



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS UNIVERSITÁRIO - TRINDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Flávio Augusto Santos e Sousa

**Síntese e caracterização de membranas a partir da ativação alcalina de rejeitos de
fosfato para remoção de ácido húmico e cobre em águas**

Florianópolis
2021

Flávio Augusto Santos e Sousa

Síntese e caracterização de membranas a partir da ativação alcalina de rejeitos de fosfato para remoção de ácido húmico e cobre em águas

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sousa, Flávio Augusto

Síntese e caracterização de membranas a partir da ativação alcalina de rejeitos de fosfato para remoção de ácido húmico e cobre em águas / Flávio Augusto Sousa ; orientador, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, 2021.

79 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Membranas geopoliméricas. 3. Tratamento de água. 4. Cobre. 5. Matéria orgânica natural. I. Peralta Muniz Moreira, Regina de Fátima. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Flávio Augusto Santos e Sousa

Síntese e caracterização de membranas a partir da ativação alcalina de rejeitos de fosfato para remoção de ácido húmico e cobre em águas

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Humberto Jorge José, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Gean Delise Leal Pasquali, Dr.(a)
Universidade Federal da Fronteira Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Florianópolis, 2021

Este trabalho é dedicado aos meus amigos de jornada, à minha família e a todos que de alguma forma me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família pelo apoio e principalmente aos meus pais por me ajudarem a chegar até aqui.

A minha vó que sempre se preocupou, torceu e acreditou em mim.

Ao Alencar por sempre estar ao meu lado me ouvindo pacientemente e contribuindo com o possível para eu me sentir melhor durante esses anos.

A todos os meus amigos que fiz dentro e fora do LEMA, obrigado pelas conversas e risadas. Um agradecimento especial a Daniela por toda ajuda, tanto acadêmica quanto emocional.

A minha orientadora, Regina, pelo apoio, confiança, paciência e por todo conhecimento que consegui adquirir.

E, por fim, a cada pessoa que passou pela minha vida e que de alguma forma contribuiu para esta conquista.

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes.” (Cora Coralina)

RESUMO

A disposição de rejeitos produzidos pelo processamento de rocha fosfática cria uma gama de problemas ambientais. Usualmente, esse material é armazenado em barragens, que requerem grandes áreas, contaminando recursos hídricos, demandando grandes custos de construção e um longo período de monitoramento de acordo com as legislações ambientais. Para superar essas dificuldades, esses resíduos sólidos podem ser utilizados na produção de materiais geopoliméricos com diferentes aplicações. Neste estudo, os rejeitos de mineração de fosfato foram utilizados para produzir membranas de geopolímero para aplicação na remoção de íons de cobre e ácido húmico em soluções aquosas. Para fabricação das membranas com poros bem desenvolvidos, utilizou-se peróxido de hidrogênio como agente porogênico em diferentes concentrações, e as membranas apresentaram boa resistência à compressão (11,5 – 43,67 Mpa) e alta área superficial (321 – 382 m² g⁻¹). A permeabilidade das membranas aumentou de 4,12x 10⁻⁵ para 11,84 x 10⁻⁵ m s⁻¹ bar⁻¹ quando o peróxido de hidrogênio foi adicionado, sem prejuízo à rejeição dos solutos. A avaliação dos efeitos do *fouling* indicam que os íons de cobre são adsorvidos na superfície da membrana, enquanto que o ácido húmico não é adsorvido na superfície das membranas. As membranas geopoliméricas removeram eficientemente o Cu²⁺ da água através da ação combinada de adsorção dos íons metálico e rejeição pela membrana inorgânica durante o processo de separação. A performance da membrana com 0,88% de peróxido de hidrogênio (na remoção de cobre e ácido húmico da água) aumentou entre 7 e 19 vezes em comparação com a membrana produzida sem a adição de peróxido de hidrogênio.

Palavras-chave: Membranas geopoliméricas. Tratamento de água. Água superficial. Matéria orgânica natural. Cobre.

ABSTRACT

The disposal of mining tailings produced from phosphate rock processing creates a wide range of environmental issues. This is usually carried out in reservoirs contained by dams, which require very large areas, contaminating hydric resources, generating high construction costs and requiring long-term monitoring in accordance with environmental regulations. To overcome these difficulties, solid residues can be immobilized and used to produce geopolymeric materials for different uses. In this study, we used phosphate mine tailings to produce a novel geopolymeric membrane to be applied for the removal of copper ions and humic acid from an aqueous solution. To produce a membrane with well-developed pores, hydrogen peroxide was used as a porogenic agent in different concentrations, and the membranes exhibited good compressive strength (11.15 – 43.67 MPa) and high BET surface area (321 – 384 m² g⁻¹). The hydraulic permeability of the membranes increased from 4.12x10⁻⁵ to 11.84 x10⁻⁵ m s⁻¹ bar⁻¹ when hydrogen peroxide was added, but the rejection of copper and humic acid remained nearly the same. The evaluation of fouling effects indicated that copper ions are adsorbed on the membrane surface while negligible adsorption was measured for humic acid. The geopolymeric membranes efficiently removed Cu²⁺ from water through the combined action of metal ion adsorption and rejection by the geopolymer inorganic membrane during membrane separation. The performance of the membrane with 0.88% of hydrogen peroxide (in the removal of copper or humic acid from water) increased by factors of 7 - 19 in comparison to the membrane with no hydrogen peroxide.

Keywords: Geopolymeric membranes. Water treatment. Natural surface water. NOM. Copper.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Contribuição média de cada substância	21
Figura 2 – Estruturas do polissialatos.....	25
Figura 3 –Aplicações de diferentes geopolímeros.....	26
Figura 4 – Sistema de filtração em membranas.....	37
Figura 5 – Curva de potencial zeta das membranas.	48
Figura 6 – Isotherma de adsorção de N ₂ de G0, G1 e G2	49
Figura 7 - Padrões de DRX do RJ, MK, G0, G1 e G2. (H: hidroxiapatita; Q: quartzo; M: magnetita; F: faujasita; S: sodalita).	50
Figura 8 – FTIR das membranas G0, G1 e G2.....	52
Figura 9 – TGA das amostras G0 (A), G1(B), G2 (C) e comparativo (D).....	53
Figura 10 – Microscopia óptica (MO) (50X e 100X) e eletrônica de varredura (1000 X e 2000X) das amostras G0, G1 e G2	54
Figura 11 – Espectro NMR de ²⁷ Al para RJ, G0, G1 e G2.....	55
Figura 12 - Permeabilidade das membranas G0 (círculos fechados) e G1 (círculos abertos)..	59
Figura 13 – Fluxo volumétrico para membranas G0 (símbolos fechados) e G1 (símbolos abertos) com passar do tempo : (A) ácido húmico/água pura (concentração = 200 mg/L; pH 7,1); (B) cobre/água pura (concentração = 36,9 mg/L; pH 5,2); e (C) cobre/água natural (concentração = 36,9 mg/L; pH 5,3).	61
Figura 14 – Espectro XPS após adsorção de cobre nas diferentes membranas: (A) e (B) G0; (C) e (D) G1; e (E) e (F) G2	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções sugeridas para geopolímeros	27
Tabela 2 – Aplicações de membranas geopoliméricas	30
Tabela 3 - Composição química do rejeito de fosfato (RJ) e do metacaulim (MK) utilizados neste estudo.	35
Tabela 4 – Formulação das membranas de geopolímeros.....	36
Tabela 5 - Principais características da água do Rio Cubatão (SC) utilizada neste estudo.	38
Tabela 6 – Caracterização física e química das membranas geopoliméricas G0, G1 e G2.....	47
Tabela 7 – Tamanho de poros e área BET das amostras	49
Tabela 8 – Quantidade de cobre e ácido húmico adsorvido em G0, G1 e G2.....	57
Tabela 9 – Características das soluções após o processo de adsorção em G0, G1 e G2.	58
Tabela 10 – Fluxo Inicial, declínio do fluxo, performance da membrana e rejeição de cobre e ácido húmico utilizando as membranas G0 e G1 a uma pressão de 2 bar.....	62
Tabela 11 – Características da solução de água natural e cobre após filtração	63
Tabela 12 - Composição (% at) das superfícies da membrana antes e depois da adsorção realizada através da análise com XPS	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC – Solução de água pura e cobre
- AH – Solução de água pura e ácido húmico
- AR – Solução de água de rio com cobre
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- DRX – Difração de Raios-X
- EQA – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
- ETR – Elementos Terras Raras
- FRX – Fluorescência de Raios-X
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração
- Ipea – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
- LABINC – Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia
- LABMAT – Laboratório de Materiais
- LASIPO – Laboratório de Sistema de Poros
- LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
- LDCM – Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais
- LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente
- LINDEN – Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
- MAS – Ângulo mágico
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MK – Metacaulim
- MO – Microscopia Óptica
- Nanotec – Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil
- NMI – *Laboratorio de Nuevos Materiales Inogánicos*
- NMR – Ressonância Magnética Nuclear
- pHpcz – Ponto de Carga Zero
- PVC – Policloreto de vinila
- RJ – Rejeito
- SBET – Área BET
- SM – Separação por membrana
- TGA – Análise termogravimétrica
- TMS - Tetrametilsilano

TOC – Carbono Orgânico Total

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS

- A – Área (m^2)
- Ab – Absorção de água (%)
- B – Densidade aparente ($g\ cm^{-3}$)
- C₀ – Concentração inicial ($mg\ L^{-1}$)
- C₁ – Concentração final ($mg\ L^{-1}$)
- D – Peso seco (g)
- DF – Declínio do fluxo (%)
- J₀ – Fluxo inicial ($m\ s^{-1}$)
- J_s – Fluxo estacionário ($m\ s^{-1}$)
- J_w – Fluxo de água ($m\ s^{-1}$)
- m – Massa (g)
- P – Porosidade aparente (%)
- PA – Poros abertos (cm^3)
- PI – Poros impermeáveis (cm^3)
- PS – Parâmetro de seleção ($m\ s^{-1}$)
- R – Rejeição (%)
- S – Massa suspensa (g)
- T – Tempo (s)
- Q_p – Taxa de fluxo permeado (m^3)
- qt – Quantidade adsorvida ($mg\ g^{-1}$)
- V – Volume (L)
- Ve – Volume exterior (cm^3)
- W – Peso saturado (g)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivos.....	18
1.1.1	Objetivos gerais.....	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	MINERAÇÃO DE FOSFATO E GERAÇÃO DE RESÍDUOS	20
2.2	DISPOSIÇÃO DE REJEITOS E IMPACTOS AMBIENTAIS	21
2.3	RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO	22
2.4	GEOPOLÍMEROS	24
2.4.1	Membranas geopoliméricas	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	SÍNTESE DO GEOPOLÍMERO E FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS	34
3.2	PROCESSO DE FILTRAÇÃO	36
3.3	PERMEABILIDADE HIDRÁULICA E CAPACIDADE SELETIVA.....	38
3.4	ADSORÇÃO DE COBRE E ÁCIDO HÚMICO	39
3.5	CARACTERIZAÇÃO físico-química e morfológica dos geopolímeros e análise da água bruta e tratada.....	40
3.5.1	Densidade aparente, absorção de água, gravidade específica aparente, porosidade aparente, volume de poros abertos e fechados.....	40
3.5.2	Análise termogravimétrica (TGA)	41
3.5.3	Composição química.....	41
3.5.4	Composição mineralógica	41
3.5.5	Morfologia	41
3.5.6	Ensaio de compressão.....	42
3.5.7	Condutividade elétrica das soluções aquosas	42
3.5.8	pH.....	42

3.5.9	Turbidez	42
3.5.10	Carbono orgânico total.....	43
3.5.11	Ponto de carga zero	43
3.5.12	Área BET	43
3.5.13	Funcionalidades químicas através de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	43
3.5.14	Espectroscopia de ressonância nuclear magnética (NMR).....	44
3.5.15	Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS)	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS	46
4.1.1	Ponto de carga zero	47
4.1.2	Área BET, tamanho de poros e isothermas de adsorção de nitrogênio	48
4.1.3	Composição mineralógica	50
4.1.4	FTIR.....	51
4.1.5	TGA/DTA	52
4.1.6	Morfologia	53
4.1.7	NMR.....	55
4.2	PERFORMANCE DAS MEMBRANAS NA FILTRAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO COBRE OU ÁCIDO HÚMICO	56
4.2.1	Adsorção na superfície das membranas	56
4.2.2	Fluxo e <i>fouling</i> das membranas.....	58
4.2.3	Mecanismos de adsorção de íons cobre sobre os materiais preparados neste trabalho	63
5	CONCLUSÕES.....	66
	REFERÊNCIAS.....	67
	ANEXO A – Análises de FTIR pós adsorção	76
	ANEXO B – ESPECTRO XPS DA MEMBRANA G0.....	77
	ANEXO C – ESPECTRO XPS DA MEMBRANA G1	78

ANEXO D – ESPECTRO XPS DA MEMBRANA G2	79
--	-----------

1 INTRODUÇÃO

A indústria de mineração é um setor importante para a economia de diversos países, incluindo o Brasil. O setor também é responsável por impactos negativos no meio ambiente, desde as etapas de exploração e desenvolvimento até o pós-fechamento. Um dos principais impactos ambientais negativos é a alta produção de rejeitos (principalmente em minas a céu aberto) que, em sua maioria, serão armazenados em barragens. Uma vez depositados em barragens, os rejeitos levam até anos para sedimentarem e, se não forem gerenciados corretamente, podem transbordar e levar à completa ruptura da estrutura (Boldy *et al.*, 2021; Ettoumi *et al.*, 2021). Ao redor do mundo, vários acidentes envolvendo o rompimento de barragens são reportados, sendo que o acidente em Brumadinho, MG, causou danos ambientais gigantescos. Além da destruição da flora e fauna local e perda de muitas vidas humanas, a contaminação atingiu os corpos hídricos.

