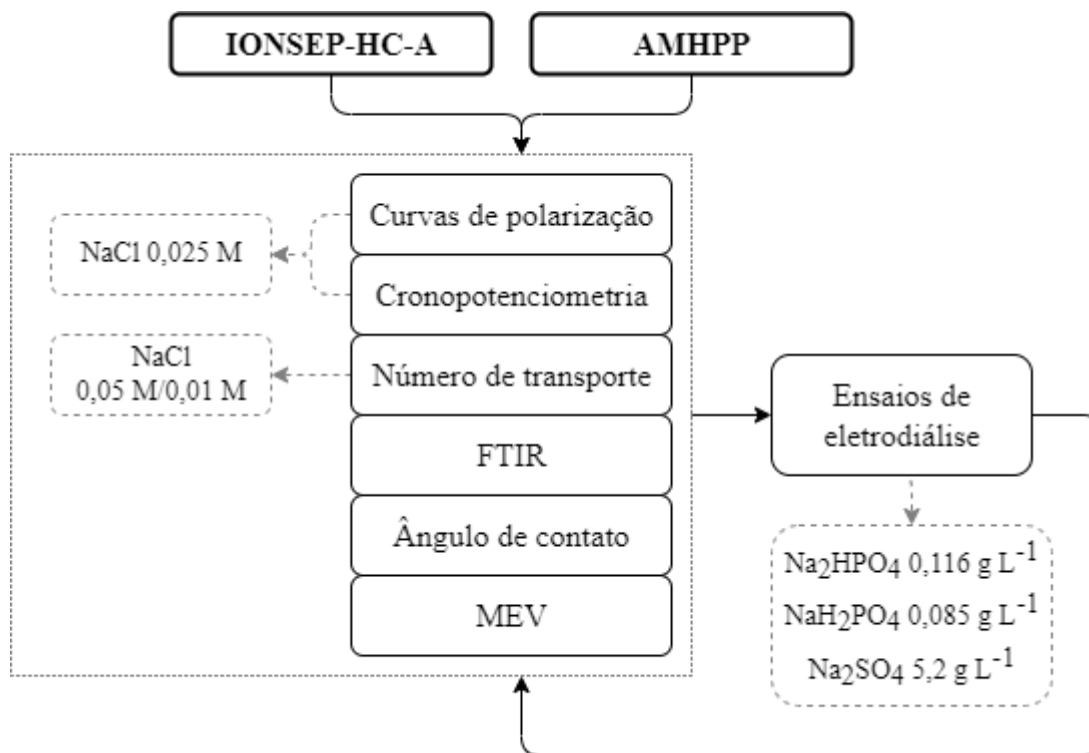


Figura 12. Diagrama das etapas dos experimentos de caracterização das membranas (Etapa 2).

4.4.1. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância atenuada horizontal (FTIR/HATR)

A caracterização por FTIR/HATR foi realizada a fim de identificar possíveis alterações estruturais na membrana. A unidade das membranas foi removida com o auxílio de um dessecador a vácuo com aquecimento (Selecta[®], Vacuo-Temp 4000474), a uma temperatura de 40 °C e vácuo de -40 cmHg, por 5 horas. Após esse período, as amostras foram mantidas em um dessecador por um período mínimo de 48 horas. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro (Perkin Elmer[®], Spectrum 1000) após 32 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} , em temperatura e umidade controladas.

4.4.2. Número de transporte e cálculo da permesseletividade

O número de transporte da membrana foi determinado pelo método da Força Eletromotriz (FEM). Por esse motivo, refere-se ao valor obtido como “número de transporte

aparente”. Empregou-se uma célula circular de eletrodialise de 2 compartimentos de aproximadamente 175 mL, separados por uma membrana com uma área de 3,14 cm² (Figura 13). Um dos compartimentos foi preenchido com uma solução C1 = 0.01 M de NaCl e o outro compartimento com uma solução C2 = 0.05 M de mesmo eletrólito [133], mecanicamente agitadas de forma constante. O potencial da membrana foi medido durante 60 minutos (tempo necessário para que o potencial permanecesse constante) empregando dois eletrodos de referência de Ag/AgCl, acoplados em capilares de Luggin, e ligados a um potenciostato/galvanostato (Autolab®, PGSTAT302), no método de circuito aberto (OCP). O número de transporte aparente da membrana (t_m) e a permeseletividade aparente foram calculados pelas Equações 3 e 4 (item 3.4.3).

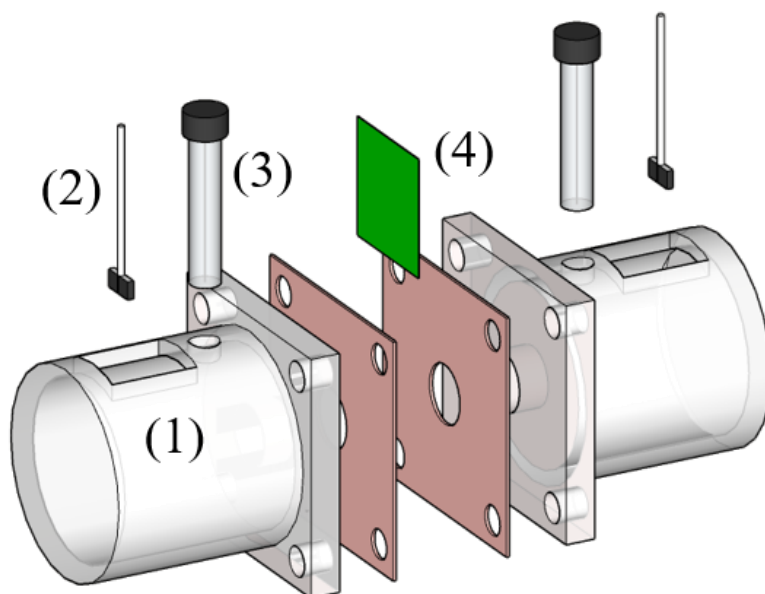


Figura 13. Representação esquemática da célula de 2 compartimentos empregada para determinação do número de transporte. (1) compartimento de solução; (2) agitador mecânico; (3) eletrodo de referência; (4) membrana aniônica.

4.4.3. Curvas de polarização e cronopotenciométricas

A obtenção das curvas de polarização e os ensaios de cronopotenciometria foram conduzidos conforme metodologia apresentada em Marder *et al.* (2016) [61] e Martí-Calatayud *et al.* (2018) [134]. Para tanto, fez-se uso de uma célula cilíndrica de eletrodialise de 3 compartimentos, similar à empregada para a determinação do número de transporte. Todos os

compartimentos foram preenchidos com aproximadamente 175 mL de uma solução de 0,025 M de NaCl, a fim de evitar gradientes de concentração adicionais, causando interferência nos gradientes gerados pela corrente. A membrana aniônica, objeto do estudo, foi disposta separando os compartimentos anódico e diluído, com uma área efetiva de 3,14 cm². Uma membrana catiônica auxiliar, com área efetiva de 12,57 cm², foi disposta separando os compartimentos diluído e catódico, minimizando os efeitos que das reações catódicas. Para a medição do potencial através da membrana (U_m), empregou-se dois eletrodos de Ag/AgCl acoplados e imersos em capilares de Luggin. A corrente foi aplicada entre dois eletrodos comerciais de grafite, dispostos nas interfaces da célula, a partir de um potenciostato/galvanostato (Autolab[®], PGSTAT302).

A aplicação da corrente se fez a partir de um potenciostato/galvanostato (Autolab[®], PGSTAT302), ligado entre 2 eletrodos de grafite – dispostos nas interfaces da célula, em valores que variaram de 0,001 A à 0,040 A. Cada curva teve duração de 245 segundos, sendo os 5 segundos iniciais sem aplicação de corrente, seguidos por 120 segundos aplicando um determinado valor de corrente e mais 120 segundos sem corrente, necessários para reestabelecimento das condições iniciais do sistema [61]. As curvas de corrente-potencial (para determinação da densidade de corrente limite) foram plotadas empregando o valor da corrente aplicada (i) *versus* o último valor de potencial da membrana (U_m) reportado durante os 120 segundos de aplicação de corrente. Já as curvas cronopotenciométricas foram obtidas plotando i vs. U_m durante todo o tempo de ensaio (245 segundos), e foram avaliados de acordo com o seu formato, tempo de transição e valores de potencial na terceira região.

4.4.4. Ângulo de contato

O ângulo de contato da membrana foi realizado pelo método da gota séssil. Esse método consiste na deposição de uma gota de água de 3 μ L a 0,7 cm de altura, utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer (Kruss[®], DSA30). Previamente às análises, retirou-se o excesso de água da membrana com papel filtro [88], immobilizando-a em uma plataforma na posição plana. As imagens da gota de água depositada foram capturadas com uma câmera de alta resolução. Para a determinação do valor do ângulo de contato, foram realizadas no mínimo 6 deposições de gota espalhadas horizontalmente no corpo de prova. As medições foram feitas em temperatura ambiente e em triplicata.

4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da morfologia e relevo da membrana foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Phenon ProX[®]). O equipamento foi operado a 10 kV, e as membranas foram dispostas em um porta amostras, chamado de *stub*.

4.5. Avaliação do transporte de íons fosfato na eletrodialise

O estudo do transporte dos íons fosfato foi realizado por voltametria linear, espectroscopia de impedância eletroquímica e cronopotenciometria. As etapas seguidas para a realização desses experimentos estão demonstradas na Figura 14. Para essas medições, foram utilizadas soluções com um valor aproximado de pH de 7,2, e concentração de fosfatos variando de 0,001 M a 0,1 M. De acordo com o diagrama de especiação do fosfato, estima-se que nessa condição de pH ambas as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} estão igualmente presentes na solução, em equilíbrio.

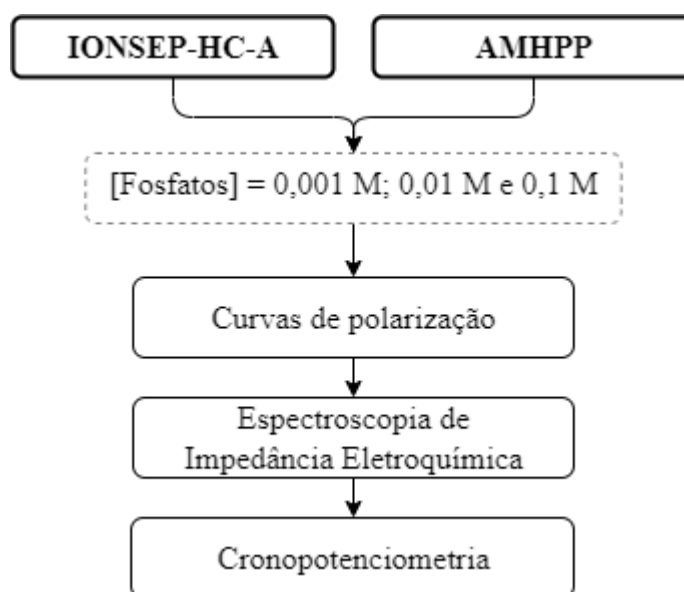


Figura 14. Diagrama das etapas dos ensaios de avaliação do transporte de fosfatos (Etapa 3).

O ensaios foram realizados empregando montagem experimental e metodologia semelhantes ao apresentado no item 4.4.3. Em um primeiro momento, foram conduzidos ensaios de voltametria linear, com uma taxa de varredura de 2 mV s^{-1} iniciando em 0 V até atingir 2 V . A partir da relação entre os valores de corrente e potencial da membrana, as curvas de polarização foram plotadas e as regiões características foram identificadas.

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados empregando valores base de potencial representativos para cada uma dessas regiões. Após 600 segundos de aplicação do valor base de potencial (visando o atingimento de um estado de equilíbrio), uma perturbação sinusoidal com amplitude aproximada de 20 mV foi somada ao sinal base. A impedância foi medida para aproximadamente 50 pontos de frequência distribuídos em um intervalo de 10 kHz a $2,5 \text{ mHz}$. Ao menos dois ciclos de integração foram efetuados para cada valor de frequência, totalizando um tempo experimental de 2,5 horas. Os resultados foram expressos em gráficos de Nyquist e Bode.

Conforme apresentado por Martí-Calatayud (2020) [130] e Dlugolecki et. al. (2010) [129], a impedância (Z) pode ser calculada de acordo com a lei de Ohm, conforme apresentado na Equação 14, onde $U(t)$ (V) é a voltagem em função do tempo t e $I(t)$ (A) é a corrente em função de um mesmo tempo t .

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} \quad \text{Equação 14}$$

Considerando que tanto a corrente quanto a voltagem do sistema variam conforme o tempo, elas podem ser definidas conforme a Equação 15 e a Equação 16. Nessas equações, U_0 e I_0 são definidos, respectivamente, como a voltagem e a corrente na fase (sem mudança de fase), φ é a mudança de fase entre os sinais de corrente e potencial ($^\circ$) e j é a unidade imaginária ($j = \sqrt{-1}$). Já o símbolo ω é a frequência circular da corrente alternada (1 rad/s), sendo uma função da frequência f ($\omega = 2 \times \pi \times f$).

$$U(t) = U_0 \times \sin(\omega \times t) = U_0 \times e^{j \times \omega \times t} \quad \text{Equação 15}$$

$$I(t) = I_0 \times \sin(\omega \times t + \varphi) = I_0 \times e^{j \times (\omega \times t + \varphi)} \quad \text{Equação 16}$$

Substituindo na Equação 14, a impedância se define conforme a Equação 17:

$$Z(\omega) = \frac{U_0 \times e^{j \times \omega \times t}}{I_0 \times e^{j \times (\omega \times t + \varphi)}} = |Z| e^{-i \times \varphi} \quad \text{Equação 17}$$

Empregando a Equação de Euler (Equação 18), a impedância pode ser definida em forma de um número complexo, e reportada como a soma de uma componente real [Re(Z)] e outra componente imaginária [Im(Z)], apresentada na Equação 19.

$$e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j \times \sin(\varphi) \quad \text{Equação 18}$$

$$Z(\omega) = |Z| \times \cos(\varphi) - j \times |Z| \times \sin(\varphi) = \text{Re}(Z) + j \times \text{Im}(Z) \quad \text{Equação 19}$$

Graficamente, os valores são apresentados na forma de um gráfico de Nyquist, plotando a parte imaginária sobre a parte real.

Adicionalmente, ensaios de cronopotenciometria foram realizados em condições de $i \geq i_{\text{lim}}$. Nesses experimentos, aumentou-se o tempo de aplicação de corrente para 300 segundos, visando garantir que o sistema tenha atingido um estado de equilíbrio em condições intensas de corrente. Ao final da aplicação de corrente, um período de relaxamento de 120 segundos foi respeitado antes de uma nova medição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no decorrer do estudo. Tendo em vista questões analíticas e a complexidade de estabelecer as espécies de fosfato presentes em solução, devido ao seu caráter anfótero (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4), os dados relacionados ao fosfato nas seções de eletrodialise são apresentados como $\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}$ [135].

5.1. Ensaio de eletrodialise

Previamente aos ensaios de eletrodialise, determinou-se a densidade de corrente limite por curvas de polarização, em triplicata, na célula de eletrodialise de 5 compartimentos. Como pode ser observado na Figura 15, as curvas de polarização das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP apresentaram duas densidades de corrente limite, diferente do convencional. Este comportamento é extensamente discutido em estudos apresentados por Pismenskaya *et. al.* (2001) [136], Belashova *et. al.* (2017) [137] e Rotta *et. al.* (2019) [3], sendo associado ao caráter anfótero que o íon fosfato apresenta. Assim sendo, diferentes espécies de fosfato podem estar disponíveis na região que compreende o seio da solução e a membrana aniônica, chamada de camada limite de difusão. Isso ocorre devido ao estabelecimento de gradientes de concentração (e pH) devido a fenômenos associados à polarização por concentração, como a dissociação da água, bem como pela dissociação das próprias espécies de fosfato. Ainda, comparando as Figura 15(a) e (b), observa-se que a membrana IONSEP-HC-A apresentou valores de i_{lim} ligeiramente inferiores, $i_{\text{lim,AEM1}} = 5,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e $i_{\text{lim,AEM2}} = 20,5 \text{ mA cm}^{-2}$, em comparação ao obtido para a membrana AMHPP, $i_{\text{lim,AEM1}} = 5,7 \text{ mA cm}^{-2}$ e $i_{\text{lim,AEM2}} = 21,2 \text{ mA cm}^{-2}$

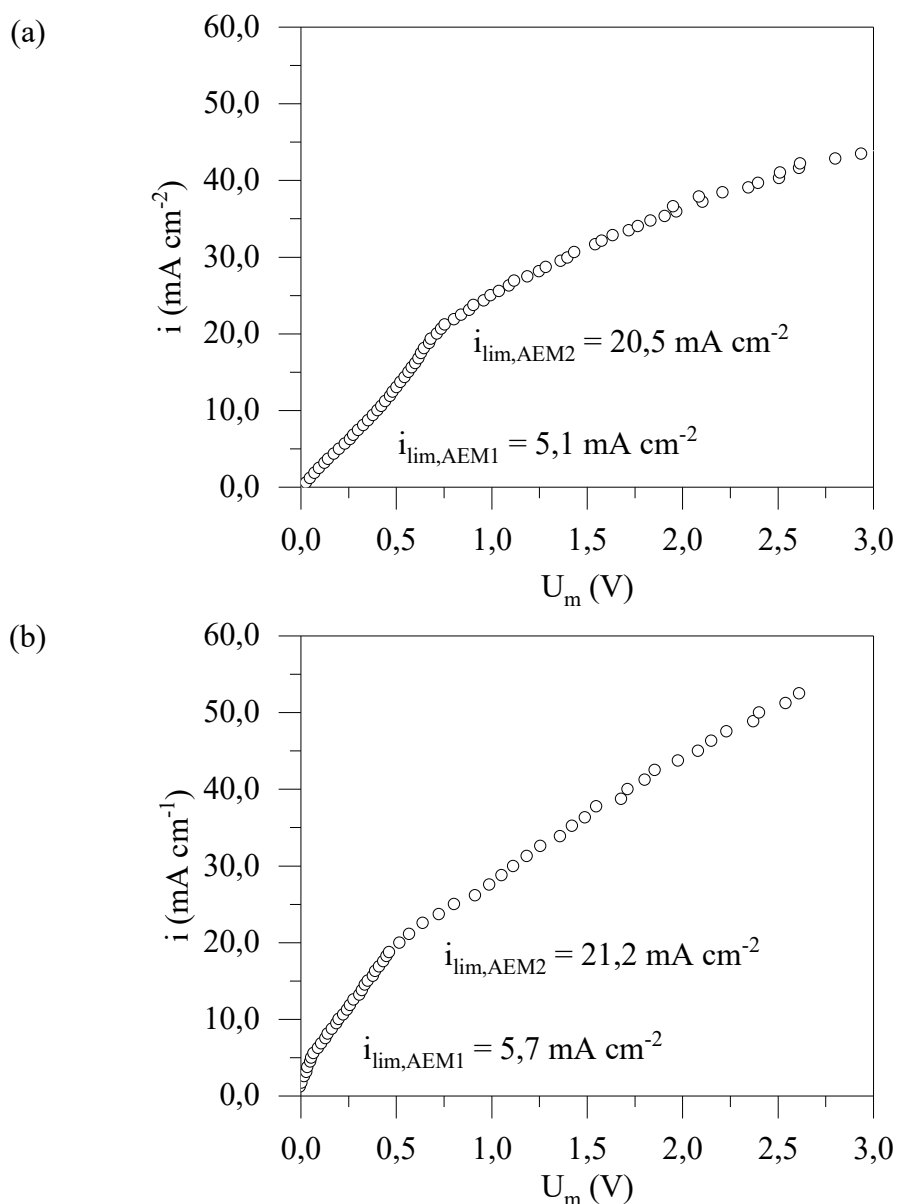
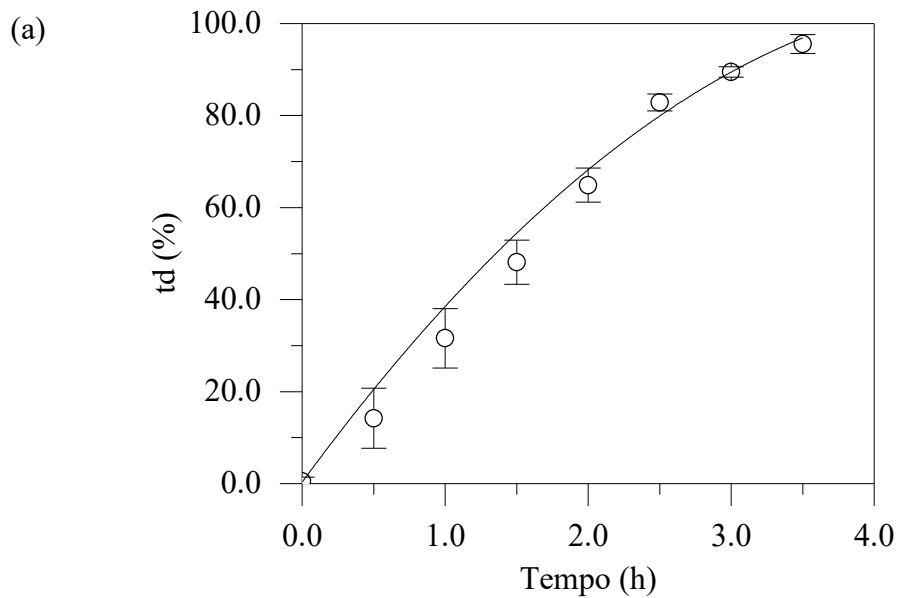


Figura 15. Curva corrente-potencial para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.