A lama de rejeitos que vazou da Barragem 1 da Mina Córrego do Feijão da Vale, em Brumadinho atingiu o Rio Paraopeba, um dos importantes afluentes do Rio São Francisco e que garante o abastecimento de 2,3 milhões de pessoas, incluindo habitantes da Região Metropolitana de Belo Horizonte. O estado do manancial é semelhante ao Rio Doce, que também foi contaminado pelos rejeitos de minérios da Barragem do Fundão, da Samarco, em Mariana, MG, em 2015. A concentração de metais pesados na água, como ferro, manganês, cobre e cromo, atingiu valores muito acima dos limites máximos fixados na legislação (Conama, 2005).

Os problemas desses íons são suas capacidades de bioacumulação e toxicidade em baixas concentrações. O cobre mesmo sendo essencial aos seres vivos, em maiores quantidades pode dificultar a remoção de antibióticos da água, ameaçar a vida marinha e ser danoso aos seres humanos, provocando problemas no sistema nervoso, rins e fígado. Além da mineração, o excesso de cobre em águas naturais vem de várias outras fontes industriais, além do uso de pesticidas que contém cobre em sua composição (Brewer, 2009; Nemecek *et al.*, 2011; Seiler e Berendonk, 2012).

A remoção de íons de metais pesados da água é frequentemente realizada por métodos físico-químicos (Mulungulungu; Mao; Han, 2021). Destes, os processos de adsorção e separação por membranas têm se mostrado altamente eficientes e o aprimoramento desses

processos frequentemente é estudado com a utilização de materiais mais eficientes, mais seletivos, mais baratos e ambientalmente mais amigáveis.

Os geopolímeros podem ser utilizados como adsorventes, suporte para catalisadores ou mesmo como membranas de filtração. São polímeros inorgânicos produzidos através da ativação alcalina de aluminossilicatos inorgânicos, provenientes de minerais naturais ou algum outro tipo de resíduo. Os geopolímeros possuem boa resistência mecânica, estabilidade química, boa durabilidade e menor emissão de CO₂ em sua produção (Davidovits, 2008).

Devido a essas características, os geopolímeros têm se tornado fortes candidatos para aplicações na imobilização e adsorção de metais pesados. Entretanto, os materiais geopoliméricos frequentemente exibem baixa área superficial. A fim de aumentar suas aplicações, agentes porogênicos têm sido utilizados para aumentar a área superficial e a distribuição do tamanho de poros. Materiais porosos encontram aplicações especiais na conformação de membranas geopoliméricas, abrindo oportunidades de aplicação em processos de separação (Li *et al.*, 2021; Sanguanpak *et al.*, 2021).

Deste modo, este estudo avaliou a incorporação de rejeito de mineração de fosfato em membranas geopoliméricas aplicáveis ao tratamento de águas contaminadas com cobre ou ácidos húmicos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste estudo foi sintetizar, caracterizar e avaliar a performance de membranas porosas produzidas com resíduos sólidos da mineração de rocha fosfática no tratamento de águas naturais para remoção de cobre e matéria orgânica natural.

1.1.2 Objetivos específicos

- Formular e preparar os geopolímeros com diferentes porosidades utilizando rejeito de mineração de fosfato e metacaulim, utilizando peróxido de hidrogênio como agente porogênico;

- Caracterizar química, física e morfológicamente as membranas geopoliméricas;
- Determinar o efeito da quantidade de peróxido de hidrogênio utilizado na síntese de membranas porosas, tanto na permeabilidade hidráulica, quanto na resistência mecânica;
- Avaliar o *fouling* e a rejeição das membranas para diferentes soluções aquosas;
- Estudar os mecanismos de retenção de solutos (íons de cobre e ácido húmico) em processos de separação utilizando membranas geopoliméricas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

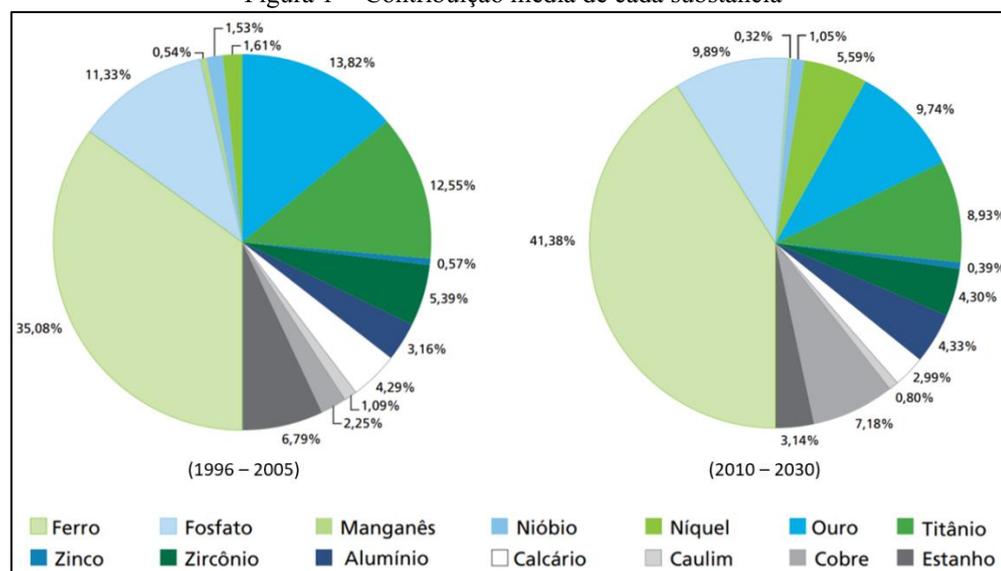
2.1 MINERAÇÃO DE FOSFATO E GERAÇÃO DE RESÍDUOS

O setor de mineração de rocha fosfática é movimentado pelas diversas aplicações do fósforo no setor agrícola, como fertilizantes, e na fabricação de ração animal (Jiao *et al.*, 2021). Os depósitos de rocha fosfática mais representativos são de origem sedimentar, com cerca de 85% das reservas, seguido pelos depósitos de origem ígnea (~15%) e biogênicos (menos de 1%). Nestes depósitos, a fonte de fósforo vem da chamada rocha fosfática que é rica em minerais da série da apatita, únicos minerais-minérios lavráveis apesar de existirem cerca de 370 minerais que possuem fósforo em sua composição (Godet e Föllmi, 2021).

No Brasil, a maioria dos depósitos são de origem ígnea, associados ao processo formador do tipo endomagmático, onde o minério é o próprio magma ou os minerais cristalizados neste (Biondi, 2015), destacando-se os complexos alcalinos-carbonatíticos de Araxá e Tapira em Minas Gerais, Catalão e Ouvidor em Goiás e Jacupiranga e Cajati em São Paulo. Além disso, esses complexos são constituídos por mantos de intemperismo que geram depósitos minerais residuais como de apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$), pirocloro ($(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$), barita (BaSO_4), anatásio (TiO_2) e vermiculita ($(\text{MgFe}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Grasso, 2015).

Segundo a *U.S. Geological Survey* (2020), o Brasil é um dos maiores produtores de fosfato do mundo, no entanto chega a produzir aproximadamente 20 vezes menos do que a China, a primeira colocada no ranking. A extração de bens minerais gera de forma intrínseca a produção de resíduos. Esses resíduos, quando produzidos na etapa de beneficiamento, são chamados de rejeito, e a quantidade gerada é variável dependendo do minério lavrado. Segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) (2012), entre os anos de 1996 e 2005 a produção de rejeito aumentou 1,4 vezes, tendo os principais minérios contribuintes o ferro (35,08%), ouro (13,82%), titânio (12,55%) e fosfato (11,33%). A previsão é que a quantidade total de rejeitos de mineração no período de 2010 até 2030 aumente de 348 milhões de toneladas para 684 milhões de toneladas, sendo que os resíduos de mineração de rocha fosfática aparecem em segundo lugar neste setor (Figura 1).

Figura 1 – Contribuição média de cada substância



Fonte: Adaptado de Ipea (2012)

O beneficiamento de um mesmo minério pode dar-se de diversas formas dependendo da tecnologia/investimento disponível, teor e geologia local. Resumidamente, o processamento de rocha fosfática envolve etapas de moagem, pré-classificação, classificação, separação magnética, deslamagem, condicionamento, remoagem e flotações de barita e apatita. Dessa maneira, são gerados três tipos de rejeitos, que são os magnéticos (magnetita), lamas e rejeitos provenientes da flotação (Bittar, 2006).

2.2 DISPOSIÇÃO DE REJEITOS E IMPACTOS AMBIENTAIS

A forma de disposição de rejeitos mais usual é em barragem por possuir o menor custo entre as opções citadas. Sua estrutura pode ser feita a partir de solos, estéreis gerados durante a lavra ou pelo próprio rejeito. A barragem sofrerá diversos alteamentos durante toda a vida útil do empreendimento para o seu custo ser melhor distribuído. Os métodos utilizados nas de barragens a céu aberto são a montante, jusante ou linha de centro.

No método de montante, inicialmente, é construído um dique de partida com material argiloso ou material rochoso granuloso bem compactado. Posteriormente, o rejeito será lançado da crista do dique de partida para montante, formando, então, uma praia de deposição que se adensará com o tempo, servindo de fundação para o próximo alteamento. Este procedimento irá se repetir até que se atinja o limite estabelecido previamente (Do Carmo *et al.*, 2017). Desde 2019, após o acidente com a barragem em Brumadinho (MG) este método não pode ser mais

utilizado no Brasil e as empresas que ainda o utilizam têm até 2027 para descaracterizar suas barragens.

Para o método de jusante, será construído o dique de partida, assim como no de montante, diferenciando-se pelo sentido dos alteamentos. A simples mudança no sentido do alteamento aumenta a eficiência do controle das superfícies freáticas, diminuindo as chances de ocorrências de liquefação (perda de atrito entre os grãos) e *piping* (erosão interna na barragem) e aumentando a resistência a forças sísmicas. Contudo, necessita de grande quantidade de materiais para sua construção e em uma maior área de ocupação. Também, não permite cobertura vegetal já que o material será sobreposto e em locais com alta pluviosidade pode ocorrer uma má compactação, necessitando esperar a estiagem (Naeini e Akhtarpour, 2018).

O método de linha de centro é o intermediário aos outros dois, busca aproveitar suas vantagens e diminuir suas desvantagens. A partir da construção do dique de partida, o rejeito continua sendo lançado da crista do talude, porém o alteamento ocorrerá em cima do eixo de simetria da barragem (Schoenberger, 2016).

2.3 RECUPERAÇÃO DE RESÍDUOS DE MINERAÇÃO

Além de um possível risco ao meio ambiente, o gerenciamento dos resíduos produzidos pelas minerações representa custo econômico para as empresas mesmo depois que a exploração no local tenha terminado. Com isso, diversas soluções para estes materiais vêm sendo desenvolvidas. Além dos métodos alternativos de disposição já citados, algumas pesquisas visam a sua utilização na construção civil (Franco *et al.*, 2014; Silveira, 2015), na produção de vidro (Rincón *et al.*, 2018), como catalisadores em reações eletro-Fenton (Dos Santos *et al.*, 2019) e para obtenção de geopolímeros (Capasso *et al.*, 2019; Perumal *et al.*, 2019).

Quando se trata de rejeitos de rochas fosfáticas, as possíveis aplicações são limitadas e dependem da composição do rejeito. Idrissi *et al.* (2021) analisou nove diferentes camadas estratigráficas entre os leitos de minério - que eventualmente podem ser descartadas no beneficiamento - de um depósito de fosfato em Marrocos. Com base na sua composição mineralógica e química propôs quatro possíveis aplicações: em cerâmica, cimento industrial, melhoramento da estabilização em drenagens ácidas de mina e confecção de geopolímeros.

Diferentemente de Marrocos, os depósitos de fosfato brasileiros, incluindo o deste trabalho, são em sua maioria ígneos. As principais diferenças entre ambos são o formato dos depósitos que favorecem uma menor diluição nos depósitos sedimentares e os teores de P_2O_5 mais baixos nos depósitos de origem ígnea (Steiner *et al.*, 2015). Seguindo as propostas de Idrissi *et al.* (2021), o material utilizado neste trabalho poderia ser aplicado na produção de materiais pozolânicos e materiais hidráulicos. No caso para aplicação em geopolímeros, como será mostrado no Capítulo 3, a baixa concentração de alumínio na composição do resíduo requer a adição de matéria primeira contendo Al_2O_3 , como o metacaulim. No entanto, a incorporação do resíduo constitui-se, ainda, uma vantagem adicional quando se leva em conta a inertização desse resíduo.

Alguns geopolímeros à base de rejeitos de fosfato já foram relatados anteriormente, como Moukannaa *et al.* (2018) que substituíram o metacaulim e cinzas volantes (resíduos comuns mais utilizados) em até 50% de massa e alcançou resistência mecânica de até 63 MPa, dependendo da composição. Hamdane *et al.* (2021) também utilizaram rejeitos de mineração de fosfato não calcinado, e reportaram valores de resistência mecânica entre 46 e 49 Mpa. Neste trabalho, os autores concluíram que cura térmica a 50°C contribui para a estabilidade química e física do geopolímero.

Outras opções de utilização de rejeitos de fosfato são na construção civil. El Machi *et al.* (2021) utilizaram a ganga de uma mineração de rocha fosfática em Marrocos para produção de agregados para concreto substituindo os agregados naturais. As resistências dos concretos não se mostraram suficientes para utilização em partes estruturais, mas demonstraram qualidade suficiente para utilização em pavimentos de calçadas e paredes comuns. Ettoumi *et al.* (2021) utilizaram 100% de rejeito do processamento de uma mineração de fosfato para produzir tijolos a três diferentes temperaturas, mas somente na temperatura mais alta, de 1100 C°, o material resultou em qualidade suficiente para uso, sem a necessidade de nenhum aditivo ou aglutinante.

Algumas pesquisas reportam o uso do rejeito do beneficiamento da rocha fosfática na própria cadeia produtiva da indústria. Nie *et al.* (2020) utilizaram os resíduos da barragem como adsorvente de dióxido de enxofre, que é originado durante a cadeia de produção de compostos à base de fósforo. Desta forma, dois objetivos foram alcançados: a redução de custos do processo de dessulfurização e a reciclagem do rejeito.

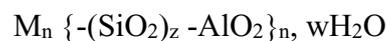
Finalmente, é possível ainda destacar a lavra de rejeitos, considerando a presença de elementos de terras raras em sua composição. Alguns depósitos de fosfato podem ser fontes de

elementos terras raras (Eskanlou e Huang, 2021), além de elementos traços que são descartados como ganga e, muitas vezes, o total descartado supera o total produzido anualmente destes elementos, como é o caso do escândio, háfnio, berílio, gálio, germânio e ETR (Chen e Graedel, 2015). Entretanto, a extração desses elementos requer o desenvolvimento de tecnologia que viabilizem técnica e economicamente sua exploração.

2.4 GEOPOLÍMEROS

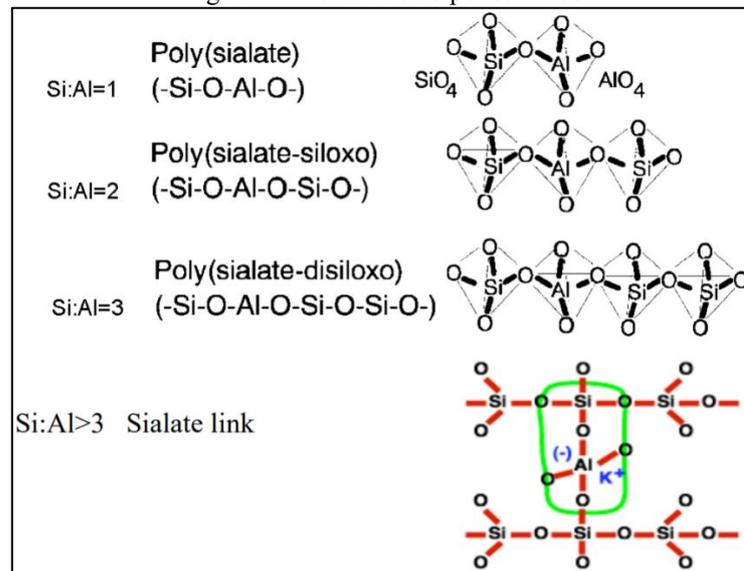
Geopolímeros são definidos como polímeros inorgânicos formados por cadeias de silício e alumínio obtidos em matérias primas de origem geológica e dependente de ativação termal (Davidovits, 1994; Pinto, 2006). A maior vantagem dos geopolímeros é sua fácil obtenção e moldagem, baixo custo e uma produção verde. Também podem ser considerados como precursores de zeólitas (Davidovits, 2008), o que os fazem possuir uma série de aplicações, como adsorção de metais pesados e corantes (Chen *et al.*, 2020; Maleki *et al.*, 2020), capacidade tamponante (Ascensão *et al.*, 2017) e captura de gases como CO₂ (Minelli *et al.*, 2016; Papa *et al.* 2019; Freire *et al.*, 2020).

O nome polissialato foi denominado para a química de geopolímeros a base de sílica e alumínio. Este é uma forma abreviada para poli-silico-aluminato. A rede formada pelo sialato baseia-se em tetraedros de SiO₄ e AlO₄ que se ligam alternadamente compartilhando os oxigênios. Íons positivos devem estar presentes nas cavidades da estrutura para equilibrar a carga negativa do Al³⁺ (Davidovits, 1994). A fórmula empírica dos polissialatos é:



Em que M é um cátion como potássio, cálcio ou sódio; n é o grau de policondensação; z é 1, 2, 3 e w a quantidade de água (Davidovits, 1991). Essa cadeia de moléculas apresenta estrutura semicristalina a amorfa. O arranjo tridimensional entre os tetraedros de silício e alumínio variam de acordo com a razão Si/Al (Figura 2).

Figura 2 – Estruturas do polissialatos

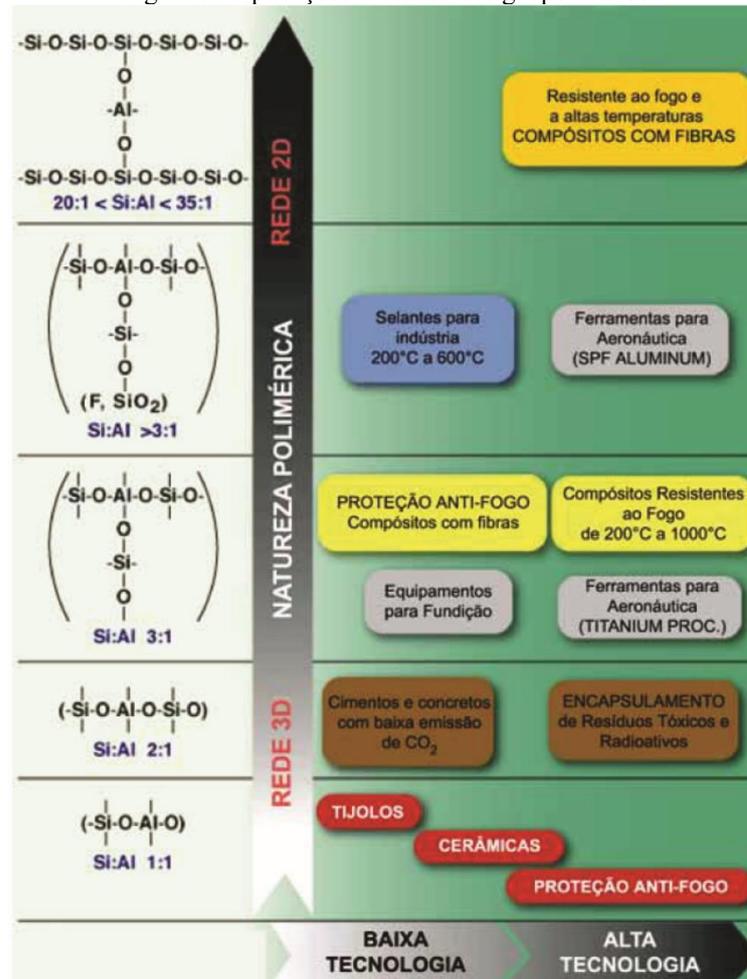


Fonte: Souza (2021).

A proporção de sílica e alumínio influencia na aplicabilidade dos geopolímeros, como demonstrado na Figura 3, pois determina suas características. Após a geopolimerização, que é um processo exotérmico, o resultado é um polímero de cadeia muito longa.

A geopolimerização pode ser comumente dividida em três etapas. A primeira é a dissolução, onde os aluminossilicatos sólidos são dissolvidos pela presença de água e do ativador alcalino. Posteriormente acontece a reorientação dos átomos na estrutura e finalmente a solidificação em que a água é quase completamente eliminada e o material apresenta-se na forma final (Davidovits, 1989).

Figura 3 –Aplicações de diferentes geopolímeros



Fonte: Pinto (2006).

Além das proporções citadas, Davidovits (1982) sugeriu alguns outros limites para a otimização de durabilidade e resistência dos geopolímeros (Tabela 1). Visto que nem sempre materiais naturais ou rejeitos conseguem ficar dentro dos limites propostos, são necessárias algumas dosagens de mais de um material para melhorar a composição.

Tabela 1 - Proporções sugeridas para geopolímeros

Nome	Razões Molares
Ativador	SiO ₂ :Na ₂ O = 1,85
Metacaulim	Na ₂ O:SiO ₂ entre 0,2 e 0,48
	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ entre 3,30 e 4,50
	Na ₂ O:Al ₂ O ₃ entre 0,80 e 1,60
Entre Ativador e Metacaulim	H ₂ O:Na ₂ O entre 10 e 25

Fonte: Adaptado de Davidovits (1982).

Os materiais contendo aluminossilicatos na sua estrutura podem ser passíveis de ativação alcalina. Algumas matérias primas alternativas podem ser citadas, tais como cinzas volantes, resíduos de construção, escórias de alto forno, argilas, metacaulim, dentre outros (Pinto, 2006).

O metacaulim é um material cerâmico produzido a partir da calcinação do caulim em temperaturas entre 500 e 900 °C. A argila calcinada é mais utilizada por possuir uma melhor resistência mecânica do que sua versão *in natura*. A utilização do metacaulim como material pozolânico tem aumentado recentemente na produção de concretos de alta resistência e na síntese de geopolímeros (Hubadillah *et al.*, 2016).

Para aumentar as possibilidades de aplicabilidade dos geopolímeros, é possível incorporar poros na sua estrutura de diversas formas, sendo a mais comum a técnica de criar microporos de forma mecânica ou química na matriz do material (Tan *et al.*, 2020). O alumínio metálico, silício em pó e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) são os materiais mais comuns utilizados na técnica (Medri *et. al.*, 2013). Esses geopolímeros porosos podem ser utilizados como agente tamponante de umidade (De Rossi *et al.*, 2019), suporte de catalisadores e/ou membranas de filtração, como mostrado na seção a seguir.

2.4.1 Membranas geopoliméricas

Uma membrana é uma barreira que separa duas fases e restringe o transporte de uma ou múltiplas espécies químicas de forma total ou parcial. Sendo assim, o processo de separação por membranas surgiu como um método alternativo para o tratamento de esgoto e é usado para fracionamento de misturas, soluções e suspensões envolvendo tamanhos e composições

químicas variadas como fungos, bactérias, emulsões de óleo, proteínas, íons inorgânicos, etc. (Habert, Borges e Nobrega, 2005).

O avanço do processo de separação por membrana (SM) deve-se por sua competitividade frente a outros métodos, já que consome menos energia, não necessita reagentes, possui recuperação seletiva e opera em temperatura ambiente (Ren *et al.*, 2010). As membranas em si podem ser classificadas de acordo com os materiais as quais são constituídas: poliméricas orgânicas ou inorgânicas. Essas últimas têm recebido destaque, já que possuem uma melhor resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e estabilidade química (Basumatary *et al.*, 2016).

Mesmo com diversas vantagens, a SM tem como principal desvantagem a formação de um resíduo secundário e o *fouling* (entupimento), que é um processo que ocorre durante a filtração devido ao acúmulo de partículas que causam o bloqueio dos poros, provocando uma diminuição no fluxo de permeado e acarretando em um maior consumo energético no decorrer do tempo (Leong *et al.*, 2014; Zhang e Ding, 2015).