Conforme já mencionado, os experimentos de eletrodialise foram realizados em condições de densidade de corrente acima da i_{lim} . Para tanto, foram aplicados valores de densidade de corrente de 25,0 e 26,5 mA cm⁻² (aproximadamente 125 % da $i_{lim,AEM2}$) para as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP, respectivamente. Os experimentos tiveram uma duração de 3,5 horas para a membrana chinesa e 2,5 horas para a membrana AMHPP, considerando o valor de potencial máximo suportado pela fonte de corrente empregada, de 98 V. Para a membrana IONSEP-HC-A, a condutividade final no compartimento diluído atingiu $(0,36 \pm 0,16)$ mS cm⁻¹, sendo um valor próximo a condutividade da água de abastecimento [138] e representando uma taxa de desmineralização igual a $(95,57 \pm 2,03)$ %. Já para a

membrana AMHPP, o valor final de condutividade no compartimento central foi de aproximadamente $(0,52 \pm 0,05) \text{ mS cm}^{-1}$, o que reflete uma taxa de desmineralização média de $(91,82 \pm 0,89) \%$. Esses resultados se aproximam aos valores reportados em literatura, em especial por Liu e colaboradores (2017) [49], cujo trabalho focou no tratamento de uma solução sintética com baixa concentração de fosfatos utilizando um sistema de eletrodialise com membranas monosseletivas. Ainda, como pode ser observado na Figura 16, o perfil dos valores de taxa de desmineralização para ambas as membranas foi semelhante, reportando um crescimento linear nas duas primeiras horas de ensaio e, ao se aproximar de $td = 100 \%$, há uma atenuação desse crescimento.



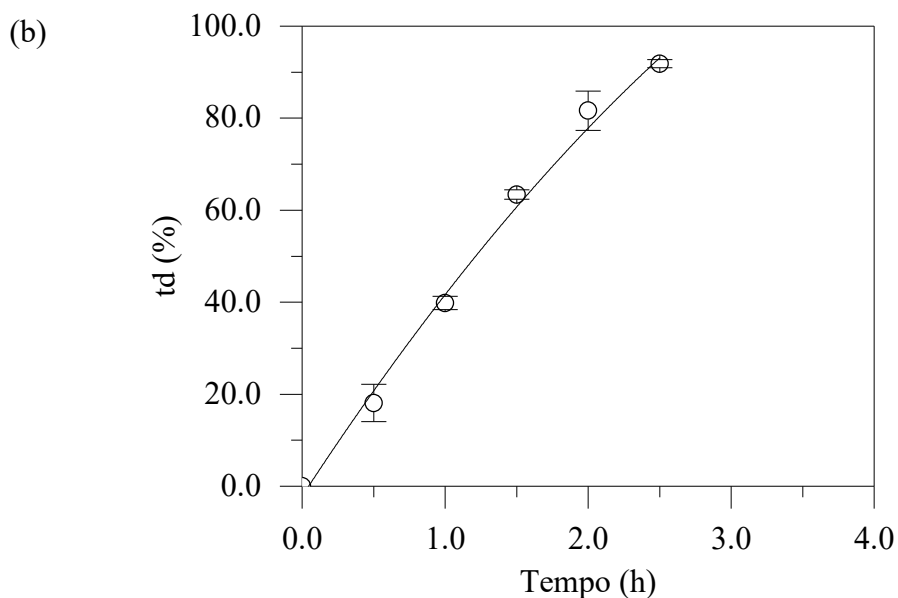


Figura 16. Perfil de distribuição dos valores de taxa de desmineralização para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.

Em tempos pré-estabelecidos, alíquotas de solução dos reservatórios diluído e concentrado foram recolhidas e a concentração de íons sulfato e fosfato foi determinada. O comportamento desses valores para o sulfato é apresentado na Figura 17. É possível observar que, para ambas as membranas, os valores de concentração de sulfato diminuíram no compartimento diluído ao longo de todo o tempo de ensaio, atingindo uma extração percentual final superior a 96,50 %. Considerando que para a membrana AMHPP os experimentos de eletrodialise apresentaram menor duração, reportou-se uma passagem mais rápida desses íons através dessa membrana em comparação com a membrana de origem chinesa. Essa afirmação pode ser sustentada pelo cálculo do fluxo iônico a partir da Equação 10, onde se obteve um valor de aproximadamente $(421,68 \pm 104,20) \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ de sulfato para a membrana IONSEP-HC-A, e de $(574,78 \pm 42,73) \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ para a membrana AMHPP. É importante destacar que os valores de concentração dessa espécie iônica aumentaram proporcionalmente no compartimento diluído, adequando ao seu balanço de massa e confirmando a sua transferência através da membrana aniônica.

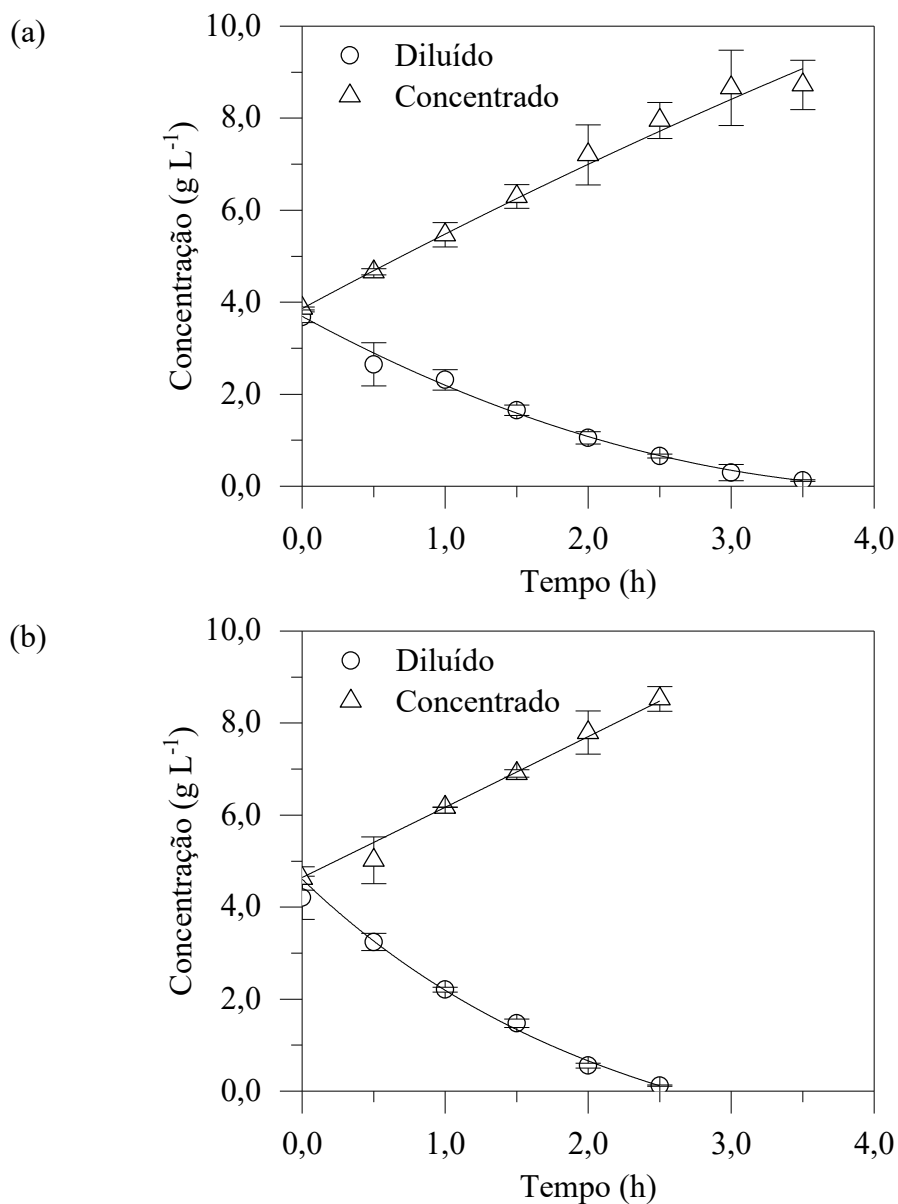
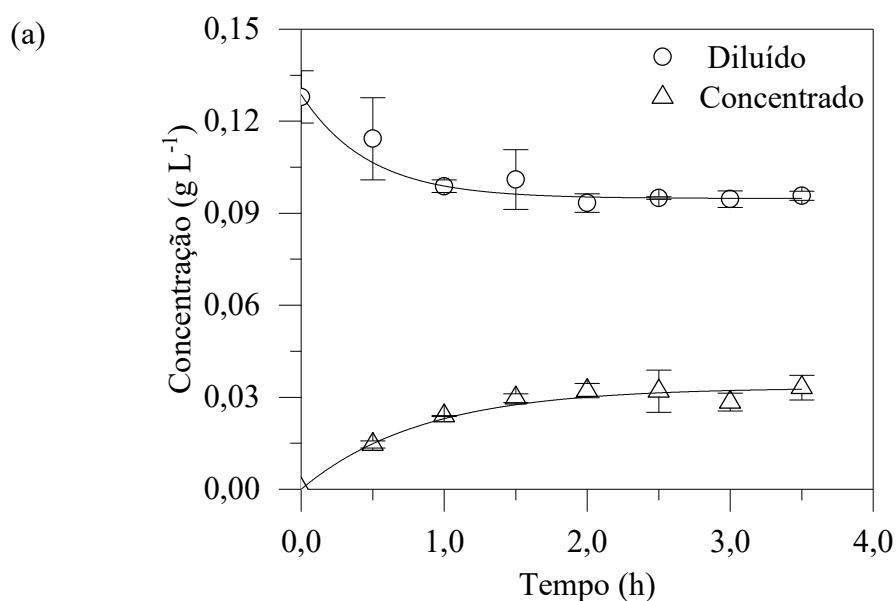


Figura 17. Valores médios da concentração de íons sulfato nos reservatórios diluído e concentrado para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.

Distinções entre as membranas são detectadas em relação aos valores de concentração de fosfatos (Figura 18). Para a membrana IONSEP-HC-A, Figura 18(a), a concentração iônica diminuiu apenas na primeira hora de ensaio, de $(0,13 \pm 0,01) \text{ g L}^{-1}$ a $(0,10 \pm 0,01) \text{ g L}^{-1}$, e se manteve constante após esse período. Essa variação representa uma extração percentual de fosfatos inferior a 25 %. Concomitantemente, observa-se um aumento na quantidade de fosfatos no compartimento concentrado apenas na primeira hora de experimento, reportando valores inferiores a $0,03 \text{ g L}^{-1}$ ao longo de todo o ensaio. Esse comportamento também é observado nos valores de fluxo iônico, os quais reduziram drasticamente a valores próximos de zero após a

primeira hora de ensaio, apresentando um valor médio de $(5,43 \pm 2,26) \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Esse perfil está de acordo com o reportado em estudos anteriores [3,16], onde se inferiu que o impedimento no transporte dos íons $\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}$ ao compartimento concentrado possui relação com fenômenos associados à polarização por concentração, estimulados pelo princípio da exclusão de Donnan nessa membrana. Em condições de corrente abaixo da i_{lim} , também se observou nesse estudo que o fluxo de íons de fosfato para o compartimento concentrado permanece constante [16].

Já para a membrana AMHPP, notou-se uma continuidade na remoção de fosfatos no decorrer dos ensaios. A concentração média desse íon no compartimento diluído reduziu de $(0,12 \pm 0,01) \text{ g L}^{-1}$ para valores inferiores a $0,02 \text{ g L}^{-1}$, equivalendo a uma extração percentual superior a 80 %. Para o compartimento concentrado, há um aumento na mesma proporção. Com relação ao fluxo iônico, obteve-se um valor médio de $(11,01 \pm 2,09) \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, indicando que nas condições de densidade de corrente aplicadas não é possível promover separação entre os íons fosfato e sulfato.



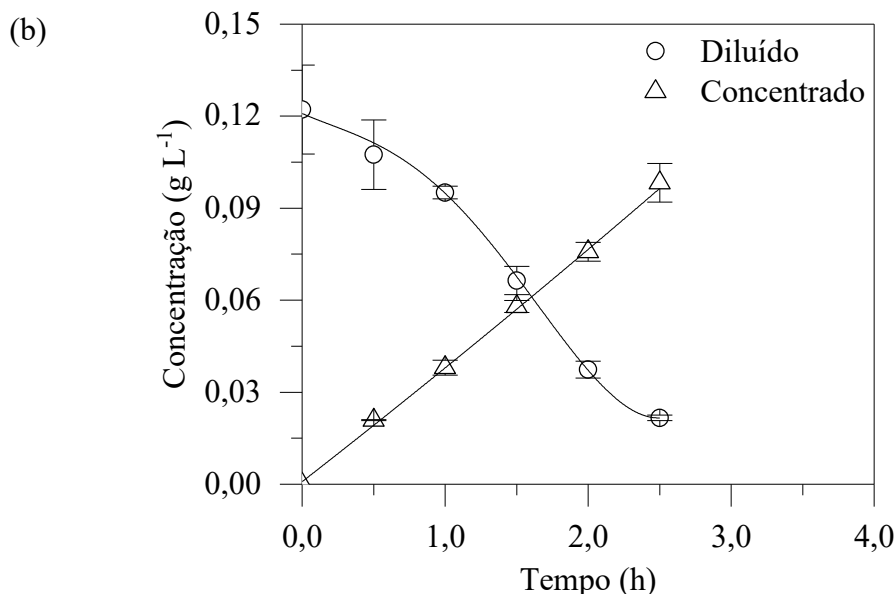


Figura 18. Concentração de fosfatos nos reservatórios diluído e concentrado para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.

Essa diferenciação se relaciona com efeitos associados à polarização por concentração do sistema. Como pode ser observado na Figura 19, a diferença de potencial da membrana IONSEP-HC-A aumenta em mais de 5 vezes já na primeira hora de ensaio, evidenciando o estado de polarização dessa membrana logo após a aplicação da densidade de corrente limite. Dessa forma, devido aos fenômenos associados à polarização por concentração, pode ocorrer a formação de H_3PO_4 na camada limite de difusão e de PO_4^{3-} na solução do interior da membrana, dificultando a passagem de fosfatos ao compartimento concentrado e permitindo sua separação de ânions coexistentes, como o sulfato. Com relação à membrana AMHPP, os valores de potencial não apresentam variação significativa até a primeira hora de ensaio, mudando seu comportamento após esse período e uma inflexão em seus valores é reportada. Esse fato pode indicar que outros mecanismos de transporte de massa em condições de $i > i_{lim}$ são favorecidos por essa membrana nas primeiras horas de ensaio, fato que pode retardar a escassez de espécies iônicas na camada limite de difusão.

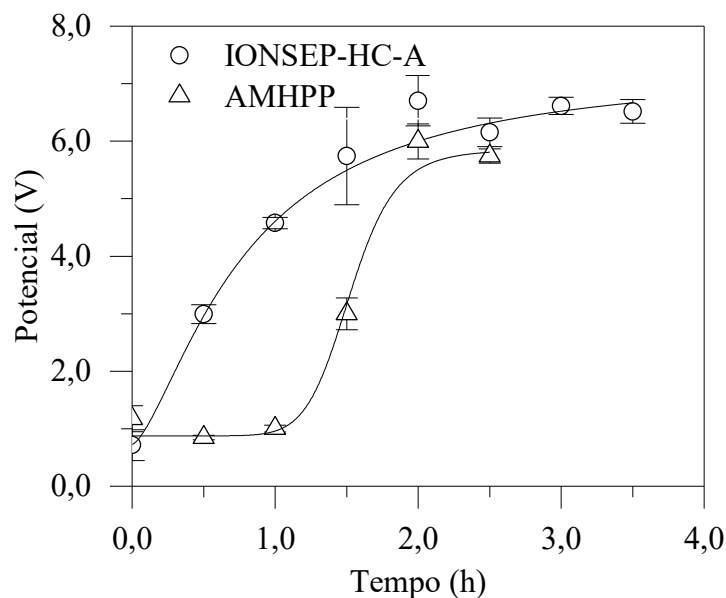


Figura 19. Valores médios de potencial das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP ao longo do tempo de ensaio.

Sabe-se que a ocorrência de fenômenos associados à polarização por concentração interfere diretamente nos valores de pH das soluções do sistema [92]. Assim como para o potencial, nos experimentos realizados com a membrana IONSEP-HC-A se observa uma variação expressiva no pH das soluções dos compartimentos diluído e concentrado entre o início e a primeira hora de ensaio. Esse comportamento confirma a ocorrência de fenômenos associados à polarização por concentração e uma intensa participação do princípio de exclusão de Donnan. Dessa forma, transportadores adicionais de carga são gerados por reações de dissociação da água e protólise das espécies de fosfato, liberando íons H^+ para a camada limite de difusão. Uma elevada desigualdade entre os valores de pH da interface membrana/solução ($pH \rightarrow 0$) e solução interna da membrana ($pH \rightarrow 14$) é gerada, refletindo na acidificação da solução do compartimento diluído e alcalinização da solução concentrada. Valores de pH próximos a 3 na solução diluída e 10 na solução concentrada atestam a formação de H_3PO_4 (na camada limite de difusão) e PO_4^{3-} (na solução interna da membrana). Entretanto, é importante salientar que, apesar de promover a separação dos íons fosfato e sulfato, esse processo conduziu à degradação da membrana chinesa, em especial a sua malha de estruturação, conforme reportado em Rotta et. al. [139] e discutido na próxima seção do trabalho.

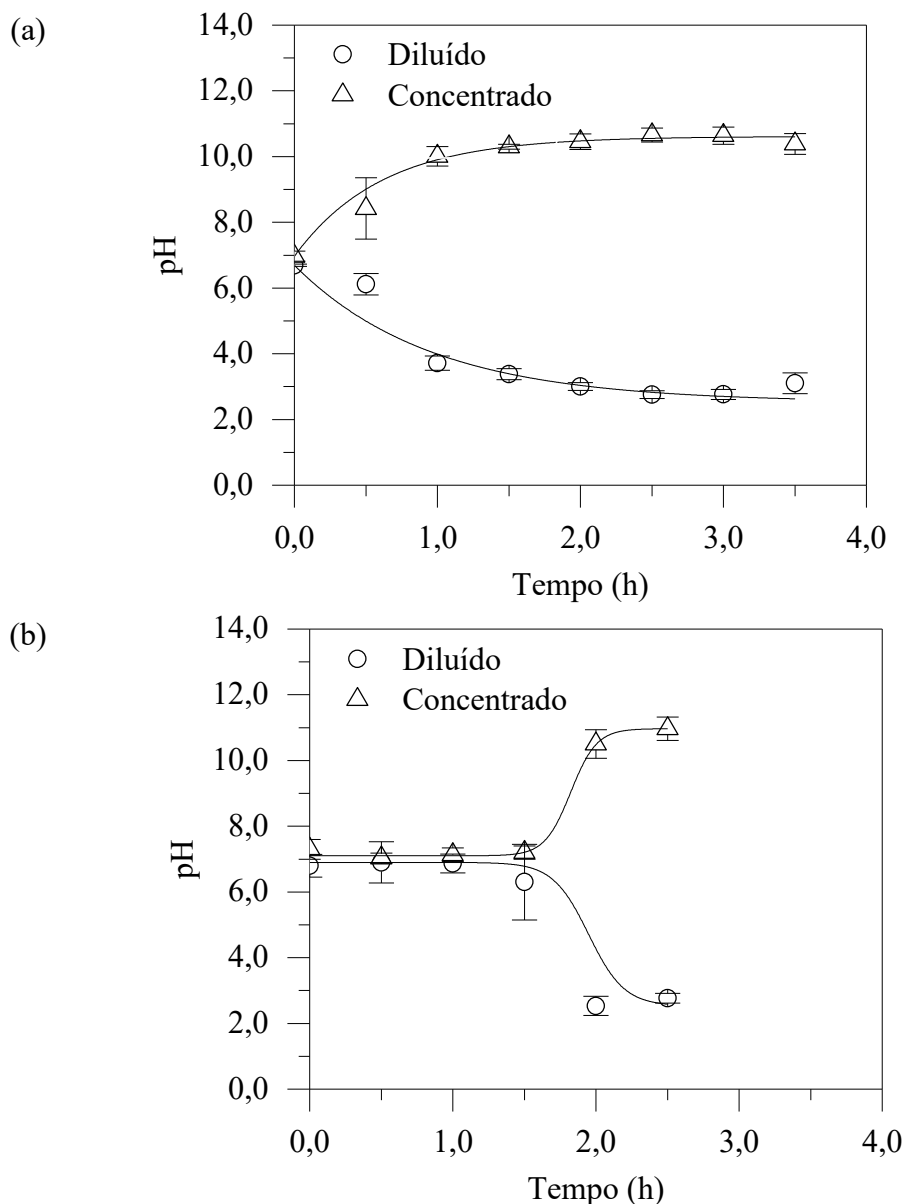


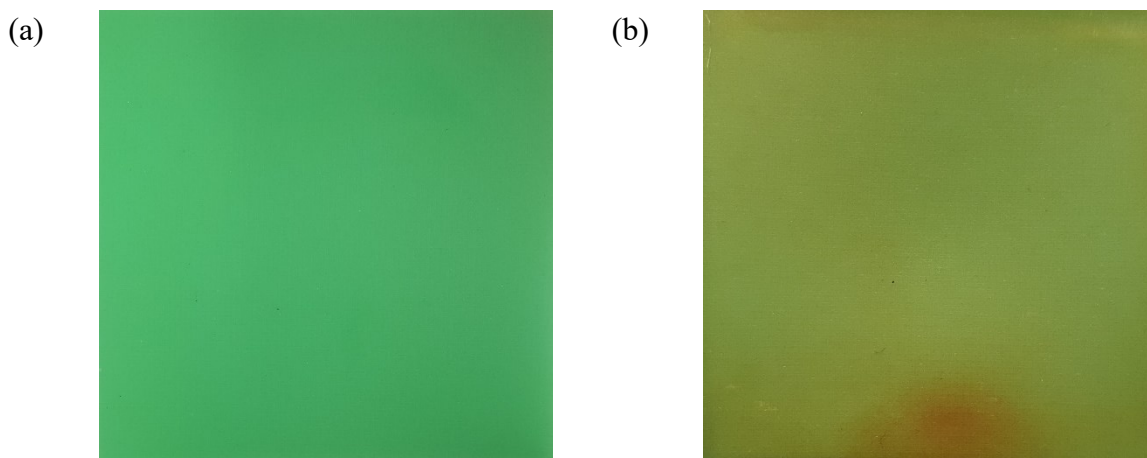
Figura 20. Valores de pH nos compartimentos diluído e concentrado para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.

Já para a membrana AMHPP, alterações de pH são detectadas apenas na hora final de experimento. Os valores de pH das soluções diluída e concentrada permaneceram praticamente constantes mesmo após a primeira hora de ensaio, sendo observada variação entre 1,5 e 2 horas de ensaio, assim como para os valores de potencial dessa membrana. Com a possível prevalência de outros fenômenos de transporte de massa na interface membrana/solução, possíveis reações de dissociação de água e espécies de fosfato, geradoras de íons H^+ e OH^- , são suprimidas ou desestimuladas. Dessa forma, pode-se esperar que essa membrana não apresente eventos relevantes de degradação em sua estrutura, considerando a estabilidade em ambientes

alcalinos afirmada pelo fabricante. Além disso, os mecanismos de transporte de massa predominantes na membrana AMHPP podem ser inferidos por análises de cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica, realizadas em etapas subsequentes do presente estudo.

5.2. Caracterização das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP

A fim de avaliar alterações estruturais, as membranas foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização. Essas medidas foram realizadas com amostras de membrana virgem e amostras usadas nos experimentos de eletrodialise (realizados em triplicata, ou seja, membranas empregadas em três experimentos consecutivos), comparando esses resultados. Fotografias das amostras das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP virgens e das empregadas nos experimentos de eletrodialise são apresentadas na Figura 21. Para ambas as membranas, são observadas alterações visuais de coloração na amostra usada em comparação com a amostra virgem, sendo mais acentuado para a membrana de origem chinesa, principalmente em suas extremidades – o que pode ser associado com condições hidrodinâmicas da célula de ED. Assim como em estudos anteriores empregando a membrana IONSEP-HC-A [16], Garcia-Vasquez *et al.* (2013) [140] também observaram um escurecimento na coloração da membrana aniônica após um processo industrial de desmineralização de proteína do soro de leite, associando à ocorrência de alterações na estrutura dessa membrana.



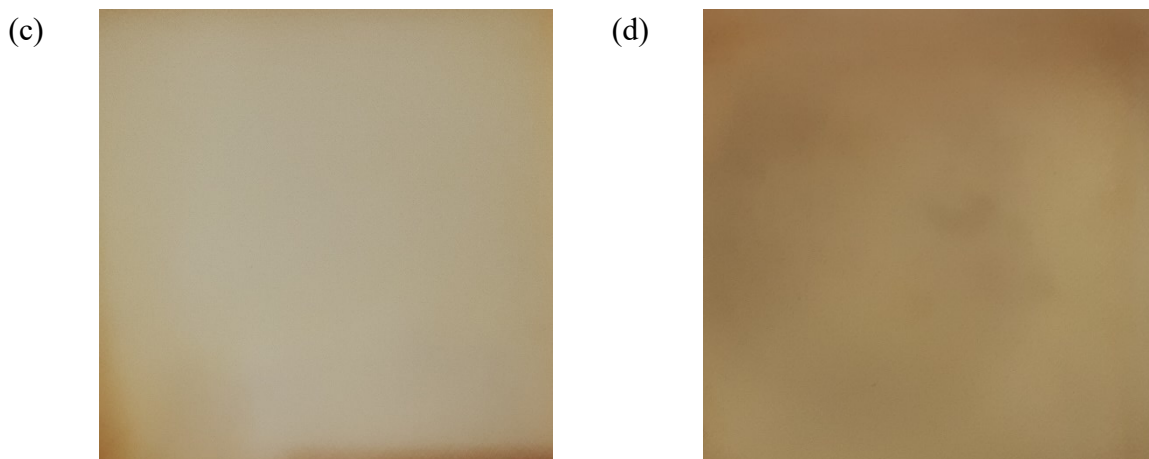


Figura 21. Fotografias das amostras da membrana (a,b) IONSEP-HC-A e (c,d) AMHPP.

Possíveis alterações na estrutura das membranas podem ser explicadas e confirmadas pela análise de espectros de FTIR/HATR. Em um espectro FTIR/HATR, as moléculas podem interagir com a luz incidida na amostra através de deformações (δ) ou estiramentos (ν), registrados a partir de picos de comprimento de onda [141]. Os espectros obtidos para as amostras virgens e usadas das membranas IONSEP-HC-A (a e b) e AMHPP (c e d) são observados na Figura 22, e estão divididos em 6 principais regiões de acordo com os picos reportados. Os picos dispostos nas regiões (1), (3) e (6) são semelhantes para ambas as membranas, e podem ser atribuídos aos estiramentos (região 1, picos em 2915 e 2845 cm^{-1}) e deformações (picos em 1465 e 718 cm^{-1} nas regiões 3 e 6, respectivamente) das ligações C-H da matriz polimérica de polietileno [142]. A região (2) engloba os picos que fazem referência às malhas de reforço estrutural das membranas: nylon para a membrana IONSEP-HC-A (pico em 1715 cm^{-1}) e poliéster para a AMHPP (com pico em 1640 cm^{-1}). É possível observar a ausência desse pico no espectro da membrana IONSEP-HC-A após utilização (Figura 22(b)). Esse fato pode indicar alterações estruturais na malha de nylon decorrentes de reações de hidrólise na ligação C-N-C, catalisada pela redução dos valores de pH na interface membrana/solução diluída e/ou o aumento do pH na solução presente no compartimento concentrado [143]. Segundo Garcia-Vasquez *et. al.* (2013) [140], esse processo poderia explicar a acentuada alteração de coloração da membrana chinesa após o uso.

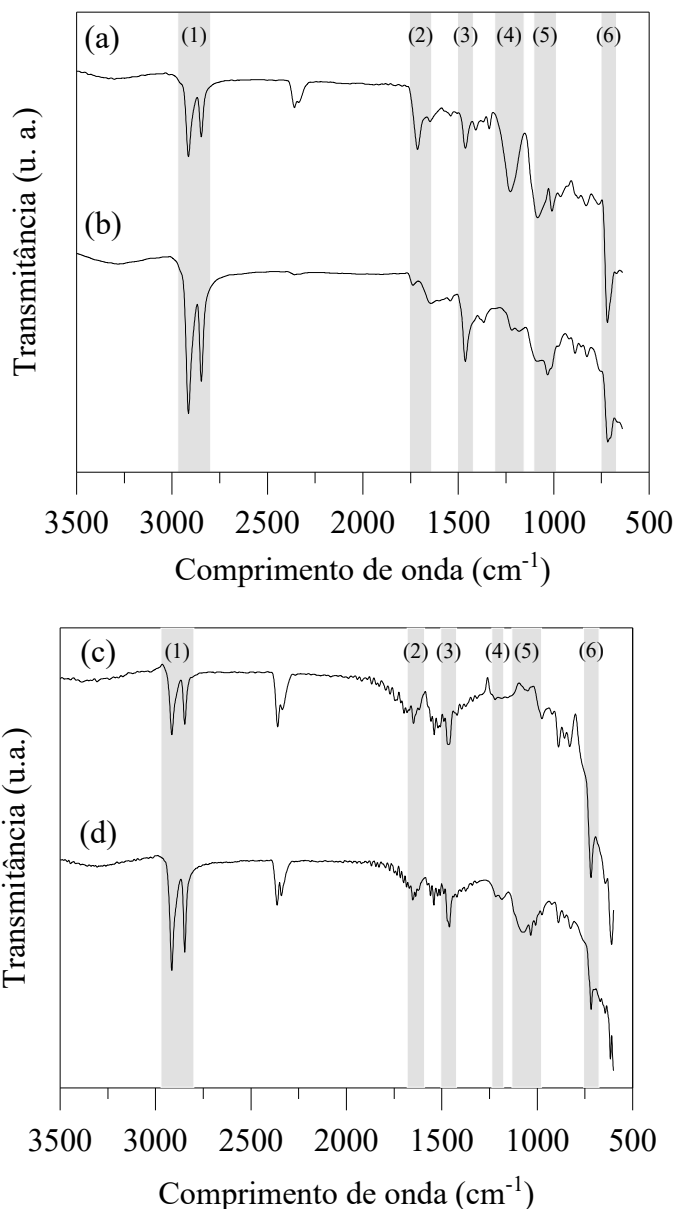


Figura 22. Espectros de infravermelho obtidos para a membrana IONSEP-HC-A (a) virgem e (b) usada, bem como para a membrana AMHPP (c) virgem e (d) usada.

Também são notadas diferenças entre os espectros das membranas virgens e usadas nas regiões (4) e (5). De acordo com literatura [113], o pico presente na região (4), em um comprimento de onda aproximado de 1225 cm^{-1} , corresponde às vibrações de estiramento de ligações C-N dos grupos funcionais amina quaternária, os quais estão presentes em ambas as membranas. Após a utilização nos ensaios de eletrodialise, detecta-se o aparecimento de um novo pico em um comprimento de onda próximo a 1050 cm^{-1} , destacado pela região (5). Conforme Choi e Moon (2003) [111], esse pico aponta a presença de aminas terciárias, indicando que os grupos funcionais amina quaternária foram parcialmente transformados em

aminas terciárias na estrutura das membranas. Essa reação pode ser decorrente da ação dos íons OH^- produzidos a partir dos fenômenos de dissociação de água e protonação/deprotonação das espécies de fosfato - indiretamente intensificados com a aplicação de intensas condições de densidade de corrente ($i > i_{\text{lim}}$) [111]. É importante ressaltar que, para a membrana IONSEP-HC-A, o pico na região (4) é significativamente atenuado (Figura 22(d)), o que pode indicar uma maior ação dos mecanismos de degradação dos grupos funcionais.

Alterações na estrutura da membrana podem afetar o transporte das espécies iônicas. A partir do método da corrente aberta, os valores de potencial das amostras antes e após o uso foram monitorados durante 1 hora, em triplicata. O valor do OCP corresponde à variável E_m da Equação 4 (item 3.4.2), empregada para a determinação do número de transporte aparente (t_m^j) através do método da força eletromotriz (FEM). A partir dos resultados de t_m^j calculados, pode-se calcular a permeseletividade aparente (P) da membrana a partir da Equação 6, considerando um número de transporte de íons Cl^- em solução (t_j^s) igual a 0,604. Os dados de E_m , t_m^j e P são apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, há pouca variação entre os valores reportados pelas amostras virgens e usadas de ambas as membranas, apresentando uma redução nos valores de número de transporte e permeseletividade aparentes após os ensaios. Duas hipóteses podem ser citadas para explicar esse comportamento: (i) um aumento da fração de densidade de corrente carregada por íons com carga igual aos grupos funcionais da membrana (no caso cátions, ou Na^+) e; (ii) o emprego de densidades de corrente em reações paralelas na interface membrana/solução, ou camada limite de difusão. A primeira hipótese é confirmada pela variação da permeseletividade aparente das amostras usadas nos ensaios de eletrodialise, com uma redução aproximada de 17 % da capacidade íon-seletiva da membrana.

Tabela 3. Valores de E_m , t_m^j e P das amostras de membrana IONSEP-HC-A e AMHPP.

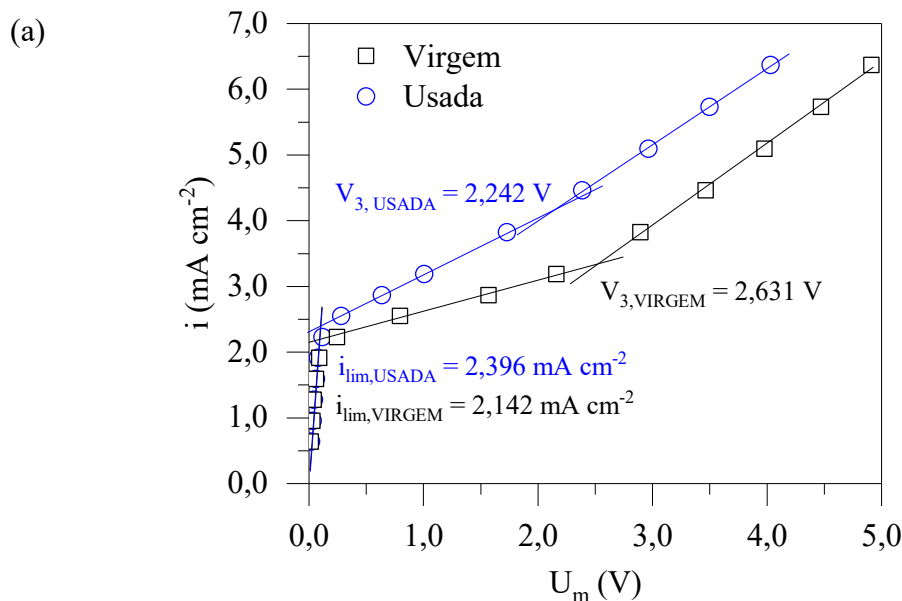
Amostra	E_m (V)	t_m^j	P
IONSEP-HC-A virgem	0,041 ± 0,001	0,996 ± 0,001	0,990 ± 0,001
IONSEP-HC-A usada	0,036 ± 0,001	0,934 ± 0,001	0,833 ± 0,001
AMHPP virgem	0,042 ± 0,001	1,000 ± 0,001	1,000 ± 0,001
AMHPP usada	0,036 ± 0,001	0,931 ± 0,001	0,827 ± 0,001

Com relação à segunda hipótese, cita-se em especial a dissociação da água. De acordo com a teoria catalítica de Simon apontada em literatura [111,144,145], os grupos funcionais de bases fracas, como as aminas terciárias, exercem um efeito catalítico na dissociação da água via reações reversíveis de protonação e desprotonação, conforme a Equação 20 e a Equação 21,

onde B é uma base fraca. Wang *et. al.* (2018) [146] apontam que esse efeito é observado devido a menor capacidade de troca iônica desses grupos funcionais, não satisfazendo a demanda de condução de densidade de corrente e resultando em dissociação da água. Por esse motivo, os autores afirmam que membranas com esses grupos funcionais apresentam menor densidade de corrente limite em comparação com membranas que possuem, em seus grupos fixos, aminas quaternárias. Choi e Moon (2003) [111] afirmam, ainda, que os íons OH⁻ gerados no processo de dissociação da água podem neutralizar as aminas terciárias presentes na solução interna da membrana, resultando na diminuição da densidade de corrente limite e no prolongamento do platô observado em curvas de polarização.



Para tanto, curvas de polarização foram obtidas a partir do valor de potencial constante em curvas cronopotenciométricas, e são apresentadas na Figura 23. É importante lembrar que esses ensaios foram realizados com uma solução de 0,025 M de NaCl e em uma célula de 3 compartimentos sem agitação ou circulação de solução. Por esses motivos, valores consideravelmente diferentes de densidade de corrente limite podem ser obtidos em comparação com os experimentos de eletrodialise realizados na célula de escala de bancada com 5 compartimentos, considerando as diferentes hidrodinâmicas entre as duas células.



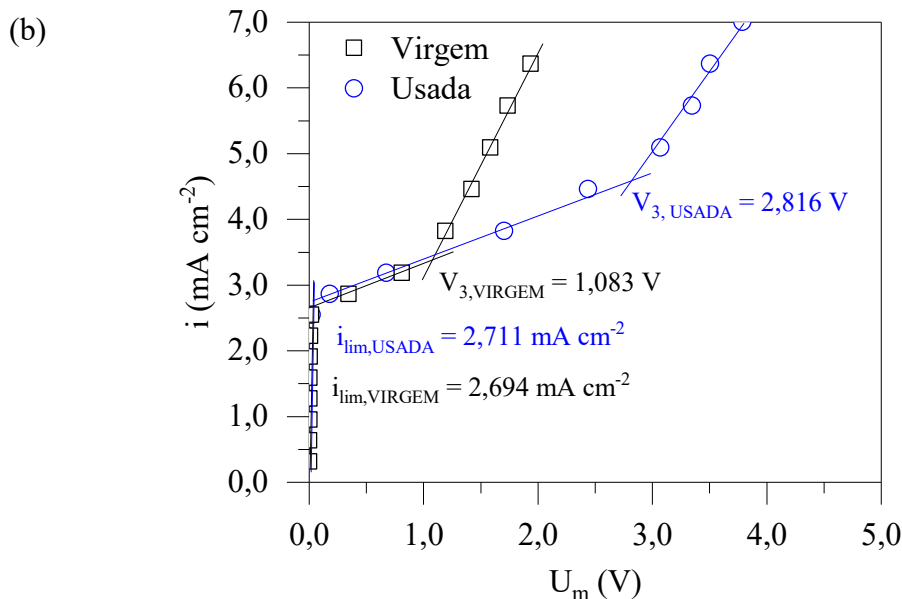


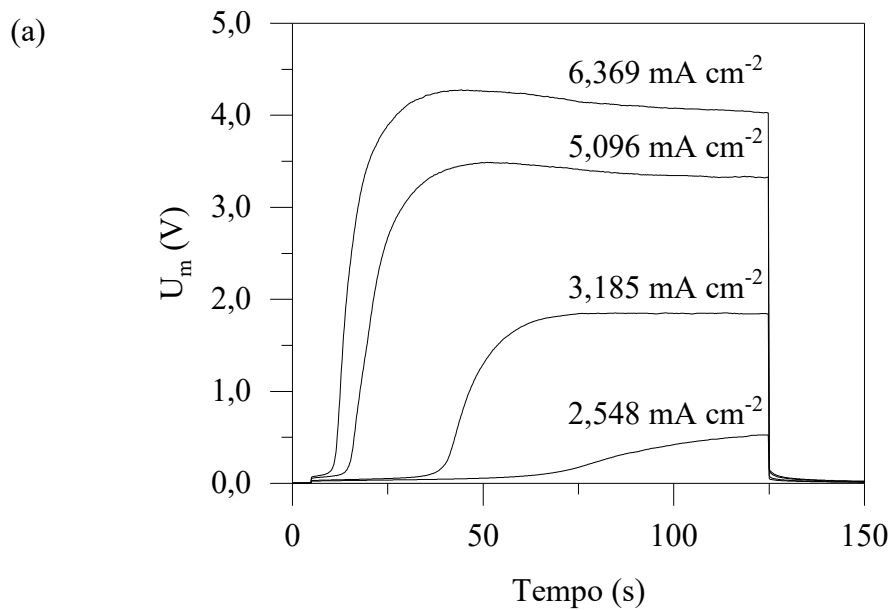
Figura 23. Curvas corrente-potencial para as amostras da membrana (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP virgem e usada nos ensaios de eletrodialise, em contato com solução 0,025 M NaCl.

As curvas obtidas para as amostras da membrana IONSEP-HC-A não corroboram com as afirmações apresentadas na literatura. Como pode ser visto na Figura 23(a), a membrana virgem – até então com grupos funcionais aminas quaternárias – apresentou uma densidade de corrente limite $i_{lim, AEM} = 2,142 \text{ mA cm}^{-2}$, enquanto que a membrana usada reportou uma $i_{lim, AEM}$ superior, de aproximadamente $2,396 \text{ mA cm}^{-2}$. Ainda, notou-se notar uma diminuição no prolongamento do platô, fazendo com que menores valores de potencial sejam necessários para reestabelecer o transporte de massa em uma terceira região – de $2,631 \text{ V}$ para $2,242 \text{ V}$. A atividade catalítica na dissociação de água das aminas terciárias poderia ser responsável por encurtar o platô, entretanto, não explicaria o aumento da densidade de corrente limite.

Para as amostras da membrana AMHPP (Figura 23(b)), observou-se um comportamento mais próximo ao apresentado em literatura. Nesse caso, são reportados valores semelhantes de densidade de corrente limite para as amostras virgem e usada, de aproximadamente $2,700 \text{ mA cm}^{-2}$. Ainda, pode-se inferir que, após os ensaios de ED, vê-se dificultado o atingimento de uma terceira região, haja vista o alongamento pronunciado do platô – de aproximadamente 3 vezes. Esse fato pode estar associado à ação dos íons OH^- nos grupos funcionais resultantes das transformações parciais de aminas quaternárias, como apontado por Choi e Moon (2003) [111].

Informações adicionais sobre o comportamento do sistema mediante aplicação de um campo elétrico podem ser obtidas por curvas cronopotenciométricas. Essas curvas são apresentadas na Figura 24 (IONSEP-HC-A) e Figura 25 (AMHPP), plotando os valores de

potencial da membrana (U_m) em relação ao tempo de ensaio. Para todas as amostras de membrana estudadas, em densidades de corrente abaixo da i_{lim} , as curvas cronopotenciométricas apresentaram formato similar, característicos de membranas íon-seletivas heterogêneas [102]. Com o aumento da corrente aplicada, observa-se o aparecimento de pontos de inflexão decorrentes da polarização por concentração e inerentes em curvas cronopotenciométricas em $i > i_{lim}$. Para a membrana IONSEP-HC-A, a presença desses pontos de inflexão (e consequentemente de tempos de transição) ocorre em valores de corrente distintos, em concordância com os dados já apresentados. Para a membrana virgem, Figura 24(a), nota-se a presença de um ponto de inflexão em $i \geq 2,548 \text{ mA cm}^{-2}$, enquanto para a membrana usada (Figura 24(b)) esse comportamento é observado apenas a partir de $i \geq 3,185 \text{ mA cm}^{-2}$. Para a membrana AMHPP, assim como nos experimentos anteriores, indícios de polarização no sistema são observados em valores similares de aplicação de corrente (no caso das curvas cronopotenciométricas $i \geq 2,866 \text{ mA cm}^{-2}$, Figura 25(a) e (b)).



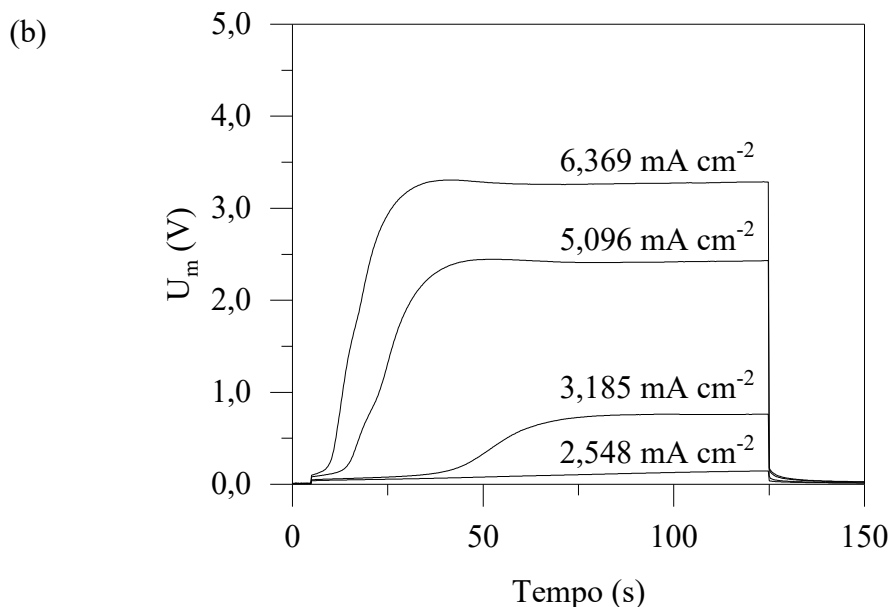


Figura 24. Curvas cronopotenciométricas para a membrana HDX200 (a) virgem e (b) empregada nos ensaios de eletrodialise, em contato com solução de 0,025 M NaCl

Em $i > i_{lim}$, o perfil dos valores de U_m fornece indicativos acerca do mecanismo predominante de transporte de massa [147]. Nestas condições, pode-se notar que as membranas apresentaram comportamentos distintos, tanto em relação à distribuição dos dados de potencial da membrana quanto à sua faixa de valor atingida. Para a membrana chinesa, pode-se notar um máximo de potencial logo após o ponto de inflexão, diminuindo os valores ao longo da aplicação de corrente até atingir um estado de equilíbrio. Um comportamento semelhante foi observado por Martí-Calatayud *et. al.* (2018) [134] e Gally *et. al.* (2020) [106], sendo atribuído pelos autores à formação de novas espécies iônicas na camada limite de difusão por reações secundárias (como a dissociação da água), bem como à transferência de co-íons através da membrana – associada à perda de permeseletividade.