A tecnologia e aplicabilidade acerca de membranas poliméricas orgânicas já foi amplamente estudada, tendo perdido espaço para membranas inorgânicas que oferecem mais vantagens, como maior resistência mecânica, resistência a altas temperaturas e excelente estabilidade química (Basumatary *et al.*, 2016).

No grupo das membranas inorgânicas, os geopolímeros são uma das opções mais amigáveis ao meio ambiente frente às de cerâmicas tradicionais, já que oferecem a possibilidade de utilização de resíduos em sua composição e, também, a não emissão de CO₂ durante a sua produção, além de terem se mostrado promissoras na remoção de metais pesados (Ge *et al.*, 2015; Novais *et al.*, 2016).

He *et al.*, (2020) propuseram uma membrana de geopolímero constituída de zeólitas do tipo Li-ABW, feita a partir de cinzas volantes e um tratamento hidrotermal, para a remoção de cromo hexavalente (CrVI) de soluções aquosas. A membrana foi capaz de reter até 85,45 % do contaminante a uma concentração de 1000 mg L⁻¹, resultado superior à de outras membranas inorgânicas.

A membrana geopolimérica produzida por Chen *et al.*, (2020) era constituída de Cromo III e foi empregada na remoção de corante de águas residuais juntamente com um processo de fotocatalise. Uma maior concentração de CrIII aumentou a eficiência do processo,

mas reduziu o fluxo de água. Contudo, após 100 min foi possível obter 100 % de degradação de um corante verde.

Subaer *et al.*, (2020) por sua vez, utilizaram uma membrana de geopolímeros para aplicar a técnica de pervaporação na purificação de etanol, separando-o da água. A matéria prima utilizada na confecção das membranas foi solo laterítico. Os resultados foram promissores, a membrana possuía alto nível de cristalinidade e poros de tamanhos suficientes para realizar a separação água-etanol. Porém, o alto fluxo e a hidrofiliabilidade da membrana diminuíram a seletividade da mesma. Foi sugerido o revestimento da membrana com material hidrofóbico para melhorar a seletividade e aumentar a pureza do etanol.

Para tratamento de um corante verde de indústria de papel, Xu *et al.* (2019), produziu uma membrana desenvolvida a partir de metacaulim e peróxido de hidrogênio para aumentar a porosidade da mesma. Os resultados obtidos foram que a quantidade ótima de peróxido na composição foi de 1% da massa e a concentração de sólidos suspensos obtida foi de até 0,79 mg L⁻¹, sendo valores abaixo de 20 mg L⁻¹ permitidos.

Na Tabela 2, encontram-se compilados estes e outros dos principais resultados obtidos em estudos com o uso de membranas geopoliméricas nos últimos anos. Em sua maioria, as membranas utilizaram metacaulim em sua composição como fonte de aluminossilicatos, seguido por escória de alto forno. Outras fontes de aluminossilicatos também foram utilizadas sem ou com a presença do metacaulim, como o biochar, solo laterítico e cinzas volantes.

Tabela 2 – Aplicações de membranas geopoliméricas

Materiais precursores	Proporção Molar mássica	Área BET (m² g⁻¹)	Resistência Mecânica (MPa)	Permeabilidade (m·s⁻¹)	Pressão de operação (bar)	Aplicações	Principais resultados	Referência
Metacaulim e Silicato de sódio	SiO ₂ :Na ₂ O = 1	63,31	19,6	2,27×10 ⁻⁴		Separação etanol/água (C ₂ H ₅ OH/H ₂ O)	70% de separação C ₂ H ₅ OH/H ₂ O	Zhang <i>et al.</i> , 2014
Metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio	NaOH:Al ₂ O ₃ = 0,8 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 2,96 H ₂ O:Na ₂ O = 19	39,66	18,67	0,0028	1	Remoção de Ni ²⁺ de água residual	96,37% de remoção de Ni ²⁺	Ge <i>et al.</i> , 2015
Escória de alto forno e hidróxido de sódio	NaOH:Escória = 4 H ₂ O:Escória = 42			9,16×10 ⁻⁵	0,001	Separação etanol/água (C ₂ H ₅ OH:H ₂ O)		Azarshab <i>et al.</i> , 2016
Metacaulim, hidróxido e silicato de potássio, peróxido de hidrogênio e albumina de clara de ovo	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 3,53 K ₂ O:SiO ₂ = 0,29 H ₂ O:K ₂ O = 15,1 H ₂ O ₂ = 3%		20,4			Atuar como suporte		Bai e Colombo, 2017
Metacaulim, silicato de sódio, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio	Metacaulim:soluções de sódio/água = 2:1,7:0,25 H ₂ O ₂ = 1%		~5,5	0,068	2	Remoção de corante verde	99,6% redução turbidez; 100% redução de Nano-Al ₂ O ₃ ; e 99,73% redução de sólidos suspensos	Xu <i>et al.</i> , 2019

Materiais precursores	Proporção Molar mássica	Área BET (m² g⁻¹)	Resistência Mecânica (MPa)	Permeabilidade (m·s⁻¹)	Pressão de operação (bar)	Aplicações	Principais resultados	Referência
Argila natural (caulim) e cinza de pirrotita	Argila:Pirrotita = 1		27,42	2,29	1	Tratamento de águas residuais (curtume e laticínios)	99% redução turbidez 11% redução condutividade 94% redução de óleos e gordura	Hatimi <i>et al.</i> , 2020
Cinzas volantes, sílica e hidróxido de lítio		30,19	30,19	2,36x10 ⁻⁴	0,1	Remoção de Cromo (IV)	85,35% de remoção CrVI	He <i>et al.</i> , 2020
Metacaulim; biochar; silicato e hidróxido de sódio; peróxido de hidrogênio		37,46			0,9	Degradação tetraciclina	99% de degradação da tetraciclina	Huang <i>et al.</i> , 2020
Escória de alto forno; resíduos de tratamento de água; hidróxido de sódio; silicato de sódio; e peróxido de hidrogênio	SiO ₂ :Na ₂ O = 1,5		6,95			Atuar como suporte		Ji <i>et al.</i> , 2020

Materiais precursores	Proporção Molar mássica	Área BET (m² g⁻¹)	Resistência Mecânica (MPa)	Permeabilidade (m·s⁻¹)	Pressão de operação (bar)	Aplicações	Principais resultados	Referência
Metacaulim; silicato e hidróxido de sódio; e peróxido de hidrogênio	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 3,6 Al ₂ O ₃ :Na ₂ O = 1 Na ₂ O:H ₂ O = 12 H ₂ O ₂ = 1,25					Remoção de céσιο de efluente radioativo	250mg Cs/g adsorvidos	Petlitchkaia e Poulesquen, 2020
Solo laterítico; silicato e hidróxido de sódio	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 2,5 Na ₂ O:SiO ₂ = 0,4 H ₂ O:Na ₂ O = 10			10,18		Separação etanol/água (C ₂ H ₅ OH/H ₂ O)		Subaer <i>et al.</i> , 2020
Metacaulim; silicato e hidróxido de sódio; e peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂ = 1%			0,46	1	Remoção de Violeta Genciana	99% de remoção	Zhang <i>et al.</i> , 2020

Com a infinidade de rejeitos e resíduos produzidos pelas indústrias de mineração, as possíveis soluções para utilizações desses materiais são igualmente grandes. Atualmente, a maioria dos estudos concentram-se no setor de construção, principalmente para serem utilizados como material de carga e aditivos para cimento e concreto. Como a produção de cimento emite grandes quantidades de CO₂ ($5,9 \times 10^9$ ton em 2020), estudos avançaram para aplicação dos rejeitos em geopolímeros por se tratarem de materiais “mais verdes”. Entretanto, mais estudos são necessários para ampliar as aplicações, visto que cerca de $9,5 \times 10^9$ toneladas de rejeitos são acumuladas por ano ao redor do mundo. Estes podem apresentar diversas composições mineralógicas que podem ser aplicados na produção de geopolímeros ou favorecer outras tecnologias (Lazorenko *et al.*, 2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e a metodologia de produção dos geopolímeros e confecção das membranas, bem como as técnicas de caracterização dos mesmos.

3.1 SÍNTESE DO GEOPOLÍMERO E FABRICAÇÃO DAS MEMBRANAS

Os materiais usados para a confecção dos geopolímeros foram:

- Caulim da Caulisa Kaolin Comércio e Beneficiamento de minérios (Campina Grande, PB, Brasil);
- Rejeitos de mineração de fosfato (GO, Brasil);
- Silicato de Sódio Neutro ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,2$; Quimidrol);
- Hidróxido de Sódio (NaOH, pureza 97 %, NEON);
- H_2O_2 (30 % Sigma-Aldrich).

O rejeito foi previamente seco em uma estufa a 100 °C por 24 h e o caulim foi calcinado em uma mufla a 900 °C por 1 h para a obtenção do metacaulim, a composição química dos materiais sólidos é mostrada na Tabela 3. Com base em sua composição mássica, três formulações (G0, G1 e G2) foram desenvolvidas (Tabela 4).

Tabela 3 - Composição química do rejeito de fosfato (RJ) e do metacaulim (MK) utilizados neste estudo.

Composição %	RJ	MK
Al₂O₃	2,03	44,20
SiO₂	49,26	54,30
Fe₂O₃	20,78	0,30
CaO	3,85	0,00
K₂O	0,19	1,00
MgO	1,02	0,00
MnO	0,87	0,00
Na₂O	< 0,05	0,00
P₂O₅	4,40	0,00
TiO₂	9,02	0,00
Perda ao fogo	3,08	0,00

Fonte: Adaptado de Freire *et al.*, (2020).

As membranas geopoliméricas foram sintetizadas com diferentes quantidades de peróxido de hidrogênio, baseadas nas proporções listadas na Tabela 2, considerando as seguintes proporções mássicas: SiO₂:Al₂O₃ = 3,25; Na₂O:SiO₂ = 0,31; Na₂O:Al₂O₃ = 1,00; e H₂O:Na₂O=12,00 (Ghanbari; Hadian; Nourbakhsh, 2015).

Tabela 4 – Formulação das membranas de geopolímeros

Geopolímeros	Composição (%)					
	Rejeito	Metacaulim	Silicato de Sódio	Hidróxido de Sódio	Água	Peróxido de Hidrogênio
G0	19,52	34,63	12,59	10,71	22,54	0,00
G1	19,36	34,34	12,49	10,62	22,31	0,88
G2	19,44	34,49	12,54	10,66	22,35	1,51

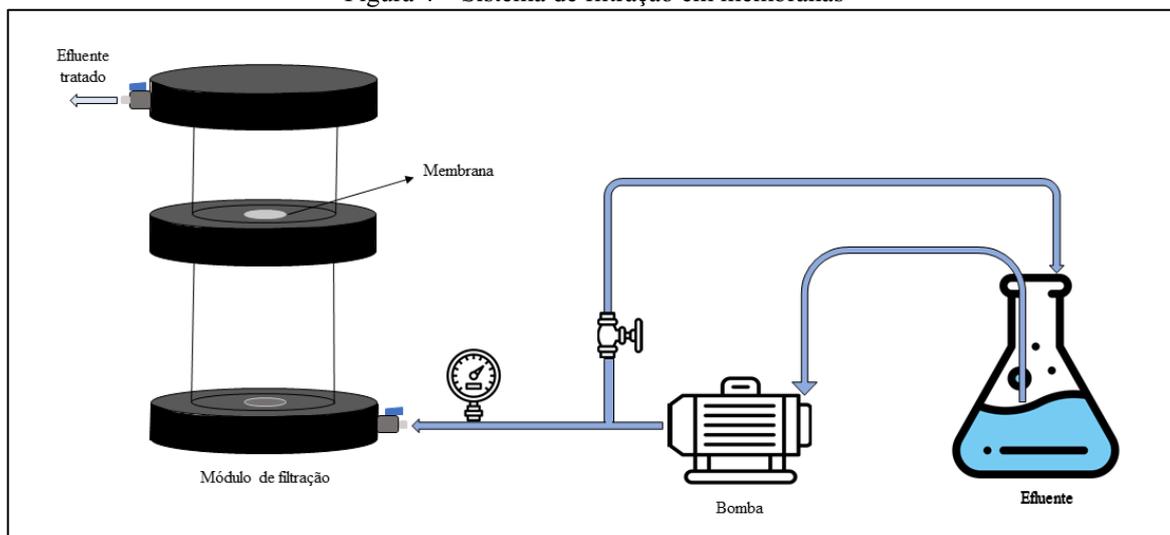
Fonte: Próprio autor.