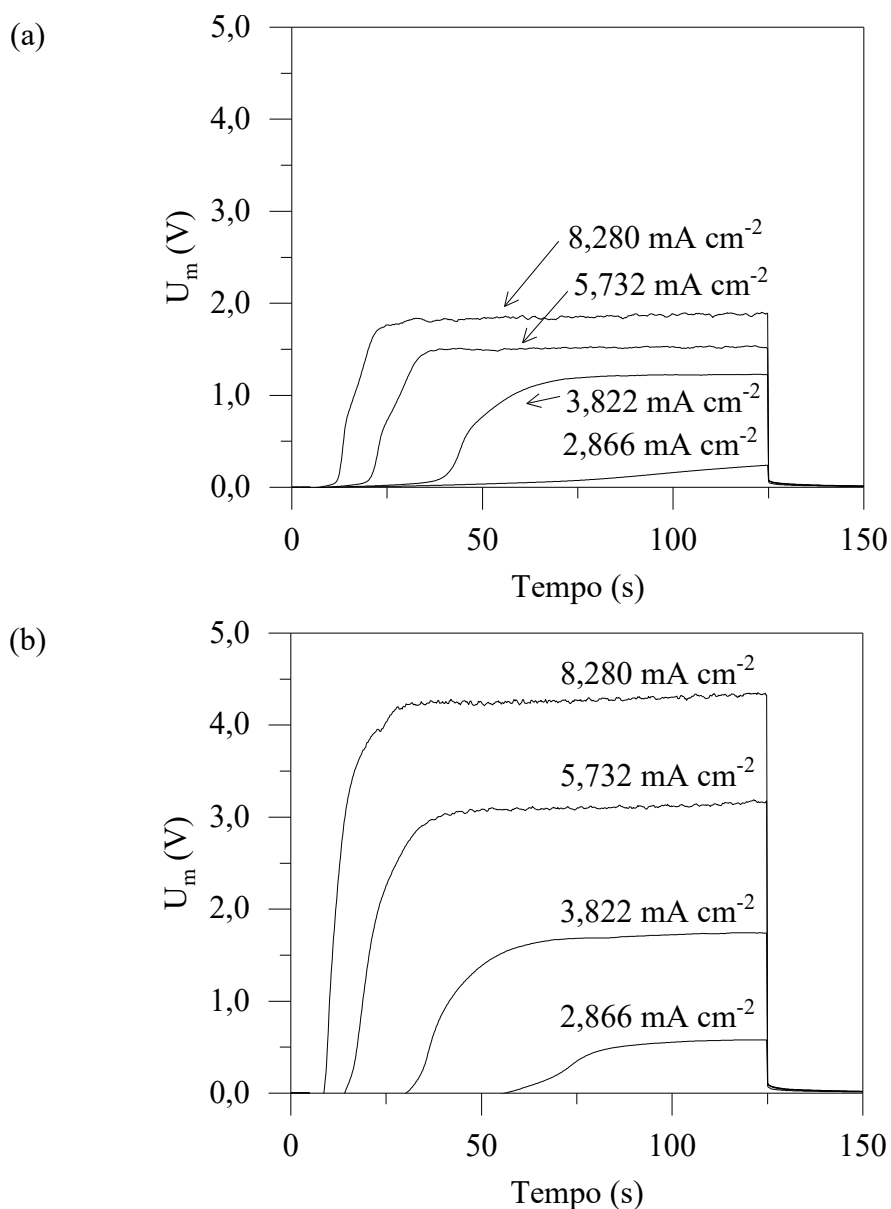


Figura 25. Curvas cronopotenciométricas para a membrana AMHPP (a) virgem e (b) empregada nos ensaios de eletrodialise, em contato com solução de 0,025 M NaCl

Em relação à membrana AMHPP, são observadas oscilações nos valores de U_m , indicando a ocorrência de eletroconvecção [65,147]. Esse é um mecanismo de transferência de massa comumente reportado para membranas heterogêneas, uma vez que há acúmulo de linhas de corrente nos caminhos condutivos da membrana em um fenômeno conhecido como “*funnel effect*” (efeito funil, em tradução literal). Dessa maneira, vórtices eletrocondutivos são formados na superfície da membrana, usualmente próximos aos grupos funcionais. Tendo em vista o reestabelecimento da condutividade da camada limite de difusão a partir desses vórtices eletrocondutivos, a literatura aponta que a dissociação de água é fortemente suprimida nessa

região [147]. Esse resultado pode ser associado com o comportamento dos valores de pH apresentados anteriormente, porém estudos mais aprofundados ainda serão realizados. Além disso, é importante salientar que os valores de potencial atingidos nas curvas cronopotenciométricas de ambas as membranas são coerentes com o comportamento do platô nas curvas de polarização. Outra informação relevante é que não foram observados “platôs” nos valores de potencial em ambas as membranas após o período de aplicação de corrente (a partir de 125 segundos), descartando-se a possibilidade de a membrana assumir caráter bipolar associado à presença de *fouling*.

As curvas cronopotenciométricas também fornecem informações relevantes sobre a fração condutora da membrana (ϵ). Esse cálculo é realizado a partir dos dados de tempo de transição empregando a Equação modificada de Sand (Equação 7). Dessa forma, os tempos de transição obtidos são plotados *versus* o inverso da densidade de corrente ao quadrado, com origem em $X = 0$. Tendo em vista as afirmações apontadas em literatura (discutido no item 3.4.3), no caso da presença de dois tempos de transição, considerou-se apenas os valores do segundo τ (comparável ao tempo de transição apontado na Equação modificada de Sand, Equação 7), e apenas para $i \geq 1,5i_{lim}$ [103–105].

As retas obtidas para as membranas, junto da equação e seu coeficiente de determinação, estão apresentadas na Figura 26. Considerando $D_{NaCl} = 1,609 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $C_0 = 0,025 \text{ M}$ e que o coeficiente angular da reta é diretamente proporcional à fração condutora da membrana (ϵ), pode-se afirmar que, em geral, a membrana AMHPP apresentou maiores valores de ϵ em comparação com a membrana IONSEP-HC-A. Porém, após a utilização nos experimentos de eletrodialise, ambas as membranas reportaram valores de fração condutora semelhantes. Essa diminuição na fração condutora da membrana pode estar associada a dois fenômenos decorrentes da polarização por concentração e já abordados anteriormente: (i) os mecanismos de eliminação dos grupos funcionais da matriz polimérica e; (ii) a neutralização das aminas terciárias pela ação dos íons OH^- presentes no seio da sua solução [111]. Dessa forma, destaca-se que a membrana AMHPP apresentou uma redução de aproximadamente 25 % nos valores de ϵ (de $\epsilon = 0,912$ para $\epsilon = 0,682$), superior à apresentada pela membrana IONSEP-HC-A, de cerca de 17 % (de 0,748 para 0,624).

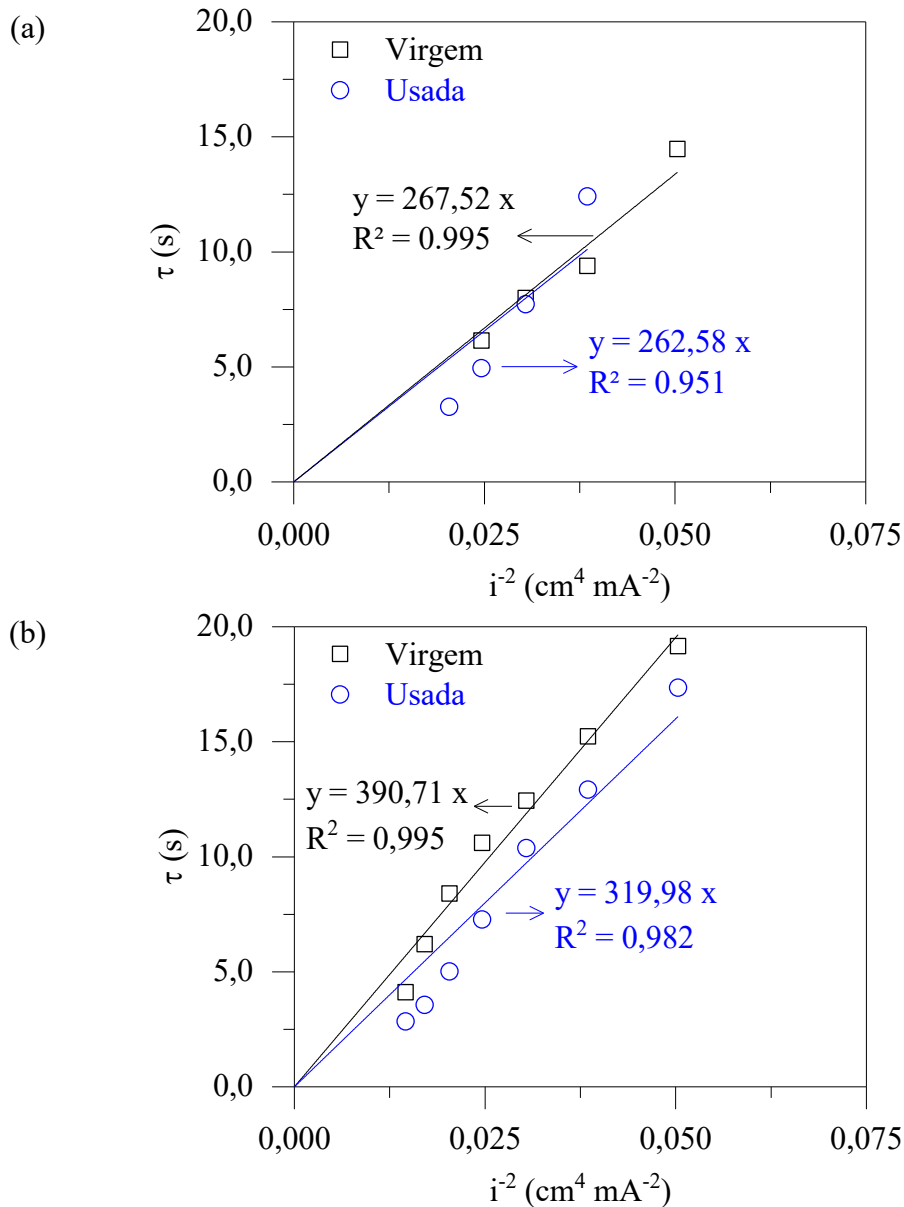


Figura 26. Valores dos tempos de transição da membrana virgem e usada em função do inverso da densidade de corrente ao quadrado. A linha preta representa a linearização dos pontos para a membrana virgem, enquanto a linha azul para a membrana usada.

De acordo com Wang et. al. [146], um menor grau de fração condutora na membrana resulta em menores valores de i_{lim} e maiores U_m . Essa relação é parcialmente atendida pela membrana AMHPP, porém completamente negligenciada pela membrana IONSEP-HC-A. Para tanto, a literatura indica que essa divergência pode estar associada a três principais fatores relacionados, principalmente, à superfície da membrana [117,148], sendo eles:

- (i) perda de permesseletividade. Neste caso, os co-íons são eletromigrados para a camada limite de difusão a partir do fenômeno de exaltação, podendo ocorrer a

sua difusão através da membrana. Considerando que esses íons não são excluídos pela membrana, a concentração de co-íons presente na camada limite de difusão se faz relevante para o retardo do início da polarização por concentração nessa região, aumentando a densidade de corrente limite [117];

- (ii) alteração no caráter hidrofóbico. De acordo com Andreeva et. al. [149], quanto maior o ângulo de contato menores são as forças de atração entre a solução e a membrana, facilitando o escoamento dos íons. Dessa forma, aumenta-se a densidade de corrente limite e menores valores de potencial são necessários para se atingir uma terceira região (de curvas corrente-potencial), beneficiando a transferência de massa pelos mecanismos de transporte característicos de $i > i_{lim}$.
- (iii) cavidades ou ondulações na superfície. Nesta situação, cavidades em escalas micrométricas ou ondulações na superfície da membrana podem facilitar e/ou intensificar vórtices eletroconvectivos. Esses vórtices auxiliam na renovação da solução escassa em íons na camada limite da membrana. Ainda, íons da solução externa podem ocupar essas cavidades e auxiliar na redução do platô das curvas de polarização.

Em relação ao primeiro fator, observou-se perda de permeseletividade para ambas as membranas. Esse fator foi também evidenciado em curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana IONSEP-HC-A, conforme já mencionado. Medidas de ângulo de contato (empregando o método da gota séssil) foram realizadas a fim de investigar o grau de hidrofobicidade das membranas, sendo essas imagens apresentadas na Figura 27. Como pode ser visto, ambas as membranas apresentaram um incremento na sua hidrofobicidade após os ensaios de eletrodialise. Essa alteração dos valores de ângulo de contato pode estar relacionada a alteração dos grupos condutores da membrana, com sua possível degradação e consequentemente remoção da superfície pelo fluxo da solução [117]. Dessa forma, aumenta-se a fração de um polímero relativamente hidrofóbico na superfície da membrana, elevando o grau de hidrofobicidade. Tal relação também pode ser empregada para explicar a diferença entre o ângulo de contato da membrana IONSEP-HC-A para com os valores reportados pela membrana AMHPP. Assim, considerando os valores de fração condutora da membrana, pode-se estimar que a membrana de origem chinesa possui maior área de polímero hidrofóbico e inerte em contato com a solução de trabalho em comparação com a membrana AMHPP. Essa suposição pode ser confirmada a partir de imagens da superfície da membrana, como a microscopia eletrônica de varredura.

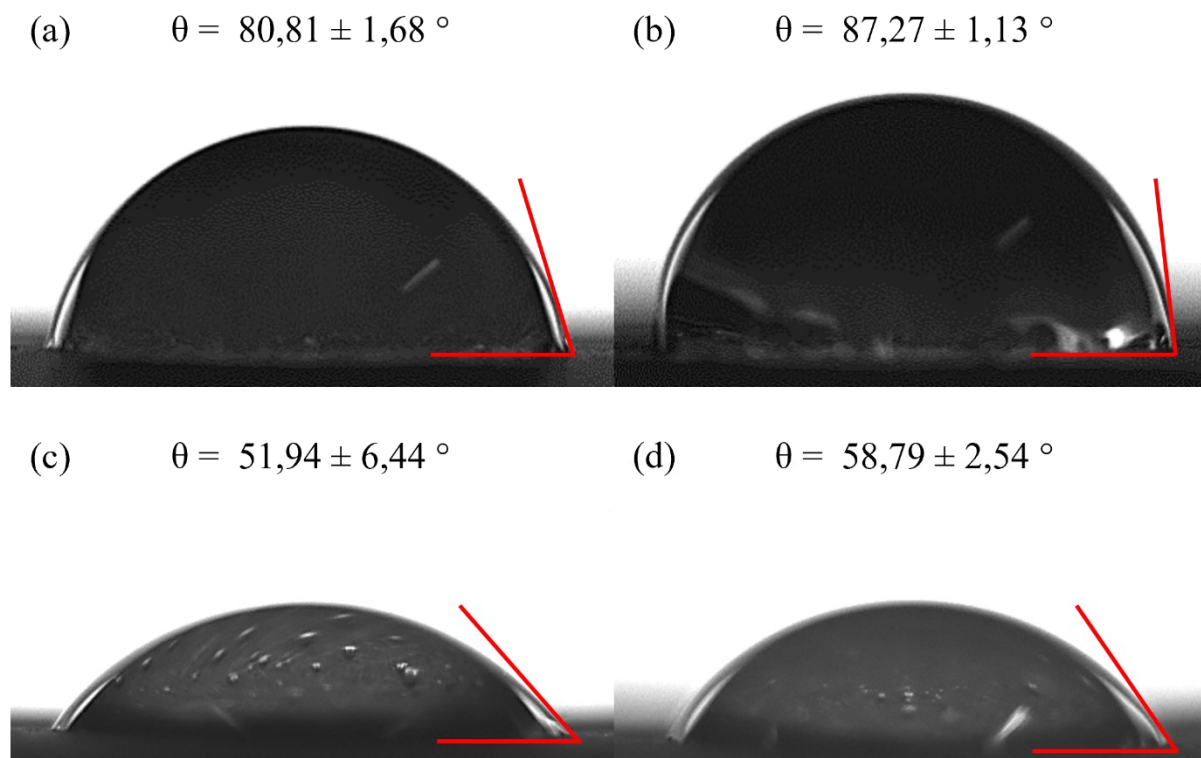


Figura 27. Ângulo de contato da membrana IONSEP-HC-A (a) virgem e (b), assim como para as amostras da membrana AMHPP (c) virgem e (d) usada.

Além de avaliar a distribuição das regiões condutoras, imagens de microscopia eletrônica de varredura podem detectar a formação de cavidades na superfície da membrana. Imagens das amostras virgens e usadas com 500 e 1000x de ampliação foram obtidas para as membranas IONSEP-HC-A (Figura 28) e AMHPP (Figura 29). Nessas imagens, pode-se observar a heterogeneidade das membranas, com a dispersão de áreas condutivas (grupos funcionais, pontos claros da imagem) em matriz polimérica não condutiva (área cinza). Em relação às imagens da amostra virgem da membrana IONSEP-HC-A (Figura 28(a) e (b)), é possível notar pequenas irregularidades próximas aos grupos funcionais inerentes do processo de fabricação. Entretanto, após a sua utilização nos ensaios de eletrodialise (Figura 28(c) e (d)), constata-se o surgimento de cavidades na superfície da membrana, bem como agravamento de irregularidades presentes na membrana virgem. Conforme literatura [113,121,140,150], esse comportamento pode ser relacionado à exposição da membrana à elevadas densidades de corrente e ao aumento da temperatura na interface membrana/solução – apesar da dificuldade em determinar a temperatura nessa interface, Chooi e Moon [111] afirmam que um incremento da temperatura é inerente ao processo de eletrodialise e intensificado quando um elevado campo

elétrico é imposto. Ainda, pode-se associar com a degradação da malha de nylon da membrana mencionada nas análises de FTIR, comprometendo a estruturação dos grupos funcionais e facilitando seu desprendimento. Essas cavidades, então, poderiam facilitar a restauração de mecanismos de transporte de massa na terceira região (como eletroconvecção) e contribuir para um encurtamento do platô em curvas de polarização

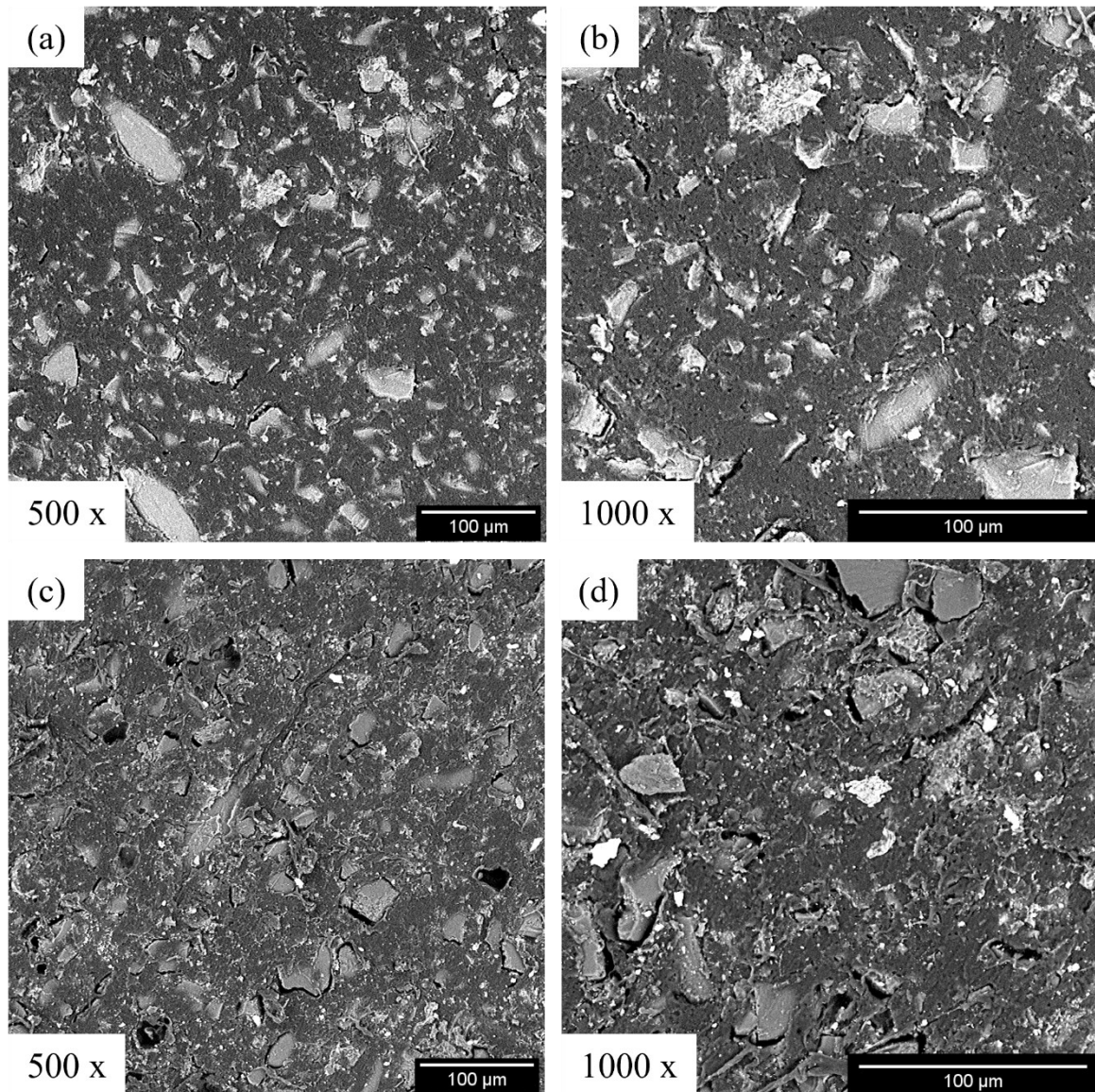


Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana HDX200 (a) inicial 500x, (b) inicial 1000x, (c) final 500x e (d) final 1000x

Pequenas cavidades são notadas na superfície da membrana AMHPP mesmo antes de ser empregada em ensaios de eletrodialise (Figura 29(a) e (b)). É possível observar que nas

imagens das amostras utilizadas (Figura 29(c) e (d)) esse padrão é mantido, não sendo detectada nenhuma alteração significativa, como aumento na distribuição e/ou tamanho dessas cavidades, que pudesse indicar dano à membrana. Ademais, quando comparadas as imagens de superfície das amostras virgens das membranas IONSEP-HC-A e AMHPP, pode-se notar que a segunda membrana dispõe de grupos funcionais com menor tamanho e maior quantidade. Com o auxílio do software ImageJ, pode-se inferir que os grupos funcionais da membrana IONSEP-HC-A possuem uma área média de $1,34 \text{ mm}^2$, ocupando cerca de 24,84 % da área superficial. Já para a membrana AMHPP, a área média dos grupos funcionais é de $0,79 \text{ mm}^2$, com aproximadamente 33,38% da superfície da membrana ocupada. Essa análise corrobora com os valores obtidos de fração condutora para ambas as membranas previamente ao seu uso, de $\varepsilon = 0,912$ para a membrana AMHPP e $\varepsilon = 0,748$ para a membrana IONSEP-HC-A. Respalda, também, o maior grau de hidrofobicidade reportado pela membrana de origem chinesa, tendo em vista um maior contato da solução de trabalho com o polímero inerte e hidrofóbico.

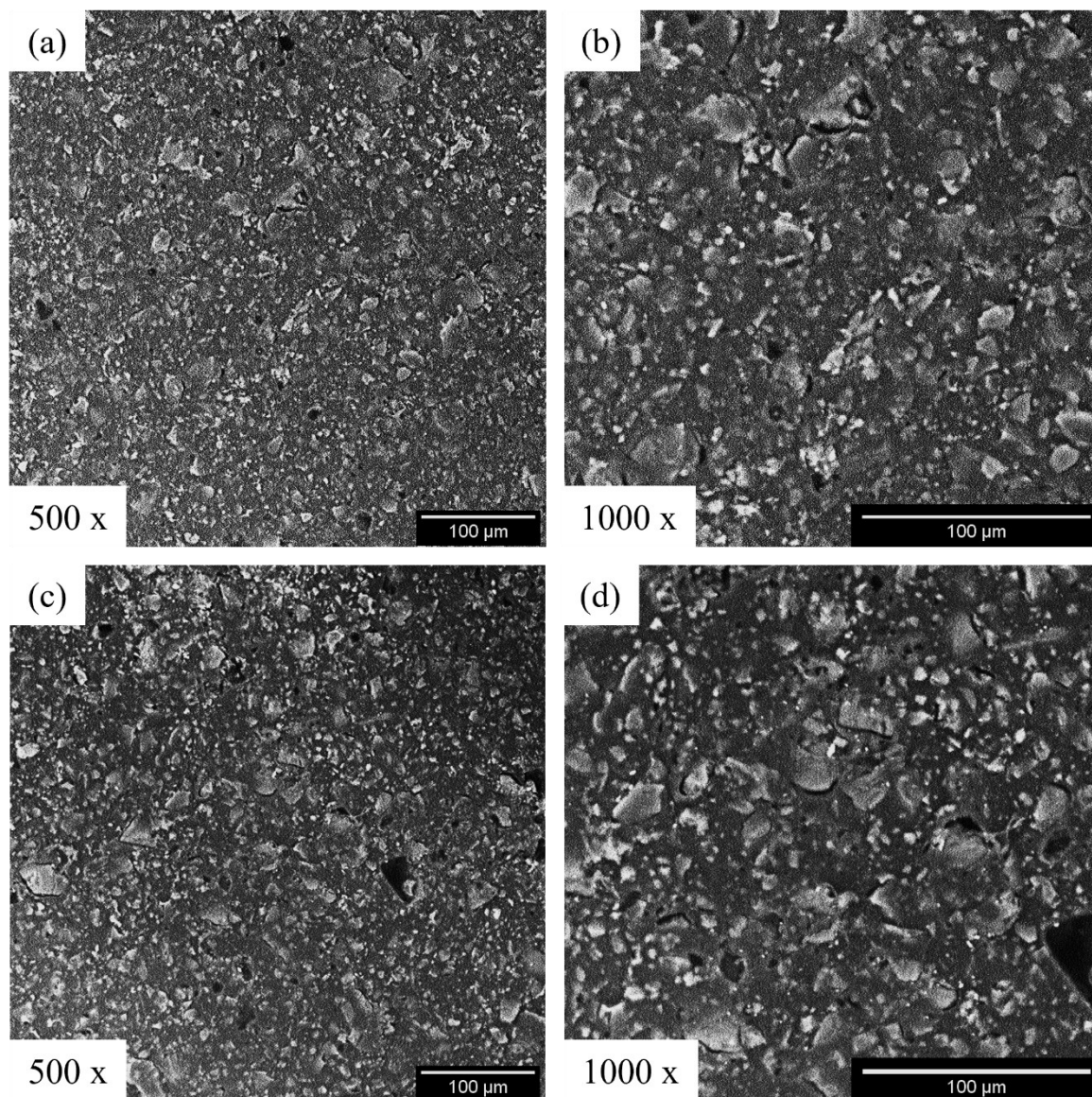


Figura 29. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana AMHPP (a) inicial 500x, (b) inicial 1000x, (c) final 500x e (d) final 1000x

Características da superfície da membrana também influenciam diretamente no transporte de massa quando um campo elétrico intenso é aplicado. De acordo com a literatura, uma maior fração de regiões condutoras na superfície da membrana pode induzir à formação de vórtices eletroconvectivos [68,107,144]. Os autores explicam que esses vórtices são preferencialmente formados próximos das regiões condutivas, tendo em vista o deslocamento das linhas de corrente e a formação de um “efeito funil”, conforme já mencionado e apresentado abaixo na Figura 30. Ainda, quando há um maior espaçamento entre os grupos funcionais, ocorre uma maior densidade de linhas de corrente em partes poliméricas inertes da membrana, o que facilita a indução de dissociação da água para estabelecer condutividade nessa região. No

que se refere à formação de cavidades, Pismenskaya et. al. [117] afirmam que esse fenômeno gera maiores ondulações na superfície da membrana, também alterando a direção das linhas de corrente para formação de vórtices. Dessa maneira, uma membrana com superfície ondulada necessita menores valores de potencial para ativar mecanismos de transferência de massa adicionais, explicando a diminuição do platô nas curvas de polarização para a membrana IONSEP-HC-A.

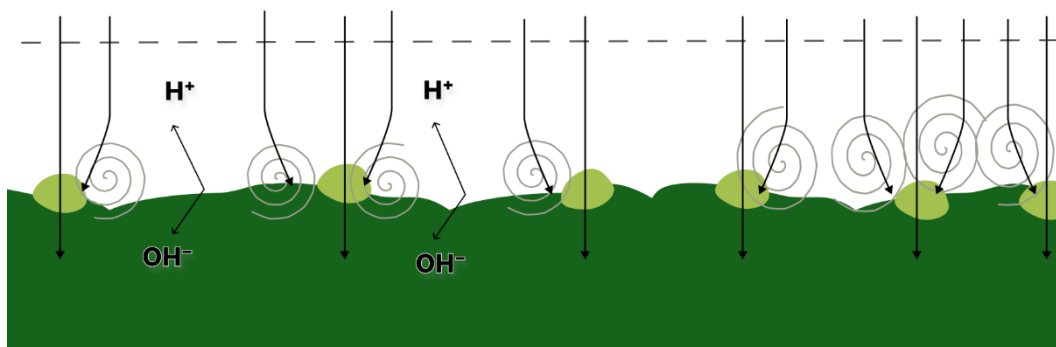


Figura 30. Representação esquemática de uma membrana aniônica e seus grupos funcionais.

Com base nos resultados de caracterização pode-se afirmar que a membrana AMHPP apresenta maior resistência às condições experimentais do que a membrana IONSEP-HC-A. Apesar de uma aparente redução de permeseletividade e de fração condutora, os resultados de FTIR e MEV não indicaram nenhuma alteração significativa em sua base estrutural (polímero inerte e malha de estruturação), diferente do observado para a membrana IONSEP-HC-A. Para essa membrana de origem chinesa, além da redução da permeseletividade e fração condutora, detectou-se mediante espectros de FTIR degradação da malha de nylon, bem como o surgimento de cavidades na superfície da membrana por imagens de MEV. Entretanto, diferenças entre os mecanismos de transferência de massa em condições de $i > i_{lim}$ apontam que a membrana AMHPP não permite a separação dos íons fosfato e sulfato, fato observado empregando a membrana IONSEP-HC-A. Essa distinção entre as membranas e seus mecanismos de transporte de massa são abordados com maior profundidade na seção seguinte.

5.3. Estudo do transporte de fosfatos

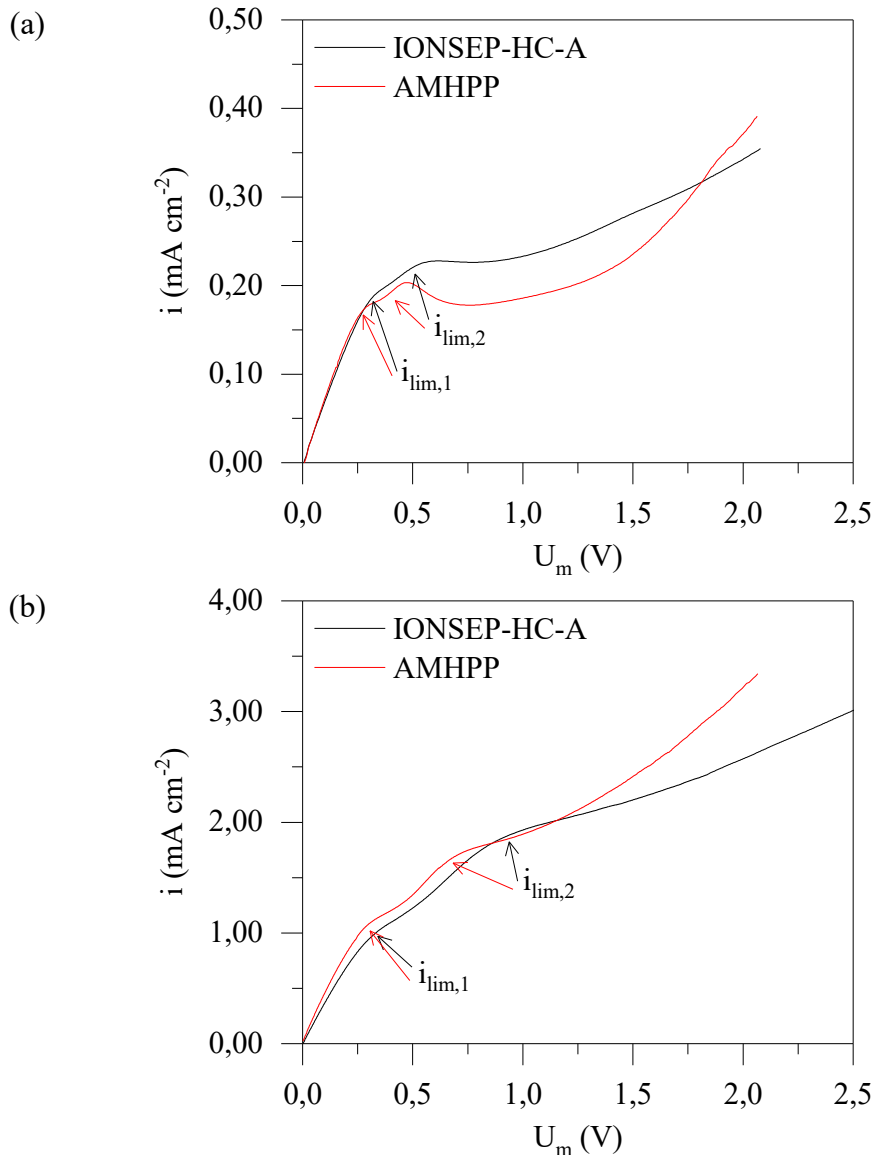
Tendo em vista que o fosfato é um eletrólito fraco, o seu transporte através de membranas íon-seletivas é acompanhado de reações químicas. Esse comportamento é seguido por inúmeros outros componentes valiosos e de interesse em sua recuperação, como proteínas, aminoácidos, ácidos carboxílicos e ácidos orgânicos [151]. Martí-Calatayud et. al. (2020) [130] avaliaram o transporte de soluções contendo ácido cítrico e oxálico através da membrana IONSEP-HC-A, apontando a espectroscopia de impedância eletroquímica com uma técnica fundamental para determinar os fenômenos que ocorrem na interface membrana/solução. Neste trabalho, os autores relacionaram o progresso das reações geradoras de H^+ e OH^- com o aparecimento de arcos de Gerischer valores intermediários de frequência. Com o aumento do potencial aplicado e, conseqüentemente, do estado polarizado do sistema, observou-se um aumento gradual da frequência característica desses arcos de Gerischer, indicando que reações homogêneas são intensificadas.

Pismenskaya et. al. (2020) [126] e Rybalkina et. al. (2022) [151] focaram seus estudos na interação entre íons citrato, tartarato e fosfato e membranas homogêneas. Assim como apresentado por Martí-Calatayud et. al. (2020) [130], os autores apontaram a relação entre arcos de Gerischer e reações homogêneas na camada limite de difusão da membrana. Os autores apontaram a presença de dois semi-círculos, distinguindo reações de dissociação de água e dissociação das espécies iônicas em solução. Ainda, uma terceira densidade de corrente limite ($i_{lim,3}$) foi reportada, e relacionada com o fato de que o citrato não apresenta limitação cinética para formação de uma espécie triplamente carregada. Com relação aos fosfatos, os autores avaliaram apenas a sua interação com membranas homogêneas e uma condição de concentração (0,02 M) e pH (pH \approx 4).

No presente trabalho, ensaios de curva de polarização, cronopotenciometria e espectroscopia de impedância eletroquímica foram conduzidos para soluções com diferentes concentrações de fosfato em pH aproximado a 7,2. Conforme já mencionado na metodologia do estudo, nesta condição de pH ambas as espécies $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} estão distribuídas igualmente na solução.

Conforme apresentado na seção 3.4.1, uma curva de polarização convencional possui três regiões bem definidas. Para eletrólitos fracos, como o fosfato, comumente são reportados dois estados limitantes (ou platôs), e conseqüentemente duas densidades de corrente limite ($i_{lim,1}$

e $i_{lim,2}$) podem ser obtidas [3,130,152]. As curvas de polarização obtidas para as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP são apresentadas na Figura 31. Como pode ser observado, as membranas reportaram comportamentos semelhantes quando em contato com soluções com diferentes concentrações de íons fosfato. Para ambas as membranas, duas densidades de corrente limite ($i_{lim,1}$ e $i_{lim,2}$) são notadas quando empregadas soluções de 0,001 M (Figura 31(a)) e 0,010 M (Figura 31(b)), e apenas uma densidade de corrente limite ($i_{lim,1}$) utilizando uma solução de 0,100 M de fosfato (Figura 31(c)). Em todas as condições experimentais, valores semelhantes de $i_{lim,1}$ foram notados para as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP, diferentemente do ocorrido para $i_{lim,2}$, cujos valores associados à membrana chinesa foram majoritariamente superiores.



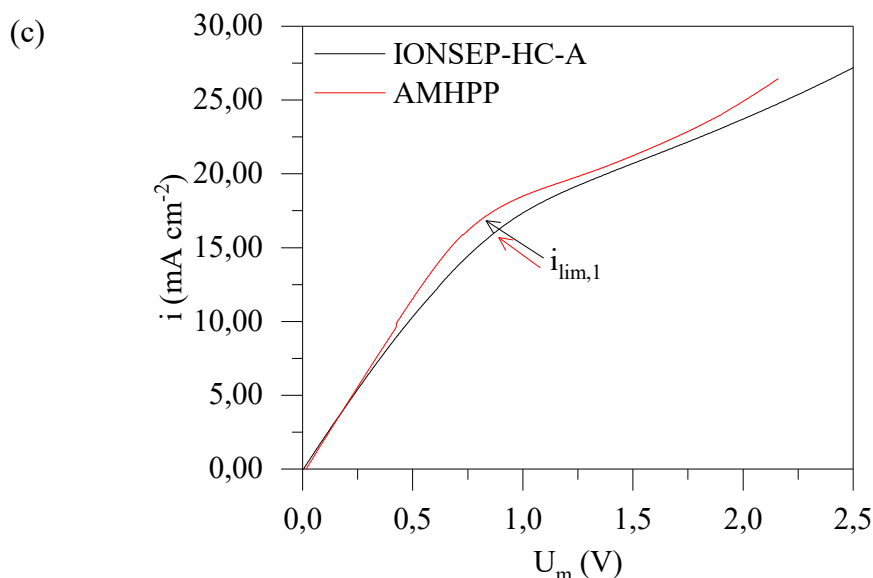


Figura 31. Curvas de polarização para as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP em contato com uma solução de (a) 0,001 M, (b) 0,010 M e (c) 0,100 M de fosfato em pH 7.2.

A presença de uma segunda densidade de corrente limite pode estar relacionada com as variações de composição iônica que ocorrem na interface membrana/solução, uma vez que o potencial da membrana aumenta ao longo do registro das curvas de polarização [126]. A primeira densidade de corrente limite é similar à reportada para eletrólitos fortes (como Cl^-), e é relacionada ao decréscimo da concentração dos principais transportes de carga na interface entre a membrana e a solução diluída (ou camada limite de difusão) [137]. No caso das condições experimentais estudadas, mesmo que as espécies H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} estejam presentes em proporções similares, pode-se sugerir que o H_2PO_4^- é preferencialmente transportado através da membrana, considerando que essa espécie apresenta um coeficiente de difusão ($0,959 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) mais elevado que a espécie divalente ($0,759 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [153] – apesar do principal mecanismo de transporte de eletrólitos fracos ser a sua dissociação ácida que ocorre até mesmo sem aplicação de corrente.

Após a $i_{\text{lim},1}$, um estado limitante é reportado em decorrência da escassez de transportadores de carga próximo à camada limite de difusão, representado por um platô nos valores de U_m . Esse platô é relativamente pequeno, e logo novos incrementos de densidade de corrente são notados até atingir um segundo valor de densidade de corrente limite. Esse incremento de corrente entre $i_{\text{lim},1}$ e $i_{\text{lim},2}$ é associado com reações de desprotonação das espécies de fosfato (Equação 8 à Equação 10) [126]. Essas reações podem ser causadas pela alcalinização da solução interna da membrana, cujo fenômeno ocorre devido ao princípio de

exclusão de co-íons (ou exclusão de Donnan) da matriz da membrana em elevados patamares de polarização [3]. Nessas condições de densidade de corrente, os íons de fosfato são parcialmente desprotonados quando permeiam a camada limite de difusão e a seção transversal da membrana, disponibilizando íons H^+ em seu caminho em direção ao ânodo. Esses íons H^+ atuam como transportadores adicionais de carga na região onde há escassez de íons, bem como podem provocar uma atração suplementar de fosfatos para a camada limite de difusão – sendo esse fenômeno conhecido como “efeito de exaltação de íons” [154,155]. Para o caso da solução com 0,100 M de fosfatos, a elevada concentração iônica na interface membrana/solução diluída pode enfraquecer o efeito de exclusão de Donnan [156], minimizando a taxa de desprotonação das espécies de fosfato e aproximando esse íon de um eletrólito forte.

Nas soluções com $\leq 0,010$ M de fosfatos, a ocorrência da $i_{lim,2}$ pode ser relacionada à quando todos os íons $H_2PO_4^{2-}$ na membrana são convertidos e os grupos funcionais da membrana se saturam de íons HPO_4^{2-} . Neste estágio, a fase móvel da membrana é principalmente íons divalentes de fosfato. De acordo com Rybalkina et. al. [83] e Pismenskaya et. al. [126], uma subsequente transformação em PO_4^{3-} apresenta uma taxa cinética de reação relativamente lenta, não sendo possível até que um valor determinado de potencial e pH interno da membrana é atingido. Consequentemente, a probabilidade do sistema que compreende a membrana em disponibilizar mais íons H^+ para a camada limite de difusão atinge um limite.

Considerando a limitação cinética do fosfato, incrementos de corrente só são possíveis a partir de um elevado valor de potencial. Devido a esse fato, nota-se um prolongamento do segundo platô após a $i_{lim,2}$, e um novo crescimento nos valores de corrente após atingir potenciais superiores a 0,80 V para a solução com 0,001 M de fosfatos e 1,50 V para 0,010 M. Simultaneamente, mecanismos de transporte de massa característicos de densidades de corrente acima da i_{lim} também são esperados. Esses mecanismos disponibilizam novos transportadores de carga (usualmente íons H^+ e OH^-) para a camada limite de difusão majoritariamente por eletroconvecção e dissociação da água [65].

A interpretação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica pode fornecer informações mais detalhadas sobre reações químicas ocorrendo nas interfaces entre a membrana e a solução. Conforme apresentado na seção 3.5, um sistema contendo membranas íon-seletivas usualmente apresenta ao menos dois semicírculos nos gráficos de Nyquist: (I) em altas frequências ($10^5 - 10^3$ Hz), associado com a capacitância geométrica e resistências ôhmicas da membrana, camadas limite de difusão, solução de trabalho e capilares de Luggin

[157] e; (II) arco de impedâncias Warburg, com diâmetro finito, associado ao transporte por mecanismos de difusão e caracterizado por uma inclinação inicial de 45° [158,159]. Um terceiro arco de impedância Gerischer pode ser observado quando reações químicas disponibilizam íons adicionais à interface membrana/solução [160]. Esse terceiro arco pode ainda ser dividido em dois semicírculos, associados à presença de dissociação de água (em maiores frequências) e demais reações mais lentas (em menores frequências).