A preparação dos geopolímeros compreende as seguintes etapas: (i) preparação do ativador alcalino dissolvendo o hidróxido de sódio em água destilada e silicato de sódio em constante agitação por 15 min; (ii) adição do ativador alcalino no recipiente contendo os sólidos (RJ e MK) e agitação em um agitador mecânico por mais 15 min a 200 rpm; (iii) adição do peróxido de hidrogênio (quando aplicado) e agitado rapidamente para que as bolhas formadas não se dissipassem; (iv) processo de cura térmica do material em moldes cilíndricos de policloreto de vinila (PVC) 21 mm x 45 mm em uma estufa a 65 °C por 48 h; (v) retirada do molde e processo de cura submersa dos geopolímeros por 26 dias em água deionizada em temperatura ambiente; (vi) por último, as amostras foram lavadas em água destilada e secas à temperatura ambiente. Após o processo de cura as amostras foram cortadas em discos de $21,1 \pm 0,1$ mm de diâmetro e $0,8 \pm 0,1$ mm de espessura com auxílio de uma serra de baixa velocidade (ISOMET, 150 rpm, Buehler, Suíça).

3.2 PROCESSO DE FILTRAÇÃO

Para a realização da filtração foi construído um módulo como na Figura 4. O efluente a ser tratado é bombeado até a câmara inferior do módulo (265 ml de capacidade), que ao encher chega na parte central onde está a membrana ($3,496 \text{ cm}^2$ de área de filtração) e, após percolar através da membrana, o efluente é armazenado na câmara superior onde é retirado. Para controle da pressão de bombeamento, antes de entrar no módulo, existem um manômetro e uma válvula para escape da solução sem tratamento que retorna para o tanque de armazenamento.

Figura 4 – Sistema de filtração em membranas



Fonte: próprio autor.

As filtrações foram realizadas com quatro soluções diferentes para duas das três membranas (G0 e G1), já que a G2 mostrou-se inapta para fabricação das membranas por possuir poros excessivamente largos, permitindo que o efluente percolasse diretamente sem ser tratado. As soluções utilizadas foram: (i) água destilada para medidas de permeabilidade; (ii) ácido húmico (AH) (CAS 1415-93-6, Sigma-Aldrich, 200 mg L⁻¹, pH 6,43) diluído em água destilada; e duas soluções aquosas de sulfato de cobre (ico)anidro (CuSO₄) (CAS 7758-98-7, 159.60 g mol⁻¹, 99%, Nuclear, 36,90 mg L⁻¹) diluído em (iii) água destilada (AC) (pH 5,20) ou em (iv) água natural superficial do rio Cubatão (AR). A água natural foi coletada na estação de tratamento de água (Palhoça, Santa Catarina, Brasil) sem nenhum tratamento (pH 5,27). As principais características físico-químicas da água natural utilizada encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais características da água do Rio Cubatão (SC) utilizada neste estudo.

Parâmetros	Resultados
TOC (mg L⁻¹)	8,35 ± 0,78
Turbidez (NTU)	2,17 ± 0,77
Concentração de Cu²⁺ (mg L⁻¹)	< 0,10 µg L ⁻¹
pH	5,30 ± 0,08
Condutividade (µs cm⁻¹)	22,69 ± 0,23

Fonte: Próprio autor.

3.3 PERMEABILIDADE HIDRÁULICA E CAPACIDADE SELETIVA

Para determinar a permeabilidade hidráulica, primeiramente as membranas foram permeadas com água deionizada por 3 h a uma pressão de 2,0 bar em temperatura ambiente até o fluxo se estabilizar. A vazão foi avaliada utilizando uma proveta de 10 ml ± 0,2 ml e um cronômetro. Para a permeabilidade com água, foram retiradas triplicatas para cada pressão, que em seguida foram lidas na proveta e posteriormente pesadas em uma balança de precisão. Para a avaliação do *fouling*, somente um ponto foi retirado para cada tempo e posteriormente foram lidos na proveta (quando possível) e na balança de precisão. O fluxo de água (J_w) foi calculado com os dados obtidos através da Eq. 1, onde Q_p é a taxa de fluxo permeado (m³) e A é a área da superfície da membrana e T o tempo de permeação.

$$J_w = \frac{Q_p}{A.T} \quad (1)$$

O declínio do fluxo (DF) (Eq. 2) é a porcentagem do decaimento do fluxo até que o mesmo se estabilize, e a performance da membrana é analisada em termos de parâmetro de seleção (PS) (Eq. 3), que leva em consideração o fluxo, rejeição (R) e o declínio do fluxo a uma certa pressão; neste estudo foram utilizados os valores medidos a 2 bar. J_0 e J_s representam o fluxo inicial e estacionário respectivamente.

$$DF\% = \left(1 - \frac{J_s}{J_o}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$PS = \frac{J_o \times R\%}{DF\%} \quad (3)$$

A capacidade seletiva de uma membrana é a porcentagem de poluente ou material que se deseja separar e que fica retido durante o processo de filtração. Essa capacidade é dada pelo Coeficiente de Rejeição (R) que pode ser obtido segundo a Eq. 4, onde C_0 é a concentração inicial e C_1 a concentração final. Quanto mais próximo de 100% melhor é o resultado.

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

As concentrações de cobre foram medidas através de espectrometria de absorção atômica em um equipamento da Agilent Technologies modelo 200 Series AA. Já as concentrações de ácido húmico foram determinadas com auxílio de um espectrofotômetro Hach DR 5000. O valor de comprimento de onda utilizado foi de 254 nm.

3.4 ADSORÇÃO DE COBRE E ÁCIDO HÚMICO

Para os ensaios de adsorção, as membranas G0, G1 e G2 foram cominuídas e peneiradas em 200 mesh onde 0,025 g do passante foi colocado em um Erlenmeyer com 50ml de solução. As soluções utilizadas foram de (i) água destilada com ácido húmico (AH) (CAS 1415-93-6, Sigma-Aldrich) (11mg L⁻¹; pH 6,43); (ii) água destilada e sulfato de cobre (ico)anidro (AC) (CuSO₄) (CAS 7758-98-7, 159.60 g mol⁻¹, 99%, Nuclear) (70 mg L⁻¹; pH 5,20); (iii) água natural do rio Cubatão com o mesmo sulfato de cobre (AR) utilizado na solução ii (90 mg L⁻¹; pH 5,27).

Os frascos foram colocados sob agitação em um banho dubnoff (Dist) por 24 h a uma temperatura de 25 °C. As concentrações iniciais e finais foram medidas como descrito no final do tópico 3.3. A quantidade adsorvida (qt) é expressa em mg g⁻¹ de soluto adsorvido por grama de membrana, como demonstrado na Eq. 5, onde C_0 e C_1 são respectivamente as concentrações de soluto iniciais e finais (mg L⁻¹), V é o volume em litros e m é a massa da membrana (g)

$$qt = \frac{(c_0 - c_1) \cdot V}{m} \quad (5)$$

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS GEOPOLÍMEROS E ANÁLISE DA ÁGUA BRUTA E TRATADA

Nessa seção encontra-se a descrição das análises que foram realizadas para a caracterização do geopolímero e das soluções aquosas contendo cobre e ácido húmico.

3.5.1 Densidade aparente, absorção de água, gravidade específica aparente, porosidade aparente, volume de poros abertos e fechados

Os métodos para os cálculos foram segundo a ASTM Internacional C20-00 (2015) no Laboratório de Sistemas de Poros (LASIPO) da UFSC-Florianópolis. Inicialmente as amostras tiveram os dados de peso seco (D , em g), peso saturado (W , em g) e massa suspensa (S , em g) aferidos. A medida D foi realizada com a amostra seca em temperatura ambiente, W foi obtida com a amostra saturada em água destilada e posteriormente associada a uma bomba a vácuo (-500 psi, Fisatom) para a completa remoção de ar dos poros e S foi obtida com a amostra ainda saturada com auxílio de uma balança hidrostática que mantinha a amostra suspensa dentro de um recipiente com água destilada. A partir desses dados foi possível calcular o volume exterior (V_e , em cm^3), volume de poros abertos (PA , em cm^3), volume de poros impermeáveis (PI , em cm^3), porosidade aparente (P , em %), absorção de água (A , em %) e densidade aparente (B , em g cm^{-3}).

$$V_e = W - S \quad (6)$$

$$PA = W - D \quad (7)$$

$$PI = D - S \quad (8)$$

$$P = \frac{PA}{V_e} \quad (9)$$

$$A = \frac{PA}{D} \quad (10)$$

$$B = \frac{D}{ve} \quad (11)$$

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico dos materiais foi investigado utilizando um analisador DTG 60/60H (Shimadzu) no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da UFSC-Florianópolis, em atmosfera inerte (N₂), desde temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de 10 °C·min⁻¹.

3.5.3 Composição química

As análises de fluorescência de raio-X (FRX) foram utilizadas para quantificar os óxidos presentes nas amostras. Os ensaios foram realizados com um equipamento Panalytical-AXIOS Max no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM) do Senai-Criciúma.

3.5.4 Composição mineralógica

A composição mineralógica foi feita através de difração de raio-X em um equipamento MiniFlex 600 DRX da Rigaku no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) UFSC-Florianópolis. As medidas foram feitas de 2° - 90° a uma velocidade 3° min⁻¹ e um *step size* de 0,05.

3.5.5 Morfologia

A superfície dos geopolímeros foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) UFSC-Florianópolis, em um equipamento do modelo JEOL JSM-6390LV e através de microscopia óptica (MO) no Laboratório de Materiais (LabMat) UFSC- Florianópolis, em um microscópio óptico Leica DM4000 M LED com lente modelo Leica DFC450. As imagens obtidas através

da MO serviram de base para os cálculos de tamanho de poros através do software ImageJ. Para a análise no MEV, as amostras foram cobertas com ouro, fixadas em uma fita de carbono e as magnitudes escolhidas foram de 500x, 1000x e 2000x. Para o microscópio óptico, as magnitudes utilizadas foram de 50x e 100x, sem a necessidade de nenhum tratamento prévio das amostras.

3.5.6 Ensaio de compressão

O ensaio de compressão uniaxial foi realizado em um equipamento da Istron modelo 5569 no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (Nanotec) UFSC-Florianópolis. O ensaio foi realizado em triplicata após o período final de cura das amostras. Os corpos de prova seguiram a proporção de diâmetro e altura de 1:2 e a taxa de compressão do equipamento foi de 5000 N min⁻¹.

3.5.7 Condutividade elétrica das soluções aquosas

A condutividade elétrica foi feita através de um equipamento da marca Digimed DM 32, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) UFSC-Florianópolis. O ensaio foi realizado nas etapas de filtração e adsorção para as soluções de água do rio com e sem cobre, em água pura com cobre ou ainda com ácido húmico.

3.5.8 pH

O pH foi medido nas soluções de água do rio com e sem cobre, em água pura com cobre e água pura e ácido húmico para os ensaios de filtração e de adsorção. As medidas foram realizadas em um peagâmetro Quimis modelo Q 400A no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) UFSC-Florianópolis.

3.5.9 Turbidez

As medidas de turbidez foram realizadas para água do rio com e sem cobre antes e depois das filtragens e ensaios de adsorção e também para as soluções de água pura com ácido

húmico ou com cobre. Os testes foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) UFSC-Florianópolis em um turbidímetro modelo TD-200 da Instrutherm.

3.5.10 Carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total (TOC) das soluções aquosas foram realizadas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) UFSC-Florianópolis, em um equipamento Shimadzu TOC-VCPH. As amostras analisadas foram as de água do rio com e sem cobre, antes e depois da etapa de filtração. Nenhuma correção de pH foi necessária para leitura, já que o catalisador usado pelo equipamento (platina) só permite pH abaixo de 7.

3.5.11 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi obtido em diferentes valores de pH (2 – 12) utilizando um equipamento Malvern Zetasizer Nanosizer no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) UFSC-Florianópolis. Para esta análise as membranas foram analisadas em pó (325 mesh) e posteriormente dispersadas em água destilada a diferentes pHs (0,1 mg L⁻¹) através de ultrassom por 1 h. Os pHs das soluções foram ajustados com HCl (1M) e/ou NaOH (1M).

3.5.12 Área BET

A determinação da área superficial e distribuição de tamanho de poros dos geopolímeros foi feita utilizando um Autosorb (Quantachrome Instrument, EUA) que através dos valores de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) fornece os dados para obtenção das isotermas. O ensaio foi realizado na Central de Análises (EQA) UFSC-Florianópolis. As áreas superficiais dos sólidos foram determinadas através do modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET).

3.5.13 Funcionalidades químicas através de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As ligações químicas presentes na estrutura dos geopolímeros foram identificadas através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (Labinc) UFSC-Floranópolis. Os ensaios foram feitos em temperatura ambiente em um equipamento PerkinElmer Spectrum 100, na região de 4000 e 400 cm^{-1} com resolução espectral de 2 cm^{-1} . Nesta análise, os resultados foram obtidos pelo método pó, empregando pastilhas de KBr. Para isso, na preparação da pastilha foi utilizada a mistura de 1% de amostra em KBr.

3.5.14 Espectroscopia de ressonância nuclear magnética (NMR)

Os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (MAS NMR) para o núcleo ^{27}Al foram realizados no *Laboratorio de Nuevos Materiales Inorgánicos* (NMI) da Universidade de Málaga, na Espanha. O equipamento utilizado foi da Bruker modelo AVIII HD 600, com campo de força de 14,1 T na frequência de ressonância de 156,4 MHz, utilizando uma sonda de tripla ressonância para rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). As amostras de membranas foram lavadas para retirada do excesso de sódio não reagido até a estabilização do pH, posteriormente foram maceradas e peneiradas, onde o passante da peneira de 150 mesh e retidos na de 200 mesh foram utilizados para o ensaio. Já a amostra de rejeito passou somente pela etapa de peneiramento. O pó foi, então, compactado em um rotor de zircônia de 2,5 mm e submetido a rotação no ângulo mágico para remoção dos efeitos de anisotropia. A frequência de rotação foi de 20 kHz.

Os espectros de ^{27}Al foram obtidos utilizando pulsos de 1 μs e tempo de ciclo de 5s, obtendo 200 varreduras. Uma solução externa de tetrametilsilano (TMS) foi empregada como referência para o deslocamento químico juntamente com uma outra solução de 1 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

3.5.15 Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS)

Para análise química das superfícies das membranas e determinar os sítios ativos de adsorção antes e depois dos ensaios de adsorção, foi empregada a técnica XPS, utilizando um aparelho analisador PHI Versa Probe II (Physical Electronics), pertencente ao *Laboratorio de Nuevos Materiales Inorgánicos* (NMI) da Universidade de Málaga, na Espanha. O equipamento

utiliza, como fonte de raios-x, um ânodo monocromático Al-K α (100 μ m, 26 W, 20 kV e 1486,6 eV) e um neutralizador de carga de feixe duplo. Fotoelétrons Cu 2p $_{3/2}$, Ag 3d $_{5/2}$, e Au 4f $_{7/2}$ em 932,7, 368,2 e 84,0 eV, respectivamente, foram usados para calibração. A linha Au 4f $_{7/2}$ foi registrada com 0,73 eV FWHM com energia de ligação (BE) de 84 eV com energia de passagem de 23,5 eV. Os espectros registrados foram ajustados usando curvas Gaussianas-Lorentzianas, e para determinar as porcentagens atômicas foi levado em consideração o fator de sensibilidade de área correspondente a diferentes regiões espectrais medidas. energia de ligação dos diferentes níveis do núcleo do elemento com maior precisão. A energia de ligação do elétron foi calibrada usando a posição do pico C 1s (284,8 eV) do carbono adventício. As amostras analisadas foram as membranas G0, G1 e G2 antes da adsorção e após adsorção nas soluções de AH, AC e AR como descrito no item 3.4 deste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de caracterização dos materiais e membranas, bem como suas performances na filtração e adsorção encontram-se neste capítulo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

As propriedades mecânicas e volume de poros são conhecidos como parâmetros importantes para a performance de membranas (Bai e Colombo, 2017). Os resultados do ensaio de esforço a compressão, densidade aparente e porosidade das membranas (G0, G1 e G2) encontram-se na Tabela 6. O efeito da adição de peróxido de hidrogênio na porosidade dos materiais geopolimérico tem sido extensivamente estudado (Hsieh *et al.*, 2013; De Rossi *et al.*, 2019; Yan *et al.*, 2019). Como esperado, quando peróxido de hidrogênio é adicionado em maior quantidade na formulação do geopolímero, a resistência mecânica diminui devido ao aumento da porosidade do material uma maior concentração do composto diminui a resistência e aumenta a porosidade do material. A adição de uma maior quantidade de H₂O₂ leva a uma maior liberação de O₂ durante a síntese, aumentando a quantidade de ar no material e resultando na redução da densidade aparente, poros impermeáveis e resistência a compressão e aumento da porosidade (Feng *et al.*, 2015).

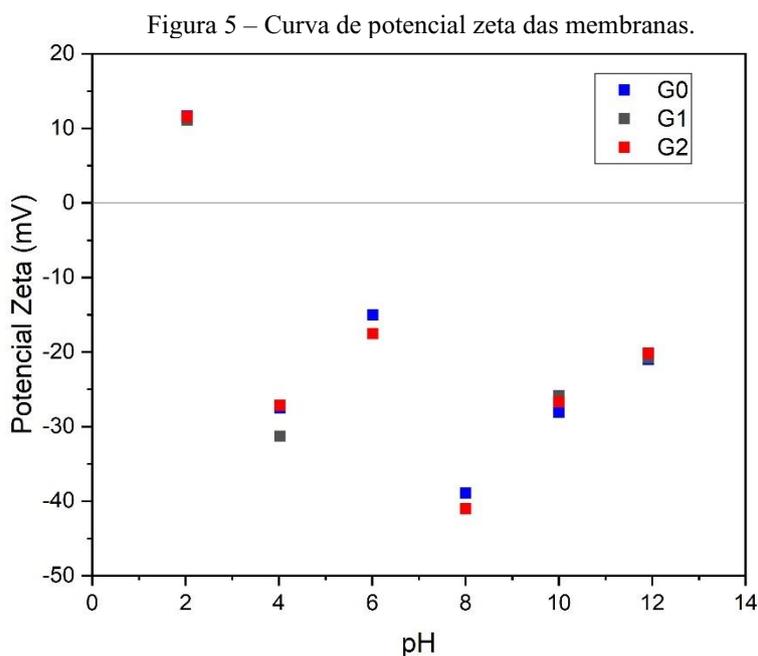
Tabela 6 – Caracterização física e química das membranas geopoliméricas G0, G1 e G2.

Membranas	G0	G1	G2	
Resistência à compressão (MPa)	43,67 ± 4,22	17,06 ± 2,57	11,15 ± 1,05	
Densidade aparente (g cm ⁻³)	1,52 ± 0,01	1,35 ± 0,01	1,12 ± 0,01	
Absorção de água (vol%)	15,17 ± 0,41	24,08 ± 0,06	27,71 ± 1,22	
Volume de poros abertos (cm ³ g ⁻¹)	3,94 ± 0,18	5,18 ± 0,08	5,26 ± 0,21	
Volume de poros impermeáveis (cm ³ g ⁻¹)	13,11 ± 0,46	10,79 ± 0,082	11,25 ± 0,20	
Composição química (%)	Al ₂ O ₃	24,65	22,38	22,34
	SiO ₂	53,59	46,15	46,15
	Na ₂ O	12,15	11,45	11,53
	Fe ₂ O ₃	0,28	6,10	6,09
	CaO	< 0,05	1,33	1,36
	K ₂ O	0,59	0,55	0,57
	MgO	< 0,05	0,25	0,24
	MnO	< 0,05	0,28	0,28
	P ₂ O ₅	< 0,05	1,10	1,11
	TiO ₂	< 0,05	2,90	2,87

Fonte: Próprio autor.

4.1.1 Ponto de carga zero

A carga elétrica dos geopolímeros produzidos neste trabalho mostrou comportamentos semelhantes em diferentes pHs (Figura 5). Todos os 3 materiais possuem ponto de carga zero (superfícies possuem neutralidade eletrônica) próximos a 2,6. Também é possível observar que as superfícies das membranas são negativamente carregadas para uma ampla faixa de pH.



Fonte: próprio autor.

4.1.2 Área BET, tamanho de poros e isothermas de adsorção de nitrogênio

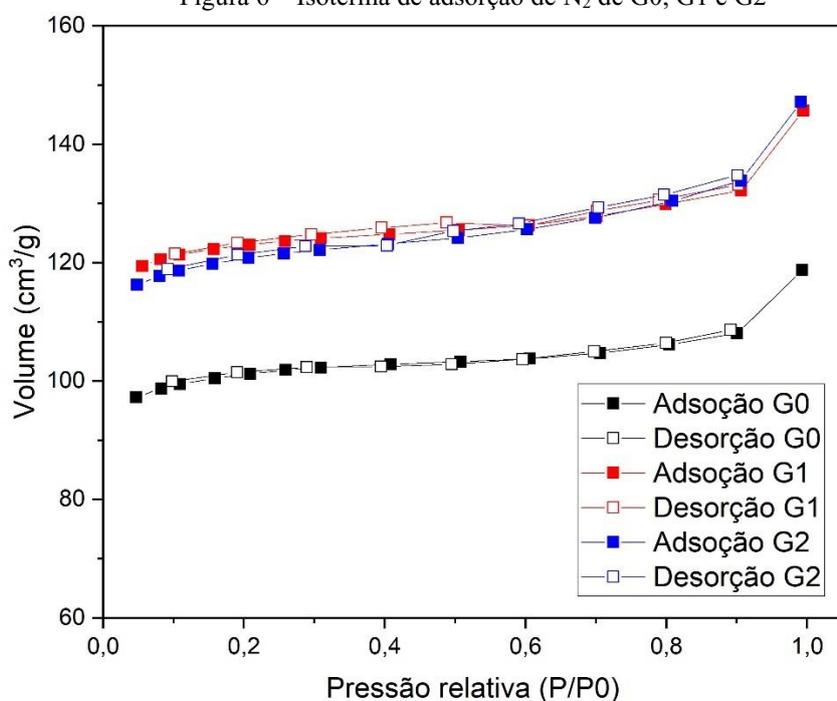
A área BET (S_{BET}) dos geopolímeros produzidos neste trabalho (Tabela 7) aumenta com o aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada em sua formulação, bem como o tamanho médio dos poros. Vale mencionar que G1 e G2 possuem áreas BET e distribuição de tamanho de poros similares, mas a resistência a compressão e a macro porosidade são diferentes. Isto se deve à formação de volumes vazios maiores quando se aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio como pode ser observado nas imagens de microscopia ótica e microscopia de varredura eletrônica (Figura 10). Além disso, a área BET das membranas são expressivamente maiores que aquelas reportadas na literatura para geopolímeros com composição química semelhante (Bouna *et al.*, 2020; De Rossi *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021).

Tabela 7 – Tamanho de poros e área BET das amostras

Membrana	G0	G1	G2
Tamanho médio dos poros (nm)	2,29	2,32	2,37
Área BET (cm ³ g ⁻¹)	321,4	388,2	384,5

Fonte: Próprio autor.

As isotermas de adsorção de nitrogênio sobre membranas G0, G1 e G2 correspondem ao tipo I da classificação BDDT (Sotomayor; Cychosz; Thommes, 2018), praticamente sem a formação de histerese (Figura 6). Isotermas deste tipo apresentam uma rápida adsorção de gás com o aumento de pressão até atingirem um patamar e estabilizarem. Além de serem características de materiais microporosos, que possuem superfícies externas pequenas, e relacionada à formação de uma monocamada ou poucas camadas durante a adsorção. Também, são consideradas reversíveis pelo processo de adsorção coincidir com o de dessorção (Andrade, 2014).

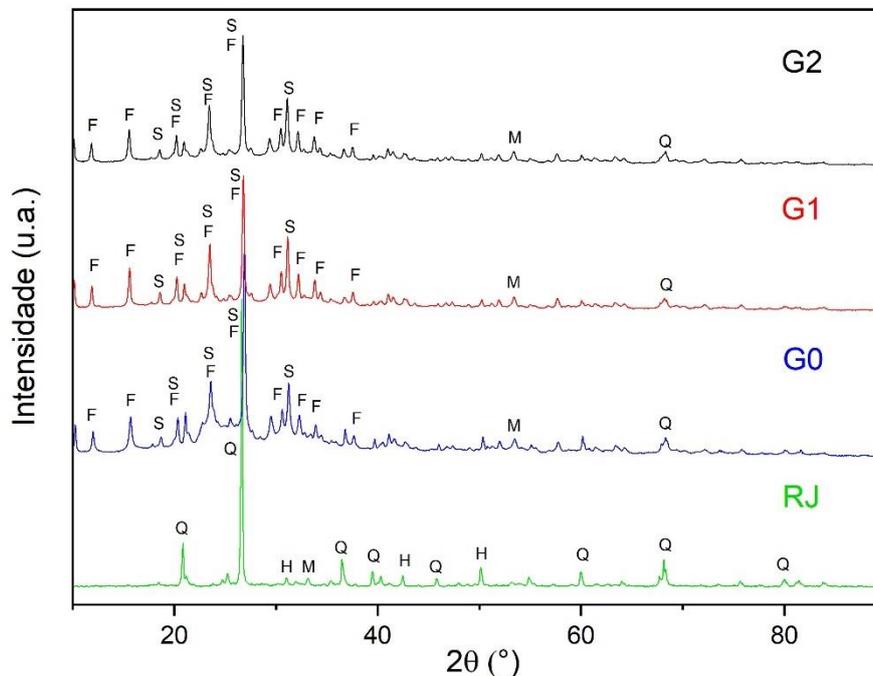
Figura 6 – Isoterma de adsorção de N₂ de G0, G1 e G2

Fonte: próprio autor.