Considerando que as curvas de polarização apresentaram regiões distintas, medidas de impedância foram realizadas para ao menos um ponto de potencial representativo de cada região. É importante salientar que a escala de ambos os eixos de impedância real (Z') e imaginária ($-Z''$) dos gráficos de Nyquist foram ajustadas, em cada uma das medidas, para uma melhor visualização dos fenômenos que possam ocorrer na interface membrana/solução.

Os gráficos obtidos na região de $i < i_{lim,2}$ para as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP em uma solução de 0,001 M de $H_xPO_4^{3-x}$ são apresentados na Figura 32. Pode-se observar a ausência do arco geométrico em valores elevados de frequência (> 1 kHz), bem como a interseção do eixo das abcissas em valores consideravelmente altos de Z' para todos os valores de potencial aplicados. Esse fato evidencia que a resistência ôhmica inicial do sistema experimental (capilares de Luggin, interfaces membrana/solução e solução de trabalho) é elevada, encadeada pelo caráter diluído da solução e uma baixa disponibilidade de íons na camada limite de difusão.

Outro fator pode ser um possível desalinhamento das linhas de corrente dentro da célula de 3 compartimentos. Bonanos et. al. [161] afirmam que a distorção das linhas equipotenciais entre o ânodo e o cátodo da célula de impedância pode acarretar em uma distorção no arco de impedância. No presente sistema, essa distorção pode ocorrer tanto por um possível desalinhamento entre os eletrodos (erro experimental), bem como pela distribuição dos grupos funcionais das membranas e a presença de áreas inertes, acumulando linhas de corrente nos caminhos condutivos da membrana.

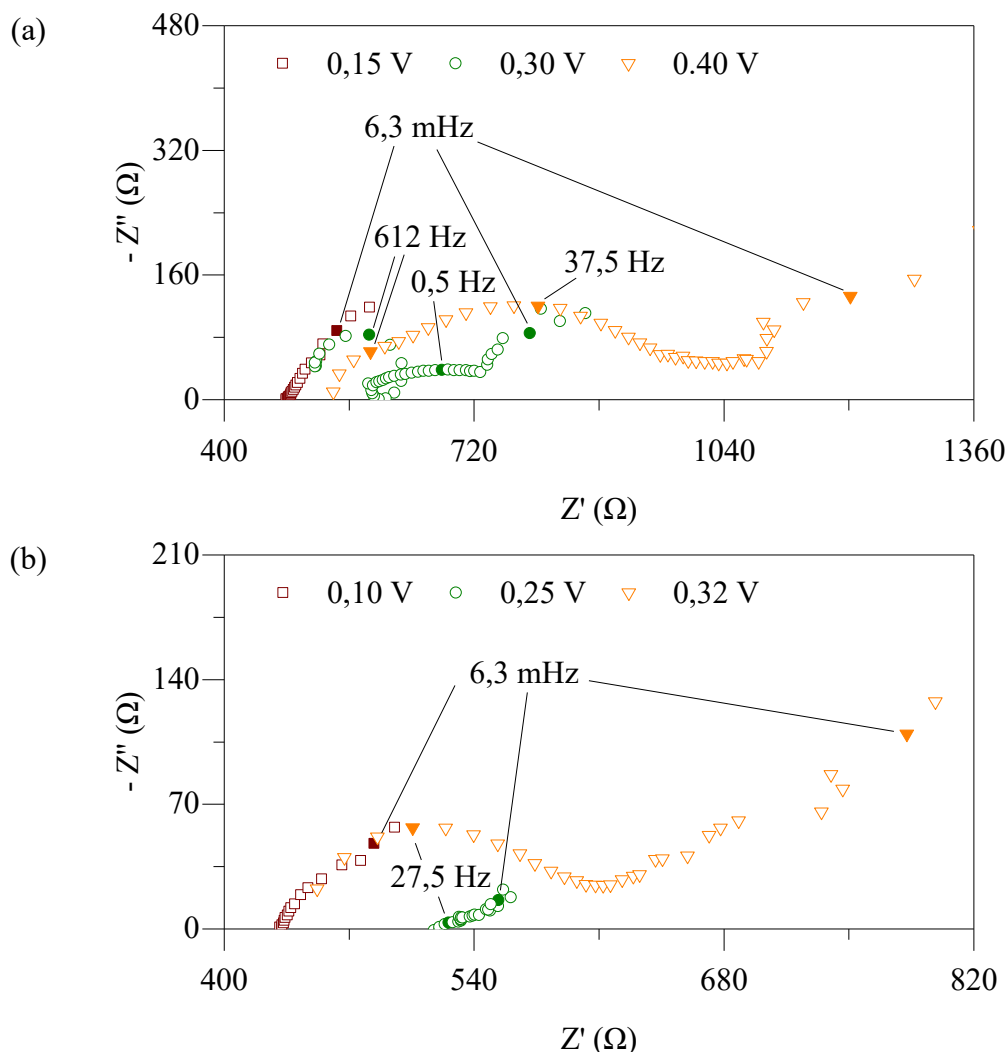


Figura 32. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,001 M de fosfatos em $i < i_{lim,2}$.

Um formato semelhante do gráfico de Nyquist foi reportado para ambas as membranas quando aplicado um potencial correspondente à primeira região da curva de polarização ($i < i_{lim,1}$), sendo 0,15 V para a membrana IONSEP-HC-A e 0,10 V para a AMHPP. Nele, os valores de impedância em baixas frequências apresentaram uma distribuição correspondente a um arco com dimensões “semi-infinitas” [162]. Para eletrodos porosos, esse comportamento é relacionado com a incapacidade dos transportadores de carga em penetrar completamente o material, dificultando a obtenção de uma resposta totalmente desenvolvida do sistema por toda a superfície investigada em baixos valores de frequência [163]. Entretanto, no caso de membranas íon-seletivas, um comportamento finito dos valores de impedância Warburg foi reportado em simulações numéricas conduzidas por Femmer et. al. [164] ao avaliarem diferentes espessuras de uma camada de modificação da superfície da membrana. Um arco de

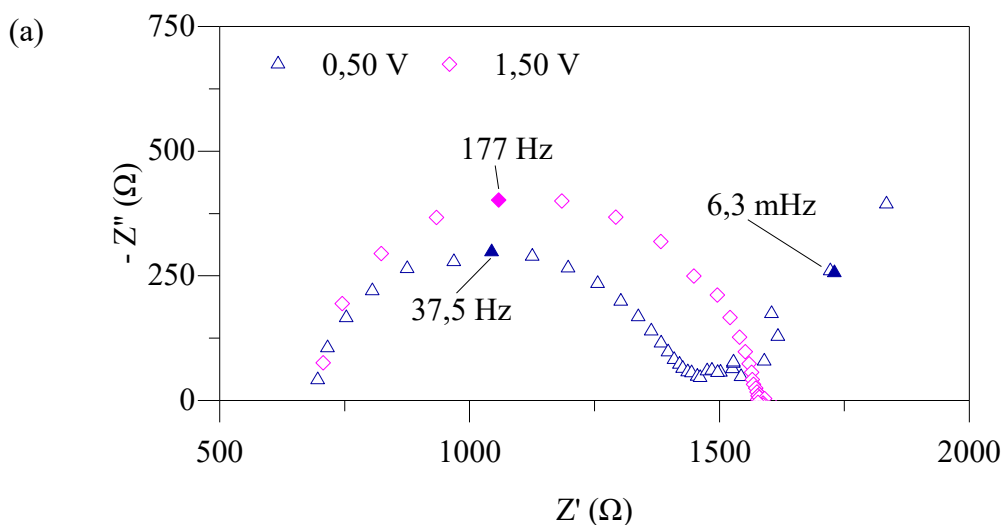
Warburg finito também foi obtido por Pismenskaya et al. [126] e Martí-Calatayud et al. [130], os quais estudaram o transporte de eletrólitos fracos em concentrações iônicas superiores a 0,02 M através de membranas aniônicas homogêneas e heterogêneas. Neste contexto, considerando o caráter diluído da solução empregada no presente estudo, pode-se sugerir que os gradientes de concentração ainda não estão completamente definidos ao longo da camada limite de difusão, impossibilitando a determinação da sua espessura.

Com a imposição de um campo elétrico relativo à $i_{lim,1}$ (0,30 V para IONSEP-H-CA e 0,25 V para AMHPP), a resistência ôhmica do sistema é aumentada. Pode-se considerar como uma resposta esperada, tendo em vista o decréscimo da concentração iônica para valores próximos a 0 na interface membrana/solução diluída, ou seja, o fenômeno de polarização por concentração. Para ambas as membranas, foi notada a presença de semicírculos de Gerischer, indicando a ocorrência de reações químicas próximas a superfície da membrana [160]. Na membrana AMHPP, percebe-se a formação de um arco com uma frequência característica de 27,5 Hz. Para a membrana IONSEP-HC-A, pode-se observar uma subdivisão de valores de impedância de Gerischer em frequências intermediárias. O primeiro arco, com uma frequência característica de aproximadamente 612 Hz é associado com reações de dissociação de água mediante participação dos grupos funcionais da membrana, semelhante ao reportado por Pismenskaya et al. [126]. Em frequências mais baixas, o segundo semicírculo pode ser relacionado com reações químicas mais lentas, como a protólise das espécies de fosfato ocorrendo principalmente na membrana [130].

Ainda para a membrana IONSEP-HC-A, constatou-se a presença de um “*looping*” entre os dois sub-arcs de Gerischer. Um comportamento semelhante foi reportado por Rybalkina et al. [131] em uma densidade de corrente equivalente à 60 % da i_{lim} para uma solução contendo amônia, porém nenhuma informação foi dada pelos autores. A presença de elementos em frequências intermediárias em gráficos de Nyquist é reportada em estudos de corrosão [165], células solares [166,167] e baterias de lítio [168], e são frequentemente associados com instabilidades na superfície do material. Desta forma, o *looping* observado na Figura 32(a) pode ser compatível com a formação de transportadores de carga adicionais na camada limite de difusão a partir de reações químicas, principalmente a dissociação da água. Essas reações provavelmente envolvem uma transformação parcial dos grupos funcionais da membrana [111], conforme observado nos resultados de FTIR da sessão anterior.

Ainda na Figura 32, os valores de 0,40 V para a membrana IONSEP-HC-A e 0,32 V para a AMHPP correspondem à região entre a $i_{lim,1}$ e a $i_{lim,2}$. Nessa condição de campo elétrico, verifica-se um aumento expressivo dos valores de Z' e $-Z''$, provavelmente ligado ao aumento da polarização por concentração no sistema. Além desse perfil, não foi notada nenhuma alteração para a membrana AMHPP. Já para a membrana IONSEP-HC-A, detectou-se um incremento no valor da frequência característica do sub-arco relacionado às reações de desprotonação do fosfato, indicando a aceleração dessas reações na camada limite de difusão com o aumento do potencial. Ainda, constatou-se a ausência do looping apresentado entre os dois sub-arcos de Gerischer, adicionalmente ao mesmo valor de frequência característica associada à taxa de dissociação de água.

Em campos elétricos compreendendo a região $i \geq i_{lim,2}$ (Figura 33), maiores valores de impedâncias são reportados. Quando imposto um valor de potencial relativo à segunda densidade de corrente limite (0,50 V), os dois sub-arcos de Gerischer notados para a membrana IONSEP-HC-A foram mesclados em apenas um arco, com frequência característica aproximada de 37,5 Hz. Já para a membrana AMHPP, em um potencial aplicado de 0,40 V, a manutenção do valor da frequência característica em valores próximos a 27,5 Hz indica que as reações químicas permanecem em uma taxa constante, apesar de valores de impedância mais elevados. Mesmo com a distorção dos gradientes de concentração na camada limite de difusão associada com a geração de transportadores adicionais de carga, as contribuições difusivas ainda são significativas no sistema, conforme indicado pelas impedâncias de Warburg em baixas frequências.



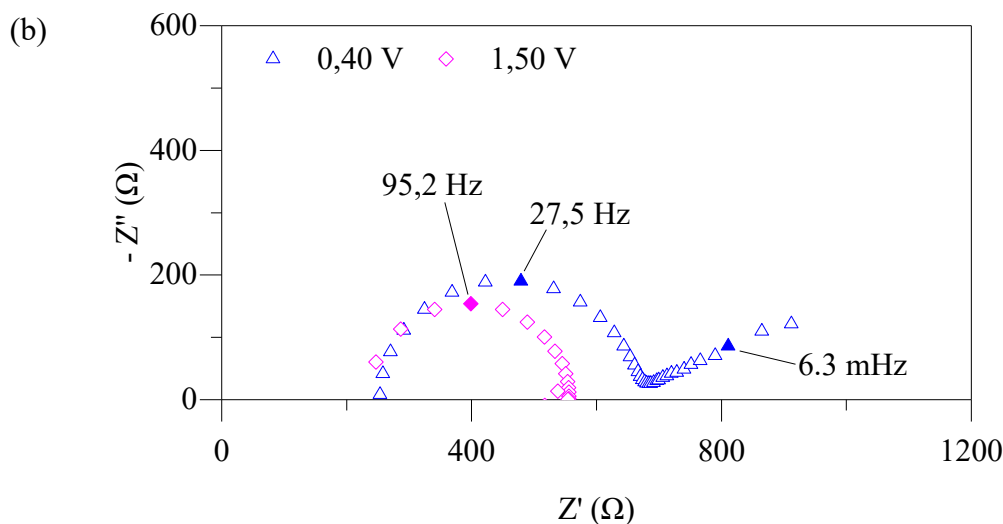


Figura 33. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,001 M de fosfatos em $i \geq i_{lim,2}$.

Ao aplicar um intenso campo elétrico, acima da $i_{lim,2}$ (1,50 V) o arco de Gerischer se torna a principal contribuição resistiva do sistema, englobando outros semicírculos [126]. Para a membrana IONSEP-HC-A, a magnitude desse arco é consideravelmente expandida. Ainda, nota-se o incremento no valor de frequência característica (de 37,5 Hz para 177 Hz), indicando um aumento nas taxas de reações químicas que provêm íons H^+ e OH^- na interface membrana/solução. De acordo com Martí-Calatayud et al. [130], esse fenômeno faz com que as limitações difusivas sejam superadas na camada limite de difusão, porém a eficiência de corrente do sistema é comprometida – em especial na presença de dissociação de água [169]. No caso da membrana AMHPP, a frequência característica também aumentou (de 27,5 para 95,2 Hz), entretanto, pode-se observar uma redução no diâmetro do semicírculo de Gerischer. Esse fator pode ser associado com o aumento da condutividade da membrana, conforme reportado por Sarapulova et al. [170] para membranas homogêneas em contato com soluções contendo eletrólitos fracos com concentrações menores que 0,05 M. Ainda, a resistência total do sistema incluindo membrana, solução e camada limite de difusão pode ser condicionada por outros mecanismos de transporte de massa característicos de regiões acima da densidade de corrente limite, como a formação de vórtices eletroconvectivos [171].

Medidas de impedância em soluções com uma concentração de fosfato de 0,010 M e 0,100 M também foram realizadas, e estão apresentadas na Figura 34 e na Figura 35. Como esperado, o aumento na concentração iônica da solução causou, majoritariamente, uma redução da resistência ôhmica e geométrica do sistema. Fenômenos semelhantes aos observados para a

solução mais diluída também foram reportados nos espectros da solução com 0,010 M de fosfatos. Ainda, ao aumentar a concentração para 0,100 M, não foi detectada a presença de arcos de Gerischer em valores intermediários de frequência, sugerindo a atenuação de reações geradoras de íons H^+ e OH^- nessas condições experimentais.

Alterações significativas são observadas no domínio das baixas frequências. Empregando a solução com 0,010 M, a distribuição dos valores de impedância de Warburg para a membrana IONSEP-HC-A se voltou para a formação de um semicírculo completo, com os valores de impedância imaginária tendendo ao eixo da impedância real. Com o aumento da concentração para 0,100 M, os valores de $-Z''$ tocam novamente o zero, encerrando o fechamento do arco. Considerando a ausência de eventos em frequências intermediárias, pode-se sugerir que o aumento da concentração de fosfatos atenuou a geração de transportadores adicionais de carga a partir de reações químicas, permitindo a consolidação dos gradientes de concentração e, conseqüentemente, da espessura da camada limite de difusão.

Com relação à membrana AMHPP, uma distribuição semi-infinita dos valores de impedância Warburg ainda são observados na solução com 0,010 M. Esse comportamento pode ser claramente observado quando aplicado um valor de potencial correspondente à $i_{lim,2}$ do sistema (0,70 V). Apesar de ser observada uma alteração de tendência ao aumentar a concentração de fosfatos para 0,100 M, a formação completa da espessura da camada limite de difusão permanece comprometida (passível de ser determinada apenas em $Hz \rightarrow 0$ ou mediante ajuste matemático). Uma vez que não são reportados semicírculos de Gerischer, pode-se sugerir a ação de mecanismos de transporte que não envolvem reações químicas, como a eletroconvecção. De acordo com Nikonenko et. al. [169], a mistura da solução próxima a interface da membrana a partir de vórtices eletricamente induzidos leva à formação de perfis de concentração atenuados na camada limite de difusão, compatível com o observado.

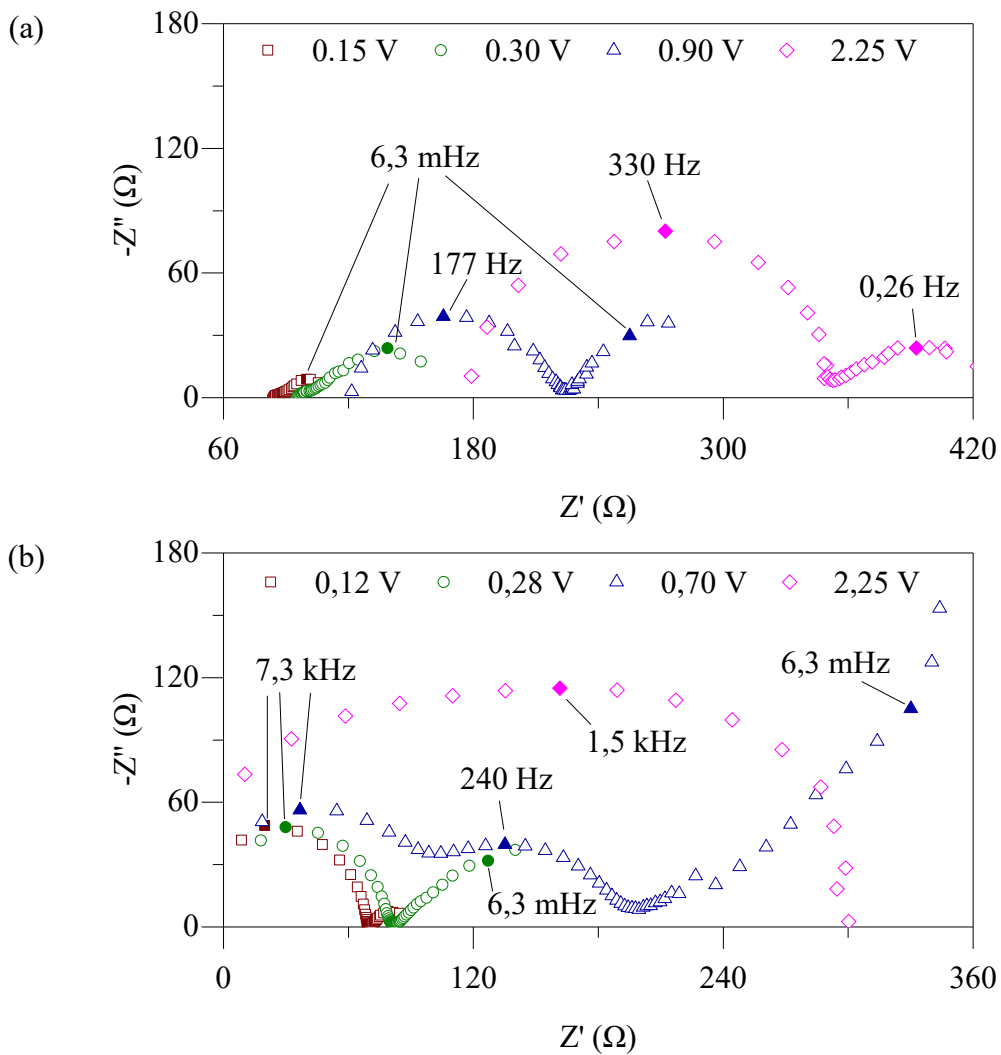
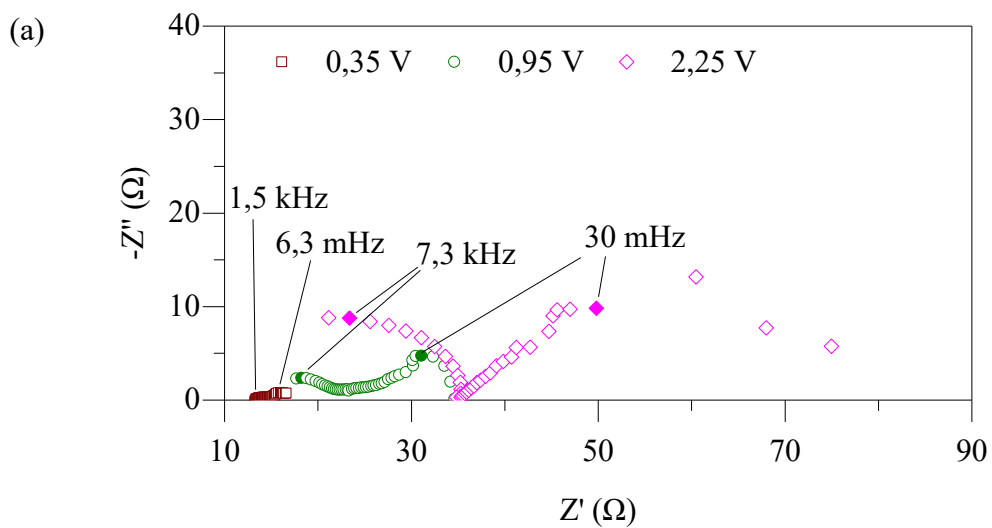


Figura 34. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,010 M de fosfatos.