4.1.3 Composição mineralógica

Os padrões de DRX do RJ, MK e das membranas G0, G1 e G2 estão representados na Figura 7. O RJ apresentou picos atribuídos aos cristais de quartzo (Q, ICSD 027833), hidroxiapatita (H, ICSD 086857) e magnetita (M, ICSD 036314). Já para as membranas, foi observada a presença de quartzo (Q, ICSD 027833), faujasita (F, ICSD 034807), sodalita (S, ICSD 084679) e magnetita (M, ICSD 036314), indicando que a adição de peróxido de hidrogênio não alterou cristalograficamente a composição das membranas. Além disso, a formação de fases zeolíticas (faujasita e sodalita) são esperadas quando ocorre cura térmica dos geopolímeros devido à alta reatividade dos materiais aluminossilicatos com o ativador alcalino. A presença de quartzo nas três membranas indica que nem todo SiO_2 originário do RJ foi completamente convertido (Nyale *et al.*, 2013). Além disso, o DRX indica que a presença do peróxido não modifica a composição dos materiais geopoliméricos, o que está de acordo com o que foi reportado por Novais *et al.*, (2016).

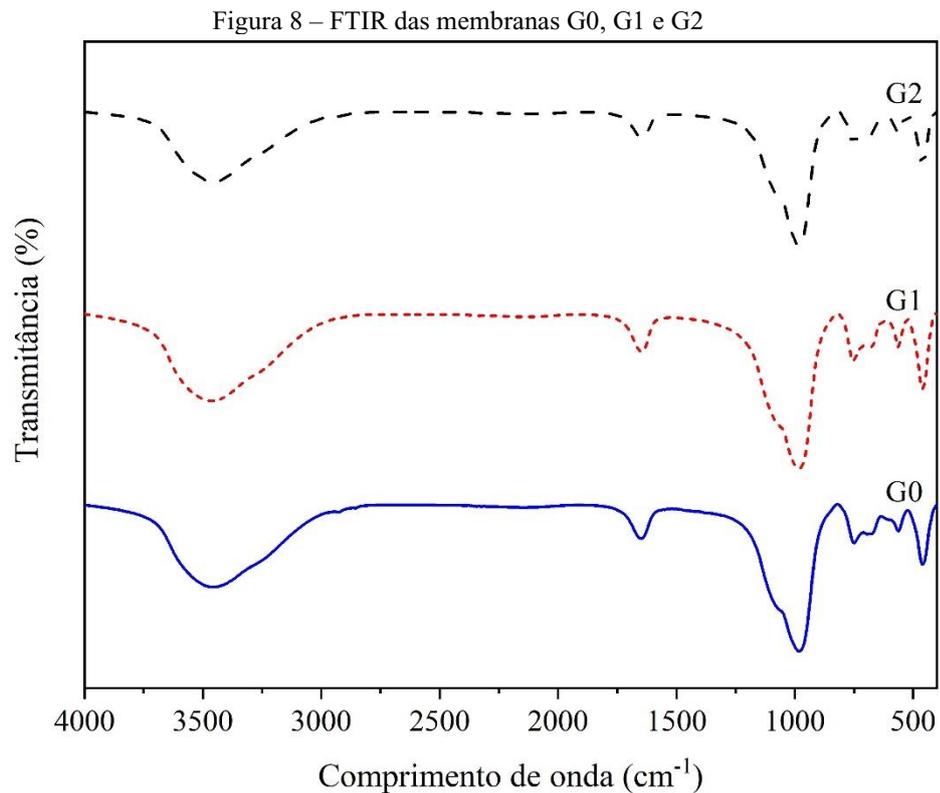
Figura 7 - Padrões de DRX do RJ, MK, G0, G1 e G2. (H: hidroxiapatita; Q: quartzo; M: magnetita; F: faujasita; S: sodalita).



Fonte: próprio autor.

4.1.4 FTIR

Na Figura 8, tem-se o espectro do FTIR das membranas geopoliméricas G0, G1 e G2. Picos abaixo de 1300 cm^{-1} são conhecidos como característicos de regiões de géis ligantes. O ativador alcalino promove a formação de mais ligações cruzadas no gel, que podem ser observadas no intervalo entre 400 e 1200 cm^{-1} (Saloni *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2021). Os picos atribuídos a Si-O estão localizados aproximadamente em 490 cm^{-1} e 550 cm^{-1} (Saloni *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2021). As vibrações da ligação Si-O-Al são originadas dos cristais de faujasita e sodalita e são observadas em um pequeno pico próximo de 750 cm^{-1} (Kim e Lee, 2020). O maior pico observado ao redor de 1000 cm^{-1} e, juntamente, um lateral a 1100 cm^{-1} , são típicos de matrizes geopoliméricas e, surge a partir de estiramentos assimétricos das ligações Si-O-Al e Si-O-Si, respectivamente (Al-Zeer e MacKenzie, 2019; Arioiz; Arioiz; Kockar, 2020). As absorbâncias em 3500 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligações assimétricas de O-H devidos aos grupos hidroxilas adsorvidos na superfície da membrana (Messaoud; Hamdi; Srasra, 2018). A ausência de bandas de absorção entre 1380 e 1450 cm^{-1} no FTIR é típico de vibrações de C-O das ligações do carbonato de sódio, sugerindo que nenhuma efluorescência é evidente em G0, G1 e G2 (Moukannaa *et al.*, 2018). A investigação do aparecimento de novas bandas de absorção no FTIR após a adsorção de Cu^{2+} ou ácido húmico não mostrou nenhuma interação forte suficiente entre a superfície e os adsorvatos (Anexo A).



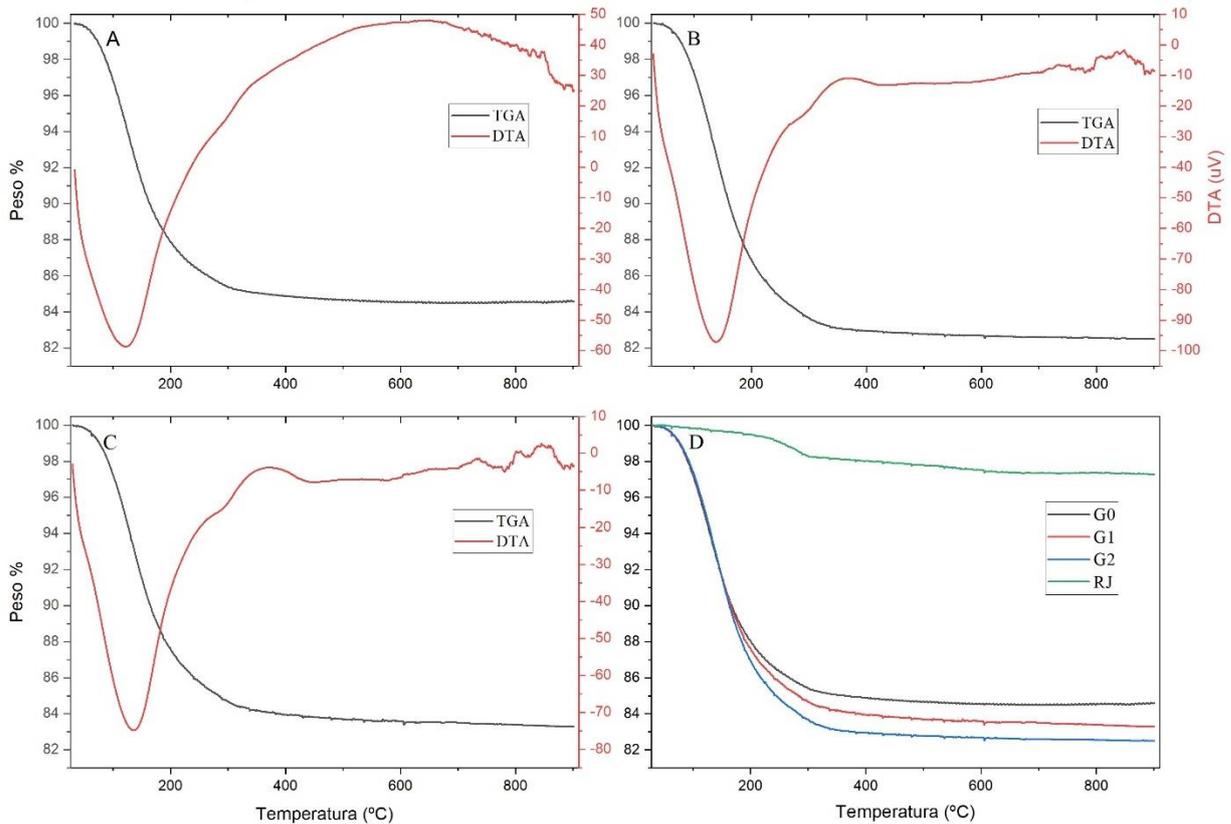
4.1.5 TGA/DTA

Todas as amostras de geopolímeros demonstraram comportamentos semelhantes na análise termogravimétrica (Figura 9). G0, G1 e G2 mantiveram suas massas estáveis até aproximadamente 100 °C e depois decaíram até a temperatura de 240 °C em 13, 14 e 15 % de suas massas respectivamente. Depois, as massas continuaram caindo em ritmo mais lento (~2%) até 340 °C, e praticamente ficaram estabilizadas até 900 °C, caindo no máximo 1 %. Já o rejeito quase não sofreu perda mássica. Manteve-se estável até aproximadamente 240 °C, decaindo somente 1%, e, posteriormente caiu mais 1% em um período mais curto até a temperatura de 300 °C e, a partir disso, manteve-se estável até 900 °C.

A principal queda de massa nos geopolímeros está relacionada a perda de água livre logo após os ~100 °C, estando relacionado com o único pico endotérmico identificado, em aproximadamente 130 °C. A segunda redução de massa, após os 240 °C, é referente à dessorção de água na superfície dos geopolímeros, sendo essa perda maior para amostras com peróxido na composição. Pode-se presumir que a maioria do 1 % restante da diminuição da massa está ligada à perda de água estrutural e que uma pequena, ou nenhuma parte, está relacionada à

carbonatação, devido à baixa concentração de CaCO_3 na composição dos geopolímeros (Douiri *et al.*, 2016).

Figura 9 – TGA das amostras G0 (A), G1(B), G2 (C) e comparativo (D).

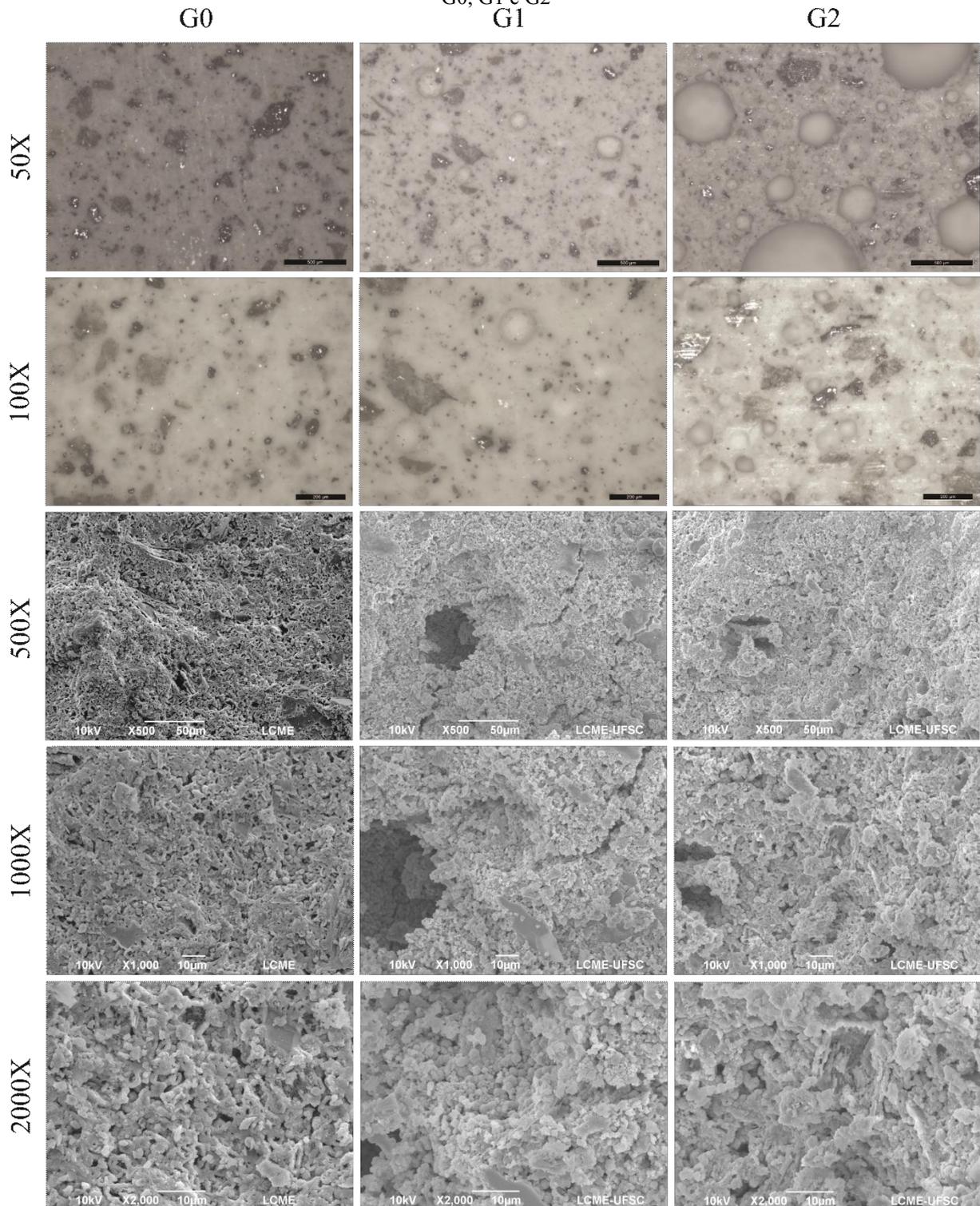


Fonte: próprio autor.