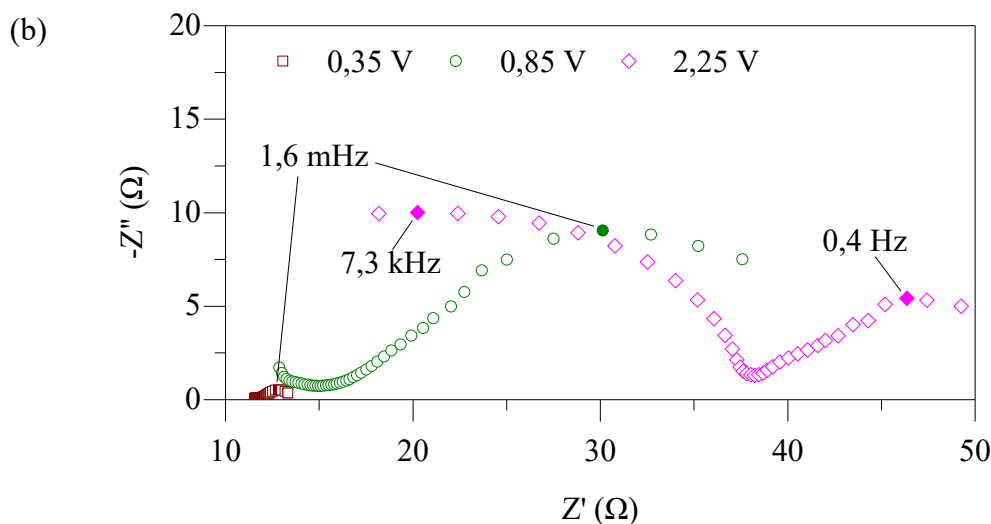


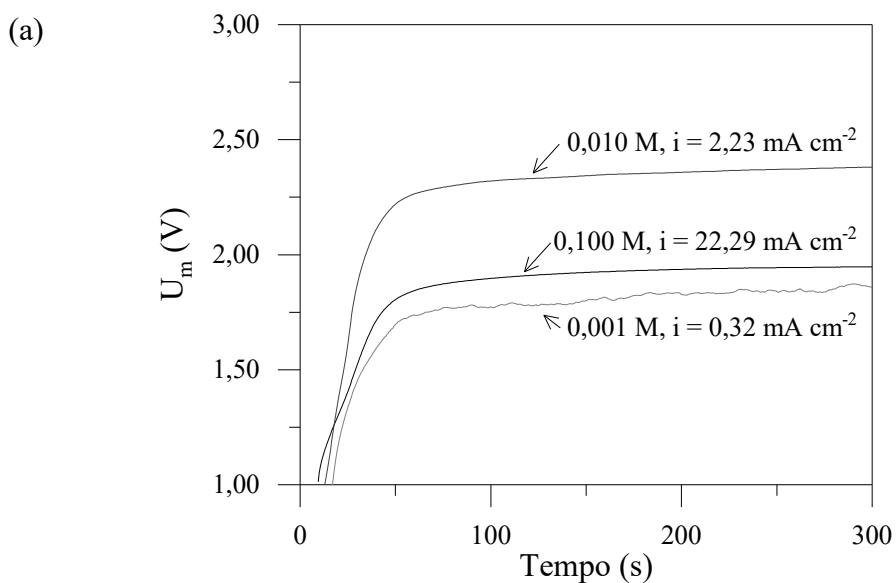
Figura 35. Gráficos de Nyquist para as membranas (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP em contato com uma solução de 0,100 M de fosfatos

A análise de curvas cronopotenciométricas pode fornecer informações adicionais acerca de mecanismos de transporte em $i > i_{lim}$. Conforme já apresentado na seção 3.4.3, o formato assumido pelos valores de potencial da membrana (U_m) sob intenso campo elétrico é determinante para estimar o mecanismo de transferência de massa predominante, sendo a eletroconvecção e a dissociação de água os mais relevantes. De acordo com Nikonenko et. al. [65] e Barros et. al. [147] e já mencionado ao longo do presente estudo, membranas heterogêneas tendem a facilitar a formação de vórtices em sua superfície (eletroconvecção), uma vez que as linhas de corrente desviam das regiões não-condutivas da membrana e se afunilam nas regiões condutivas. Ainda, é apontado em literatura que a eletroconvecção é usualmente o mecanismo de transferência de matéria dominante em soluções diluídas (citam-se concentrações menores que 0,02 M) [65,147].

As curvas cronopotenciométricas obtidas em diferentes condições experimentais para ambas as membranas podem ser observadas na Figura 36. Destaca-se que é apresentada somente a seção correspondente aos valores de U_m reportados em intensos regimes de potencial elétrico. Para a membrana IONSEP-HC-A, é possível notar na Figura 36(a) a ocorrência de oscilações nos valores de U_m quando empregada a solução mais diluída, comportamento característico da presença de vórtices eletroconvectivos. Entretanto, o perfil dos valores de U_m é alterado com o aumento da concentração de fosfato na solução, com os valores de U_m apresentando um comportamento mais estável. De acordo com Nikonenko et. al. [169], um efeito que possibilita a atenuação de transporte de massa por eletroconvecção é a dissociação

da água, tendo em vista a geração de íons H^+ e OH^- que impedem a formação de vórtices. É importante lembrar que a ocorrência dessas reações é apontada na Figura 34(a), a partir da presença de semicírculos de Gerischer em valores intermediários de frequência.

Com relação à membrana AMHPP, pouca ou nenhuma alteração é gerada com o incremento de concentração. Como pode ser notado na Figura 36(b), em todas as condições experimentais foram detectadas oscilações nos valores de U_m , relativos à predominância da eletroconvecção como mecanismo de transporte de massa. Neste caso, apesar dos espectros de impedância sugerirem a presença de reações químicas, a formação de vórtices próximo à membrana AMHPP não é dificultada, explicando o alongamento dos perfis de concentração e a dificuldade em se estabelecer a espessura da camada limite de difusão [169]. Ademais, esse comportamento permitiria a continuidade do transporte de fosfatos, reportado para essa membrana.



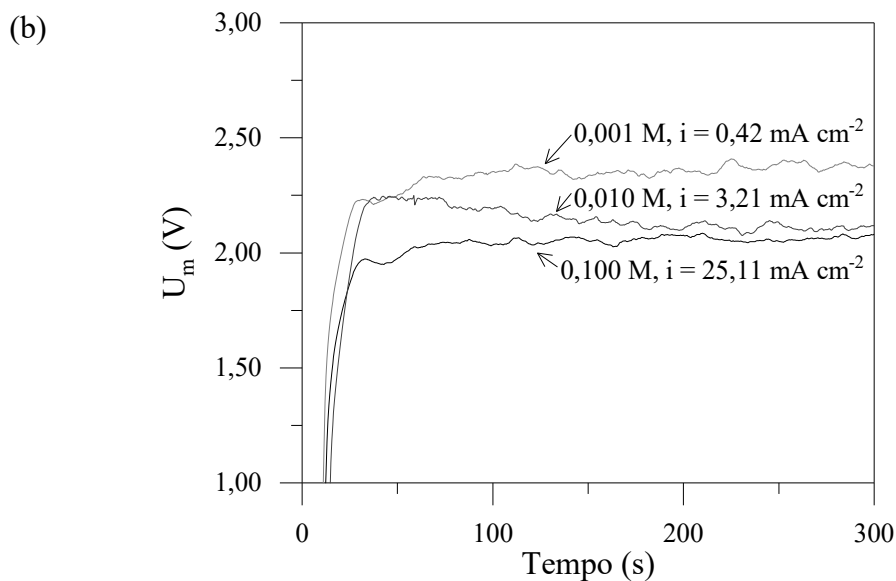


Figura 36. Curvas cronopotenciométricas obtidas para a membrana (a) IONSEP-HC-A e (b) AMHPP.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que as membranas IONSEP-HC-A e AMHPP adotam diferentes mecanismos de transporte de massa em $i > i_{lim}$. Na primeira, predomina a retomada do transporte de espécies iônicas mediante reações de geração de H^+ e OH^- por dissociação de água, bem como protólise de espécies de fosfato catalisadas pela presença de aminas terciárias como grupos funcionais na membrana. Para a membrana AMHPP, apesar de espectros de impedância também indicarem reações químicas na interface membrana/solução, a eletroconvecção é favorecida na superfície da membrana. Diferentemente da dissociação da água, a eletroconvecção pode beneficiar o transporte dos íons presentes na solução de trabalho [147]. Dessa forma, a membrana AMHPP não propicia a separação entre íons fosfato e sulfato, observada para a membrana IONSEP-HC-A.

6. CONCLUSÕES

As membranas IONSEP-HC-A e AMHPP apresentaram resultados distintos, apesar de possuírem características estruturais semelhantes. Assim como em estudos anteriores, a membrana IONSEP-HC-A permitiu separar os íons fosfato de ânions coexistentes, como o sulfato, quando empregado um sistema de eletrodialise com 5 compartimentos e aplicado um intenso potencial elétrico. Mediante as mesmas condições experimentais, o transporte de fosfatos através da membrana AMHPP não é dificultado, e extrações percentuais superiores a 80 % são obtidas para os íons fosfato e sulfato.

Diferenças no comportamento dos valores de pH entre as membranas são reportadas. Para a membrana IONSEP-HC-A, variações expressivas no pH das soluções dos compartimentos diluído e concentrado são reportadas na primeira hora de ensaio, enquanto para a membrana AMHPP o pH permanece estável até 1,5 h. Esse comportamento pode ser associado com a protólise das espécies de fosfato na membrana e suas interfaces, potencializado pelo efeito de exclusão de Donnan. A presença de arcos de Gerischer em espectros de impedância confirmam a presença dessas reações de geração de íons H^+ e OH^- na camada limite de difusão para ambas as membranas. Para a membrana IONSEP-HC-A, detectou-se a divisão dos valores intermediários de frequência em dois semicírculos, indicando a presença de reações químicas adicionais, como a dissociação de água.

Essa informação é corroborada pelo perfil de distribuição dos valores de potencial da membrana em curvas cronopotenciométricas. Apesar da literatura apontar que membranas heterogêneas favorecem a eletroconvecção como mecanismo dominante de transferência de massa, esse fenômeno é atenuado na membrana IONSEP-HC-A com o aumento da concentração da solução, indicando que o transporte adicional de corrente em $i > i_{lim}$ ocorre pelos íons H^+ e OH^- gerados por reações de protólise de fosfatos e dissociação de água. Ademais, esse processo ajuda a explicar o impedimento do transporte de fosfatos por sua transformação em H_3PO_4 na superfície da membrana, PO_4^{3-} em seu interior, bem como pela preferência de transporte de íons OH^- através da seção transversal da membrana aniônica. No caso da membrana AMHPP, há a formação de vórtices eletroconvectivos em todas as condições de concentração da solução. Esses vórtices ajudam a renovar a solução escassa em íons próxima à superfície da membrana, beneficiando o transporte iônico.

Entretanto, apesar de permitir a separação de fosfatos de ânions coexistentes, experimentos de caracterização indicaram a degradação da membrana IONSEP-HC-A. Por meio de espectros de FTIR, observou-se que a aplicação de intensos campos elétricos ocasionou a transformação parcial dos grupos funcionais de ambas as membranas. Porém, picos relacionados com a malha estrutural da membrana IONSEP-HC-A apresentaram alterações, indicando também a degradação do nylon de reforço estrutural. Além disso, imagens de microscopia eletrônica de varredura apontaram a presença de cavidades na superfície da membrana IONSEP-HC-A após a sua utilização em experimentos de eletrodialise, fato não observado para a membrana AMHPP. Adicionalmente, observou-se que a superfície da membrana AMHPP possui maior área condutora, facilitando a formação de vórtices electroconvectivos. Já a distribuição dos grupos funcionais na membrana IONSEP-HC-A, maiores e mais espaçados, facilita a dissociação de água, em consonância com os resultados de impedância e cronopotenciometria.

7. REFERÊNCIAS

- [1] European Commission, The European Critical Raw Materials review, Brussels, 2014.
- [2] S. Al-Amshawee, M.Y.B.M. Yunus, A.A.M. Azoddein, D.G. Hassell, I.H. Dakhil, H.A. Hasan, Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review, *Chemical Engineering Journal*. 380 (2020) 122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>.
- [3] E.H. Rotta, C.S. Bitencourt, L. Marder, A.M. Bernardes, Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. 573 (2019) 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.020>.
- [4] P. Cornel, C. Schaum, Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs, *Water Science & Technology*. 59 (2009) 1069. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.045>.
- [5] J.J. Elser, M.E.S. Bracken, E.E. Cleland, D.S. Gruner, W.S. Harpole, H. Hillebrand, J.T. Ngai, E.W. Seabloom, J.B. Shurin, J.E. Smith, Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems, *Ecology Letters*. 10 (2007) 1135–1142. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x>.
- [6] D.L. Childers, J. Corman, M. Edwards, J.J. Elser, Sustainability Challenges of Phosphorus and Food: Solutions from Closing the Human Phosphorus Cycle, *BioScience*. 61 (2011) 117–124. <https://doi.org/10.1525/bio.2011.61.2.6>.
- [7] D.E. Canfield, E. Kristensen, B. Thamdrup, The phosphorus cycle, *Advances in Marine Biology*. 48 (2005) 419–440.
- [8] B. Ebbens, L.M. Ottosen, P.E. Jensen, Electrodialytic treatment of municipal wastewater and sludge for the removal of heavy metals and recovery of phosphorus, *Electrochimica Acta*. 181 (2015) 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.097>.
- [9] D.L. Nelson, M.M. Cox, A.L. Lehninger, C. Termignoni, *Princípios de bioquímica de Lehninger*, 2014.
- [10] E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, Y. Zhang, L. Pinoy, B. Van der Bruggen, W. Verstraete, K. Rabaey, B. Meesschaert, Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45 (2014) 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>.
- [11] Y. Ye, H.H. Ngo, W. Guo, Y. Liu, J. Li, Y. Liu, X. Zhang, H. Jia, Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater, *Science of The Total Environment*. 576 (2017) 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.078>.
- [12] R.E. Aduan, M. de F. Vilela, F.B. dos R. Júnior, Os Grandes Ciclos Biogeoquímicos do Planeta., (2004). <http://www.cpac.embrapa.br/download/339/t> (accessed November 27, 2017).
- [13] K.C. Ruttenberg, Phosphorus Cycle, in: *Encyclopedia of Ocean Sciences*, Elsevier, 2019: pp. 447–460. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10807-3>.
- [14] C.M. Mehta, W.O. Khunjar, V. Nguyen, S. Tait, D.J. Batstone, Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45 (2015) 385–427. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866621>.

- [15] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Reston, VA, 2020.
- [16] E.H. Rotta, Eletrodiálise aplicada na recuperação de fósforo a partir de solução com baixo teor de fosfato, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [17] R.W. Scholz, A.E. Ulrich, M. Eilittä, A. Roy, Sustainable use of phosphorus: A finite resource, *Science of The Total Environment*. 461–462 (2013) 799–803. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.043>.
- [18] U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Virgínia, 2017. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>.
- [19] B.K. Mayer, L.A. Baker, T.H. Boyer, P. Drechsel, M. Gifford, M.A. Hanjra, P. Parameswaran, J. Stoltzfus, P. Westerhoff, B.E. Rittmann, Total Value of Phosphorus Recovery, *Environmental Science & Technology*. 50 (2016) 6606–6620. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01239>.
- [20] D.A. Vaccari, Phosphorus: A Looming Crisis, *Sci Am*. 300 (2009) 54–59. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican0609-54>.
- [21] D. Cordell, S. White, Peak Phosphorus: Clarifying the Key Issues of a Vigorous Debate about Long-Term Phosphorus Security, *Sustainability*. 3 (2011) 2027–2049. <https://doi.org/10.3390/su3102027>.
- [22] B. Lécuyer, What risk for the European Union?, (2014).
- [23] O.F. Schoumans, F. Bouraoui, C. Kabbe, O. Oenema, K.C. van Dijk, Phosphorus management in Europe in a changing world, *AMBIO*. 44 (2015) 180–192. <https://doi.org/10.1007/s13280-014-0613-9>.
- [24] Brasil, RESOLUÇÃO N° 2, DE 18 DE JUNHO DE 2021, 2021. <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-2-de-18-de-junho-de-2021-327352416>.
- [25] V.H. Smith, G.D. Tilman, J.C. Nekola, Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems, *Environmental Pollution*. 100 (1999) 179–196.
- [26] J. Zhang, L. Tang, W. Tang, Y. Zhong, K. Luo, M. Duan, W. Xing, J. Liang, Removal and recovery of phosphorus from low-strength wastewaters by flow-electrode capacitive deionization, *Separation and Purification Technology*. 237 (2020) 116322. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116322>.
- [27] S.B. Mota, M. Von Sperling, Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção, 1st ed., ABES, Rio de Janeiro, 2009.
- [28] E.D. Roy, Phosphorus recovery and recycling with ecological engineering: A review, *Ecological Engineering*. 98 (2017) 213–227. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.076>.
- [29] Y. Liu, G. Villalba, R.U. Ayres, H. Schroder, Global Phosphorus Flows and Environmental Impacts from a Consumption Perspective, *Journal of Industrial Ecology*. 12 (2008) 229–247. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00025.x>.
- [30] S. Hukari, L. Hermann, A. Nättorp, From wastewater to fertilisers — Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling, *Science of The Total Environment*. 542 (2016) 1127–1135. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.064>.

- [31] P.M. Melia, A.B. Cundy, S.P. Sohi, P.S. Hooda, R. Busquets, Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater, *Chemosphere*. 186 (2017) 381–395. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.089>.
- [32] K. Ashley, D. Cordell, D. Mavinic, A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse, *Chemosphere*. 84 (2011) 737–746. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.001>.
- [33] Y. Wu, J. Luo, Q. Zhang, M. Aleem, F. Fang, Z. Xue, J. Cao, Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review, *Chemosphere*. 226 (2019) 246–258. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.138>.
- [34] BRASIL, Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> (accessed December 10, 2017).
- [35] BRASIL, Resolução CONAMA n° 410, de 04 de maio de 2009. Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, e no Art. 3o da Resolução n° 397, de 3 de abril de 2008, 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=603> (accessed December 10, 2017).
- [36] BRASIL, Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2011. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> (accessed July 3, 2017).
- [37] Z. Bradford-Hartke, J. Lane, P. Lant, G. Leslie, Environmental Benefits and Burdens of Phosphorus Recovery from Municipal Wastewater, *Environmental Science & Technology*. 49 (2015) 8611–8622. <https://doi.org/10.1021/es505102v>.
- [38] Z. Yuan, S. Pratt, D.J. Batstone, Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes, *Current Opinion in Biotechnology*. 23 (2012) 878–883. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.08.001>.
- [39] S. Shaddel, T. Grini, S. Ucar, K. Azrague, J.-P. Andreassen, S.W. Østerhus, Struvite crystallization by using raw seawater: Improving economics and environmental footprint while maintaining phosphorus recovery and product quality, *Water Research*. 173 (2020) 115572. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115572>.
- [40] Warmadewanthi, J.C. Liu, Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater, *Separation and Purification Technology*. 64 (2009) 368–373. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.040>.
- [41] Y. Ye, H.H. Ngo, W. Guo, S.W. Chang, D.D. Nguyen, X. Zhang, J. Zhang, S. Liang, Nutrient recovery from wastewater: From technology to economy, *Bioresource Technology Reports*. (2020) 100425. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100425>.
- [42] M. Xie, H.K. Shon, S.R. Gray, M. Elimelech, Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction, *Water Research*. 89 (2016) 210–221. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045>.
- [43] Y.-J. Shih, R.R.M. Abarca, M.D.G. de Luna, Y.-H. Huang, M.-C. Lu, Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed

- reactor: Effects of pH, phosphate concentration and coexisting ions, *Chemosphere*. 173 (2017) 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.088>.
- [44] K. Zhou, M. Barjenbruch, C. Kabbe, G. Inial, C. Remy, Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective, *Journal of Environmental Sciences*. 52 (2017) 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.010>.
- [45] D. Jiang, Y. Amano, M. Machida, Removal and recovery of phosphate from water by a magnetic Fe₃O₄@ASC adsorbent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5 (2017) 4229–4238. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.007>.
- [46] J.A. Marshall, B.J. Morton, R. Muhlack, D. Chittleborough, C.W. Kwong, Recovery of phosphate from calcium-containing aqueous solution resulting from biochar-induced calcium phosphate precipitation, *Journal of Cleaner Production*. 165 (2017) 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.042>.
- [47] J. Wan, C. Zhu, J. Hu, T.C. Zhang, D. Richter-Egger, X. Feng, A. Zhou, T. Tao, Zirconium-loaded magnetic interpenetrating network chitosan/poly(vinyl alcohol) hydrogels for phosphorus recovery from the aquatic environment, *Applied Surface Science*. 423 (2017) 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.201>.
- [48] R.S.S. Wu, K.H. Lam, J.M.N. Lee, T.C. Lau, Removal of phosphate from water by a highly selective La(III)-chelex resin, *Chemosphere*. 69 (2007) 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.022>.
- [49] R. Liu, Y. Wang, G. Wu, J. Luo, S. Wang, Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment, *Chemical Engineering Journal*. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.149>.
- [50] L. Marder, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electrodialysis system, *Separation and Purification Technology*. 37 (2004) 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.011>.
- [51] C.-V. Gherasim, J. Křivčík, P. Mikulášek, Investigation of batch electrodialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*. 256 (2014) 324–334. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.094>.
- [52] R.W. Baker, *Membrane technology and applications*, J. Wiley, Chichester; New York, 2004. http://www.123library.org/book_details/?id=20233 (accessed December 9, 2017).
- [53] V.A. Shaposhnik, K. Kesore, An early history of electrodialysis with permselective membranes, *Journal of Membrane Science*. 136 (1997) 35–39.
- [54] A.M. Bernardes, M.A.S. Rodrigues, J.Z. Ferreira, eds., *Electrodialysis and Water Reuse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40249-4>.
- [55] H. Strathmann, Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*. 264 (2010) 268–288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>.
- [56] L. Marder, Estudo do transporte de íons metálicos através de uma membrana íon-seletiva catiônica a partir da cronopotenciometria, Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. <http://hdl.handle.net/10183/10327>.
- [57] D.C. Buzzi, Aplicação da eletrodialise no tratamento da drenagem ácida de minas visando a recuperação de ácido sulfúrico., Tese, Universidade de São Paulo, 2012. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-19072013-111743/pt-br.php>.

- [58] C.A.C. Sequeira, *Environmental Oriented Electrochemistry.*, Elsevier, Burlington, 1994. http://www.123library.org/book_details/?id=40825 (accessed December 9, 2017).
- [59] L. Marder, *Emprego da técnica de eletrodialise no tratamento de soluções aquosas contendo cádmio e cianeto*, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. <http://hdl.handle.net/10183/2785> (accessed December 7, 2017).
- [60] W. Wang, R. Fu, Z. Liu, H. Wang, Low-resistance anti-fouling ion exchange membranes fouled by organic foulants in electrodialysis, *Desalination*. 417 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.013>.
- [61] L. Marder, S.D. Bittencourt, J. Zoppas Ferreira, A.M. Bernardes, Treatment of molybdate solutions by electrodialysis: The effect of pH and current density on ions transport behavior, *Separation and Purification Technology*. 167 (2016) 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.047>.
- [62] M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, N.A. Kononenko, C. Larchet, D. Grande, V.V. Nikonenko, Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application, *Journal of Membrane Science*. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.005>.
- [63] M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren, Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. 520 (2016) 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.013>.
- [64] D.C. Buzzi, L.S. Viegas, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, Water recovery from acid mine drainage by electrodialysis, *Minerals Engineering*. 40 (2013) 82–89. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.08.005>.
- [65] V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sstat, G. Pourcelly, Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, *Desalination*. 342 (2014) 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>.
- [66] T. Scarazzato, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, D.C.R. Espinosa, Current-voltage curves for treating effluent containing HEDP: determination of the limiting current, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 32 (2015) 831–836. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150324s00003511>.
- [67] Yu.I. Kharkats, A.V. Sokirko, Theory of the effect of migration current exaltation taking into account dissociation-recombination reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 303 (1991) 27–44. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85113-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85113-4).
- [68] V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, P. Sstat, P. Hugué, G. Pourcelly, C. Larchet, Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis, *Advances in Colloid and Interface Science*. 160 (2010) 101–123. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.001>.
- [69] V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko, M.Kh. Urtenov, K.A. Lebedev, V.V. Bugakov, Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes, *Russian Journal of Electrochemistry*. 48 (2012) 692–703. <https://doi.org/10.1134/S102319351206016X>.
- [70] M.K. Urtenov, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Vasil’eva, P. Sstat, G. Pourcelly, Basic mathematical model of overlimiting transfer

- enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells, *Journal of Membrane Science*. 447 (2013) 190–202. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>.
- [71] A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko, Effect of electroconvection during pulsed electric field electro dialysis. Numerical experiments, *Electrochemistry Communications*. 51 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.021>.
- [72] M.C. Martí-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, E. Ortega, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electro dialysis, *Desalination*. 343 (2014) 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.031>.
- [73] M. de B. Machado, Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo, *Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2008. <http://hdl.handle.net/10183/28928>.
- [74] K.F. Streit, Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise, *Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2011.
- [75] M. Persico, S. Mikhaylin, A. Doyen, L. Firdaous, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, L. Bazinet, Prevention of peptide fouling on ion-exchange membranes during electro dialysis in overlimiting conditions, *Journal of Membrane Science*. 543 (2017) 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.039>.
- [76] S.D. Bittencourt, L. Marder, T. Benvenuti, J.Z. Ferreira, A.M. Bernardes, Analysis of different current density conditions in the electro dialysis of zinc electroplating process solution, *Separation Science and Technology*. (2017) 1–11. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1310896>.
- [77] X. Wang, Y. Wang, X. Zhang, H. Feng, C. Li, T. Xu, Phosphate Recovery from Excess Sludge by Conventional Electro dialysis (CED) and Electro dialysis with Bipolar Membranes (EDBM), *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52 (2013) 15896–15904. <https://doi.org/10.1021/ie4014088>.
- [78] Y. Zhang, E. Desmidt, A. Van Looveren, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen, Phosphate Separation and Recovery from Wastewater by Novel Electro dialysis, *Environmental Science & Technology*. 47 (2013) 5888–5895. <https://doi.org/10.1021/es4004476>.
- [79] X. Wang, X. Zhang, Y. Wang, Y. Du, H. Feng, T. Xu, Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electro dialysis with struvite reactor, *Journal of Membrane Science*. 490 (2015) 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.034>.
- [80] Y. Cai, Z. Han, X. Lin, Y. Duan, J. Du, Z. Ye, J. Zhu, Study on removal of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using a pilot-scale electro dialysis system with magnesium anode, *Science of The Total Environment*. (2020) 138221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138221>.
- [81] X. Lin, Z. Han, H. Yu, Z. Ye, S. Zhu, J. Zhu, Struvite precipitation from biogas digestion slurry using a two-chamber electrolysis cell with a magnesium anode, *Journal of Cleaner Production*. 174 (2018) 1598–1607. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.224>.

- [82] E.H. Rotta, L. Marder, A.M. Bernardes, Sulphate and phosphate separation under overlimiting electrodialysis conditions, in: Book of Abstracts Euromembrane 2018, Maria-Isabel Alcaina-Miranda, Silvia Álvarez-Blanco, Esperanza M. Garcia-Castello, Alicia Iborra-Clar, Maria-Isabel Iborra-Clar, José Antonio Mendoza-Roca, María-Cintia Vicent-Vela, Valencia, 2018: pp. 191–192.
- [83] O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova, S. Mareev, I. Moroz, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, Partial Fluxes of Phosphoric Acid Anions through Anion-Exchange Membranes in the Course of NaH₂PO₄ Solution Electrodialysis, *IJMS*. 20 (2019) 3593. <https://doi.org/10.3390/ijms20143593>.
- [84] T. Benvenuti, M. García-Gabaldón, E.M. Ortega, M.A.S. Rodrigues, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, J. Zoppas-Ferreira, Influence of the co-ions on the transport of sulfate through anion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*. 542 (2017) 320–328. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.021>.
- [85] M.C. Martí-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science*. 466 (2014) 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.033>.
- [86] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Evaluation of the Zn²⁺ transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry, *Journal of Colloid and Interface Science*. 341 (2010) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.053>.
- [87] V. Pérez-Herranz, M. Pínel, E.M. Ortega, M. García-Gabaldón, Study of the Transport of Multivalent Metal Cations through Cation-Exchange Membranes by Electrochemical Impedance Spectroscopy, 9 (2015) 5.
- [88] H.-J. Lee, H. Strathmann, S.-H. Moon, Determination of the limiting current density in electrodialysis desalination as an empirical function of linear velocity, *Desalination*. 190 (2006) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.08.004>.
- [89] D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells, *Ind. Eng. Chem*. 51 (1959) 1445–1448. <https://doi.org/10.1021/ie50600a026>.
- [90] R. Valerdi-Perez, J. Ibáñez-Mengual, Current—voltage curves for an electrodialysis reversal pilot plant: determination of limiting currents, *Desalination*. 141 (2001) 23–37.
- [91] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes, *Journal of Membrane Science*. 443 (2013) 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.058>.
- [92] Y. Tanaka, Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane, *Journal of Membrane Science*. 350 (2010) 347–360. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.010>.
- [93] Y. Tanaka, Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. 203 (2002) 227–244. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00011-X).
- [94] H. Strathmann, J.J. Krol, H.-J. Rapp, G. Eigenberger, Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes, *Journal of Membrane Science*. 125 (1997) 123–142. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00185-8).

- [95] I. Dr., M. Luqman, eds., *Ion Exchange Technology I*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8>.
- [96] M. Ottay, T. Frarland, S.K. RatkJe, S. Moller-Holst, Membrane transference numbers from a new emf method, (1992) 8.
- [97] T. Scarazzato, Z. Panossian, M. García-Gabaldón, E.M. Ortega, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, D.C.R. Espinosa, Evaluation of the transport properties of copper ions through a heterogeneous ion-exchange membrane in etidronic acid solutions by chronopotentiometry, *Journal of Membrane Science*. 535 (2017) 268–278. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.048>.
- [98] J.-H. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon, Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties, *Journal of Colloid and Interface Science*. 241 (2001) 120–126. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7710>.
- [99] F.G. Wilhelm, N.F.A. Van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 502 (2001) 152–166.
- [100] M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, E. Ortega, Determination of transport properties of Ni(II) through a Nafion cation-exchange membrane in chromic acid solutions, *Journal of Membrane Science*. 379 (2011) 449–458. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.014>.
- [101] L. Marder, E.M. Ortega Navarro, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane, *Desalination*. 249 (2009) 348–352. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.040>.
- [102] N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly, Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*. 228 (2004) 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.012>.
- [103] D.Y. Butylskii, S.A. Mareev, N.D. Pismenskaya, P.Y. Apel, O.A. Polezhaeva, V.V. Nikonenko, Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes, *Electrochimica Acta*. 273 (2018) 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.026>.
- [104] S.A. Mareev, D.Yu. Butylskii, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment, *Journal of Membrane Science*. 500 (2016) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.026>.
- [105] S.A. Mareev, A.V. Nebavskiy, V.S. Nichka, M.Kh. Urtenov, V.V. Nikonenko, The nature of two transition times on chronopotentiograms of heterogeneous ion exchange membranes: 2D modelling, *Journal of Membrane Science*. 575 (2019) 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.087>.
- [106] C. Gally, M. García-Gabaldón, E.M. Ortega, A.M. Bernardes, V. Pérez-Herranz, Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values, *Separation and Purification Technology*. (2019) 116421. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116421>.
- [107] E.I. Belova, G.Yu. Lopatkova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly, Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of

- Overlimiting Mass Transfer, *The Journal of Physical Chemistry B*. 110 (2006) 13458–13469. <https://doi.org/10.1021/jp062433f>.
- [108] M.M. Seepana, J. Pandey, A. Shukla, Synthesis and characterization of PWA based inorganic ion-exchange membrane, *Separation and Purification Technology*. 98 (2012) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.012>.
- [109] M. Poletto, A.J. Zattera, R.M.C. Santana, Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis, *Journal of Applied Polymer Science*. 126 (2012) E337–E344. <https://doi.org/10.1002/app.36991>.
- [110] C.F.C. Ruschel, C.T. Huang, D. Samios, M.F. Ferrão, EXPLORATORY ANALYSIS APPLIED TO ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE FOURIER TRANSFORM INFRARED (ATR-FTIR) OF BIODIESEL/DIESEL BLENDS, *Química Nova*. (2014). <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140130>.
- [111] J.-H. Choi, S.-H. Moon, Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties, *Journal of Colloid and Interface Science*. 265 (2003) 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00136-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00136-X).
- [112] Y.-J. Choi, J.-H. Song, M.-S. Kang, B.-K. Seo, Preparation and electrochemical characterizations of anion-permselective membranes with structurally stable ion-exchange sites, *Electrochimica Acta*. 180 (2015) 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.105>.
- [113] W. Garcia-Vasquez, R. Ghalloussi, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, D. Grande, Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science*. 452 (2014) 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.035>.
- [114] J.W. Drelich, Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements, *Advances in Colloid and Interface Science*. 267 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.02.002>.
- [115] T.T. Chau, A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces, *Minerals Engineering*. 22 (2009) 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.009>.
- [116] N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Mel'nik, G. Pourcelli, G. Larchet, Effect of the ion-exchange-membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes, *Russian Journal of Electrochemistry*. 48 (2012) 610–628. <https://doi.org/10.1134/S1023193512060092>.
- [117] N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Melnik, K.A. Shevtsova, E.I. Belova, G. Pourcelly, D. Cot, L. Dammak, C. Larchet, Evolution with Time of Hydrophobicity and Microrelief of a Cation-Exchange Membrane Surface and Its Impact on Overlimiting Mass Transfer, *The Journal of Physical Chemistry B*. 116 (2012) 2145–2161. <https://doi.org/10.1021/jp2101896>.
- [118] C.-H. Choi, K.J.A. Westin, K.S. Breuer, Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels, *Phys. Fluids*. 15 (2003) 2897. <https://doi.org/10.1063/1.1605425>.

- [119] N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnusin, Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure, *Advances in Colloid and Interface Science*. 139 (2008) 3–28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>.
- [120] S. Suwal, A. Doyen, L. Bazinet, Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods, *Journal of Membrane Science*. 496 (2015) 267–283. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.056>.
- [121] V.I. Vasil'eva, N.A. Kranina, M.D. Malykhin, E.M. Akberova, A.V. Zhiltsova, The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data, *J. Synch. Investig.* 7 (2013) 144–153. <https://doi.org/10.1134/S1027451013010321>.
- [122] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*, (n.d.) 60.
- [123] A.M. Maliska, *Microscopia eletrônica de varredura*, (s.d.).
- [124] C. Korzenowski, *Estudo da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons Al(III) e Fe(III) através da eletrodialise e efeito da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas.*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- [125] M.I. Khan, C. Zheng, A.N. Mondal, Md.M. Hossain, B. Wu, K. Emmanuel, L. Wu, T. Xu, Preparation of anion exchange membranes from BPPO and dimethylethanolamine for electrodialysis, *Desalination*. 402 (2017) 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.019>.
- [126] N.D. Pismenskaya, O.A. Rybalkina, A.E. Kozmai, K.A. Tsygurina, E.D. Melnikova, V.V. Nikonenko, Generation of H⁺ and OH⁻ ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science*. 601 (2020) 117920. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117920>.
- [127] I. Puigdomenech, *Hidra Medusa – Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*, School of Chemical Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Sweden, 2015. <https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>.
- [128] E.D. Belashova, O.A. Kharchenko, V.V. Sarapulova, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Effect of Protolysis Reactions on the Shape of Chronopotentiograms of a Homogeneous Anion-Exchange Membrane in NaH₂PO₄ Solution, *Pet. Chem.* 57 (2017) 1207–1218. <https://doi.org/10.1134/S0965544117130035>.
- [129] P. Długołęcki, P. Ogonowski, S.J. Metz, M. Saakes, K. Nijmeijer, M. Wessling, On the resistances of membrane, diffusion boundary layer and double layer in ion exchange membrane transport, *Journal of Membrane Science*. 349 (2010) 369–379. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.069>.
- [130] M.C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, J. Bär, M. García-Gabaldón, M. Wessling, V. Pérez-Herranz, Tracking homogeneous reactions during electrodialysis of organic acids via EIS, *Journal of Membrane Science*. 595 (2020) 117592. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117592>.
- [131] O.A. Rybalkina, K.A. Tsygurina, E.D. Melnikova, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes, *Electrochimica Acta*. 299 (2019) 946–962. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.068>.

- [132] T. Scarazzato, D.C. Buzzi, A.M. Bernardes, D.C. Romano Espinosa, Treatment of wastewaters from cyanide-free plating process by electrodialysis, *Journal of Cleaner Production*. 91 (2015) 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.046>.
- [133] M.I. Khan, A.N. Mondal, B. Tong, C. Jiang, K. Emmanuel, Z. Yang, L. Wu, T. Xu, Development of BPPO-based anion exchange membranes for electrodialysis desalination applications, *Desalination*. 391 (2016) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.11.024>.
- [134] M. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, Mass Transfer Phenomena during Electrodialysis of Multivalent Ions: Chemical Equilibria and Overlimiting Currents, *Applied Sciences*. 8 (2018) 1566. <https://doi.org/10.3390/app8091566>.
- [135] Y. Zhang, B. Van der Bruggen, L. Pinoy, B. Meesschaert, Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. 332 (2009) 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.030>.
- [136] N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly, Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes: current–voltage characteristics, *Journal of Membrane Science*. 189 (2001) 129–140.
- [137] E.D. Belashova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, P. Sizat, G. Pourcelly, Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment, *Journal of Membrane Science*. 542 (2017) 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.002>.
- [138] T. Benvenuti, Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel, *Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2012. <http://hdl.handle.net/10183/60652>.
- [139] E.H. Rotta, L. Marder, V. Pérez-Herranz, A.M. Bernardes, Characterization of an anion-exchange membrane subjected to phosphate and sulfate separation by electrodialysis at overlimiting current density condition, *Journal of Membrane Science*. 635 (2021) 119510. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119510>.
- [140] W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko, N. Pismenskaya, D. Grande, Evolution of anion-exchange membrane properties in a full scale electrodialysis stack, *Journal of Membrane Science*. 446 (2013) 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.06.042>.
- [141] J.M.S. de Jesus, Estudo do envelhecimento de membranas trocadoras de íons em contato com soluções sintéticas à base de HEDP., *Mestrado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo*, 2017. <https://doi.org/10.11606/D.3.2017.tde-05092017-105121>.
- [142] Bio-Rad Laboratories, SpectraBase Compound, (2020). <https://spectrabase.com/>.
- [143] M.-A.D. Paoli, DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS, (2008) 228.
- [144] N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko, Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes?, *Journal of Membrane Science*. 566 (2018) 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>.

- [145] G.Yu. Lopatkova, E.I. Volodina, N.D. Pis'menskaya, Yu.A. Fedotov, D. Cot, V.V. Nikonenko, Effect of chemical modification of ion-exchange membrane MA-40 on its electrochemical characteristics, *Russian Journal of Electrochemistry*. 42 (2006) 847–854. <https://doi.org/10.1134/S1023193506080064>.
- [146] L. Wang, Z. Li, Z. Xu, F. Zhang, J.E. Efome, N. Li, Proton blockage membrane with tertiary amine groups for concentration of sulfonic acid in electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. 555 (2018) 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.011>.
- [147] K.S. Barros, M.C. Martí-Calatayud, T. Scarazzato, A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, V. Pérez-Herranz, Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique, *Advances in Colloid and Interface Science*. (2021) 102439. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102439>.
- [148] T. Belloñ, Z. Slouka, Overlimiting behavior of surface-modified heterogeneous anion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*. (2020) 118291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118291>.
- [149] M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, L. Dammak, C. Larchet, D. Grande, N.A. Kononenko, Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electrodialysis, *Journal of Membrane Science*. 540 (2017) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.030>.
- [150] E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly, Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*. 285 (2005) 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.11.017>.
- [151] O.A. Rybalkina, M.V. Sharafan, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Two mechanisms of H⁺/OH⁻ ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions, *Journal of Membrane Science*. 651 (2022) 120449. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120449>.
- [152] N. Pismenskaya, V. Nikonenko, E. Volodina, G. Pourcelly, Electrotransport of weak-acid anions through anion-exchange membranes, *Desalination*. 147 (2002) 345–350. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00607-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00607-0).
- [153] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet version 2005 <<http://www.hbcpnetbase.com>>., CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [154] V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.V. Laktionov, M.Kh. Urtenov, H. Strathmann, M. Wessling, G.H. Koops, Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis, *Separation and Purification Technology*. 14 (1998) 255–267. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(98\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00080-X).
- [155] E.D. Melnikova, N.D. Pismenskaya, L. Bazinet, S. Mikhaylin, V.V. Nikonenko, Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane, *Electrochimica Acta*. 285 (2018) 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.186>.
- [156] D. Jin, R. Xi, S. Xu, P. Wang, X. Wu, Numerical simulation of salinity gradient power generation using reverse electrodialysis, *Desalination*. 512 (2021) 115132. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115132>.

- [157] P. Sístat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko, Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 6380–6390. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.041>.
- [158] A.A. Moya, Influence of dc electric current on the electrochemical impedance of ion-exchange membrane systems, *Electrochimica Acta*. (2011) 8.
- [159] J.-S. Park, J.-H. Choi, J.-J. Woo, S.-H. Moon, An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems, *Journal of Colloid and Interface Science*. 300 (2006) 655–662. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.040>.
- [160] R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko, S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotskii, H.V.M. Hamelers, M. Tedesco, Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications, *Journal of Membrane Science*. 617 (2021) 118538. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118538>.
- [161] N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Butler, Applications of Impedance Spectroscopy, in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), *Impedance Spectroscopy*, 1st ed., Wiley, 2005: pp. 205–537. <https://doi.org/10.1002/0471716243.ch4>.
- [162] T.Q. Nguyen, C. Breitkopf, Determination of Diffusion Coefficients Using Impedance Spectroscopy Data, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) E826. <https://doi.org/10.1149/2.1151814jes>.
- [163] D. Qu, Application of a.c. impedance technique to the study of the proton diffusion process in the porous MnO₂ electrode, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 1675–1684. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00146-4).
- [164] R. Femmer, M.C. Martí-Calatayud, M. Wessling, Mechanistic modeling of the dielectric impedance of layered membrane architectures, *Journal of Membrane Science*. 520 (2016) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.055>.
- [165] J.B. Bessone, D.R. Salinas, C.E. Mayer, M. Ebert, W.J. Lorenz, An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media, *Electrochimica Acta*. 37 (1992) 2283–2290. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85124-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85124-4).
- [166] A. Guerrero, G. Garcia-Belmonte, I. Mora-Sero, J. Bisquert, Y.S. Kang, T.J. Jacobsson, J.-P. Correa-Baena, A. Hagfeldt, Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 8023–8032. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01728>.
- [167] E. Ghahremanirad, A. Bou, S. Olyaei, J. Bisquert, Inductive Loop in the Impedance Response of Perovskite Solar Cells Explained by Surface Polarization Model, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1402–1406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00415>.
- [168] E. Radványi, K. Van Havenbergh, W. Porcher, S. Jouanneau, J.-S. Bridel, S. Put, S. Franger, Study and modeling of the Solid Electrolyte Interphase behavior on nano-silicon anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 137 (2014) 751–757. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.069>.
- [169] V. Nikonenko, M. Urtenov, S. Mareev, G. Pourcelly, Mathematical Modeling of the Effect of Water Splitting on Ion Transfer in the Depleted Diffusion Layer Near an Ion-Exchange Membrane, *Membranes*. 10 (2020) 22. <https://doi.org/10.3390/membranes10020022>.

- [170] V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko, Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature, *Journal of Membrane Science*. 479 (2015) 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>.
- [171] O.A. Rybalkina, K.V. Solonchenko, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, Investigation of Causes of Low Current Efficiency in Electrodialysis of Phosphate-Containing Solutions, *Membr. Membr. Technol.* 3 (2021) 220–230. <https://doi.org/10.1134/S2517751621040065>.