4.1.6 Morfologia

A microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) contendo diferentes quantidades de peróxido encontram-se na Figura 10. Pode-se observar que o efeito do H_2O_2 é evidenciado nas imagens. Enquanto a superfície de G0 mostrou-se com menor porosidade, G1 e G2, entretanto, tiveram um aumento na porosidade e suas superfícies apresentaram maior rugosidade. Além disso, os limites dos grãos são mais visíveis em G0 resultando em uma maior resistência mecânica. As superfícies de membranas inorgânicas geopoliméricas são lisas e as superfícies internas são porosas, favorecendo a boa passagem para permeação de água (Ge *et al.*, 2015; He *et al.*, 2013).

Figura 10 – Microscopia óptica (MO) (50X e 100X) e eletrônica de varredura (1000 X e 2000X) das amostras G0, G1 e G2



Fonte: próprio autor.

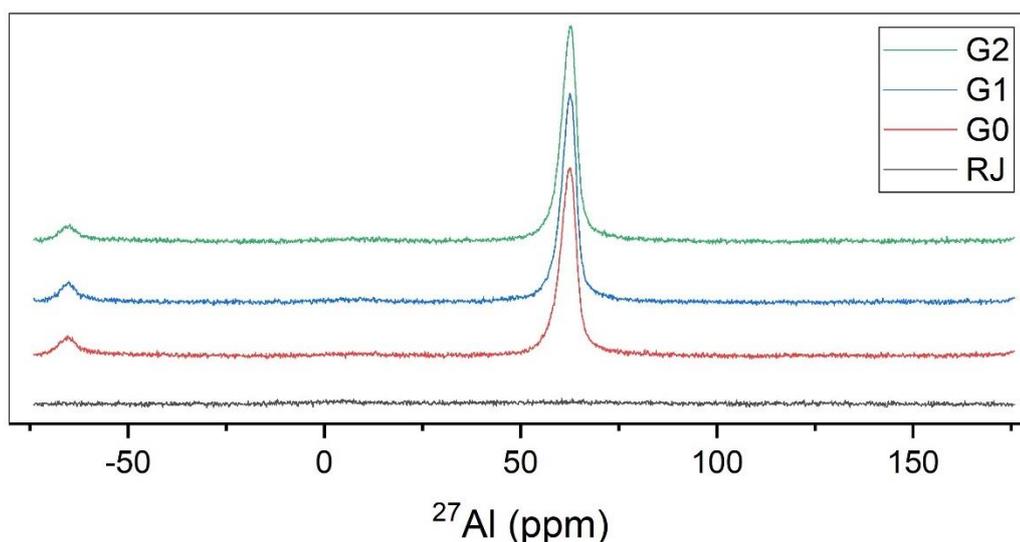
As médias de tamanhos dos macroporos das membranas G0, G1 e G2 são respectivamente 89,9, 175,5 e 122,5 μm . Os resultados obtidos mostram notável aumento na

porosidade devida à presença de peróxido de hidrogênio na composição das membranas, bem como na área superficial e volume de poros total (Tabela 4). Apesar de possuir uma média de tamanho de poros menor que G1, G2 apresentou os maiores poros das três membranas, alcançando diâmetros de até 980 μm . Contudo, G2 possui uma maior quantidade de poros pequenos quando comparado a G0 e G1 fazendo, então, que a média dos tamanhos de poros diminua. Essa maior quantidade de poros de G2 fica clara quando se analisa a média de poros por μm^2 que para G0, G1 e G2 são de 0,020, 0,189 e 0,531 respectivamente.

4.1.7 NMR

O espectro ^{27}Al MAS NMR do rejeito não apresentou ressonância devido à baixa quantidade de Al_2O_3 (Figura 11). Já para G0, G1 e G2 (Figura 11) o espectro exibe um pico de ressonância centrado em 63 ppm. As correlações entre a estrutura e acoplamento dos silicatos indicam que o alumínio está presente em coordenação tetraédrica em relação ao oxigênio (tipo $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$) (Merwin *et al.*, 1991; Palomo *et al.*, 2004) em G0, G1 e G2. A ausência de qualquer outra ressonância e de um pico estreito em 63 ppm exclui a possibilidade da presença de unidades repetitivas de baixo peso molecular.

Figura 11 – Espectro NMR de ^{27}Al para RJ, G0, G1 e G2



Fonte: Próprio Autor.

4.2 PERFORMANCE DAS MEMBRANAS NA FILTRAÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA CONTENDO COBRE OU ÁCIDO HÚMICO

As performances das membranas foram obtidas a partir da avaliação dos efeitos de *fouling*, fluxo inicial e rejeição.

4.2.1 Adsorção na superfície das membranas

Como mostrado na Tabela 8, os íons de cobre são adsorvidos nas membranas, enquanto que nenhuma adsorção foi observada para o ácido húmico nas membranas G0, G1 e G2. Todas as três membranas apresentaram quantidades similares de Cu^{2+} adsorvidas, dentro do erro experimental. A atração eletrostática do cobre na superfície da membrana a um pH de 5,2 ocorre devido a esta estar negativamente carregada (Figura 5) neste pH ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), resultando em uma alta capacidade de adsorção.

Parte da matéria orgânica presente na água do rio foi adsorvida quando associada ao cobre, apresentando valores similares, dentro dos erros experimentais. Vale ressaltar que, a água natural sem a presença de cobre não apresentou adsorção de matéria orgânica natural. O ácido húmico utilizado neste estudo apresenta dois valores de pKa: um atribuído ao grupo OH ($\text{pKa} = 10,2$) e outro relacionado ao grupo COOH ($\text{pKa} = 6,7$) (Tanaka, 2012). Portanto, o ácido húmico dissolvido estava na sua forma protonada nas condições adotadas neste estudo (pH 5,2) e poderia, então, ser atraído e adsorvido na superfície da membrana carregada negativamente. No entanto, devido ao seu alto peso molecular a adsorção nas membranas microporosas foi insignificante.

Tabela 8 – Quantidade de cobre e ácido húmico adsorvido em G0, G1 e G2.

Solução	$q_{ads}, \text{mg g}^{-1}$		
	G0	G1	G2
Cu²⁺ dissolvido em água pura (pH 5,20)	70,9 ± 3,0	76,5 ± 16,5	64,3 ± 5,7
Cu²⁺ dissolvido em água natural (pH 5,27)	82,9 ± 14,6	47,8 ± 12,5	75,8 ± 16,8
Carbono orgânico total (TOC) dissolvido em água natural + Cu²⁺ (pH 5,27)	6,24 ± 1,16	4,12 ± 0,6	5,22 ± 0,12
Carbono orgânico total (TOC) dissolvido em água natural (pH 5,32)	Sem adsorção	Sem adsorção	Sem adsorção
Ácido húmico dissolvido em água pura (pH 6,43)	Sem adsorção	Sem adsorção	Sem adsorção

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 9, encontram-se compiladas as principais características das soluções após os ensaios de adsorção. Tomando como base os pHs das soluções anteriormente apresentadas, nota-se uma basificação de todas as soluções devido a liberação de ânions OH⁻ em excesso presentes na superfície das membranas. A solução AH apresentou as maiores alterações, chegando a um aumento de ~30%, enquanto para as soluções de AC e AR os aumentos foram de até 16 % e 23 %, respectivamente.

A turbidez inicial das soluções eram de 0,04 NTU, 1,95 NTU e 31,4 NTU para as soluções de AC, AR e AH respectivamente. Mesmo após o processo de adsorção as soluções ficaram consideravelmente mais turvas devido a liberação de sódio pelas membranas, fator também responsável pelo aumento da condutividade na solução de AH que inicialmente era de 47,22 $\mu\text{s cm}^{-1}$. Para as soluções de AC e AR, os valores iniciais de condutividade eram de 287 $\mu\text{s cm}^{-1}$ e 456,4 $\mu\text{s cm}^{-1}$, respectivamente. O único ensaio que apresentou queda na condutividade foi a solução de AR, pois houve redução da concentração de íons cobre pela sua adsorção.

Tabela 9 – Características das soluções após o processo de adsorção em G0, G1 e G2.

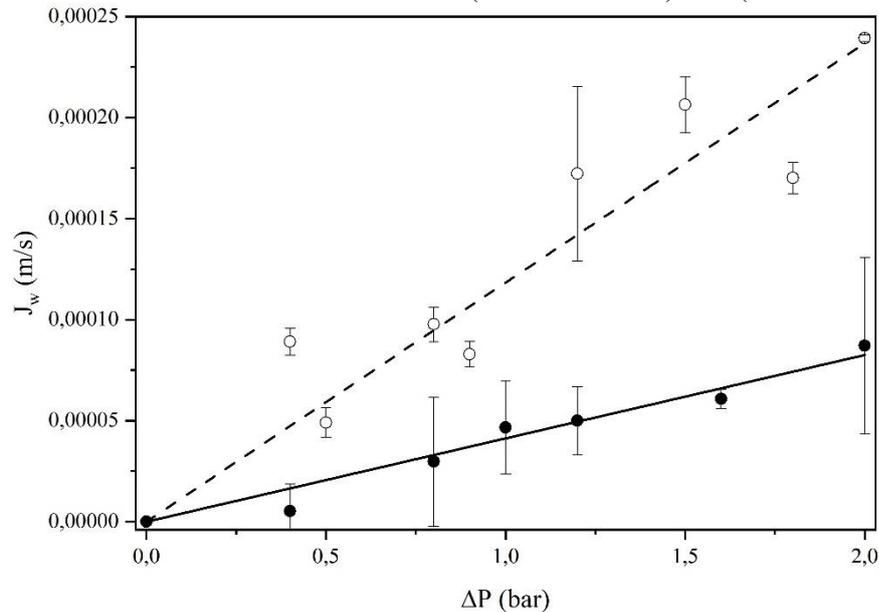
Solução	Membrana	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{s cm}^{-1}$)
Cu²⁺ em água pura	G0	5,63 ± 0,04	6,51 ± 1,32	301,15 ± 10,05
	G1	6,19 ± 0,21	6,40 ± 0,98	329,03 ± 16,57
	G2	6,07 ± 0,11	8,74 ± 1,55	332,23 ± 0,90
Cu²⁺ em água natural	G0	6,20 ± 0,44	21,63 ± 2,18	342,00 ± 9,96
	G1	6,67 ± 0,18	29,90 ± 2,70	368,23 ± 2,59
	G2	6,84 ± 0,10	23,87 ± 4,08	359,73 ± 1,96
Ácido húmico em água pura	G0	9,28 ± 0,25	48,33 ± 6,03	159,85 ± 19,71
	G1	8,18 ± 0,23	85,23 ± 8,41	228,54 ± 26,52
	G2	8,27 ± 0,14	50,80 ± 4,60	240,91 ± 11,30

Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Fluxo e *fouling* das membranas

A permeabilidade hidráulica das membranas G0 e G1 foi determinada experimentalmente, e o fluxo volumétrico de água aumentou linearmente com o aumento da pressão de filtração, como mostrado na Figura 12. Como esperado, a adição de peróxido de hidrogênio aumentou a permeabilidade da membrana G1 ($L_p = 11,84 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) quando comparada à G0 ($L_p = 4,12 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), devido ao aumento da sua porosidade total.

Figura 12 - Permeabilidade das membranas G0 (círculos fechados) e G1 (círculos abertos).



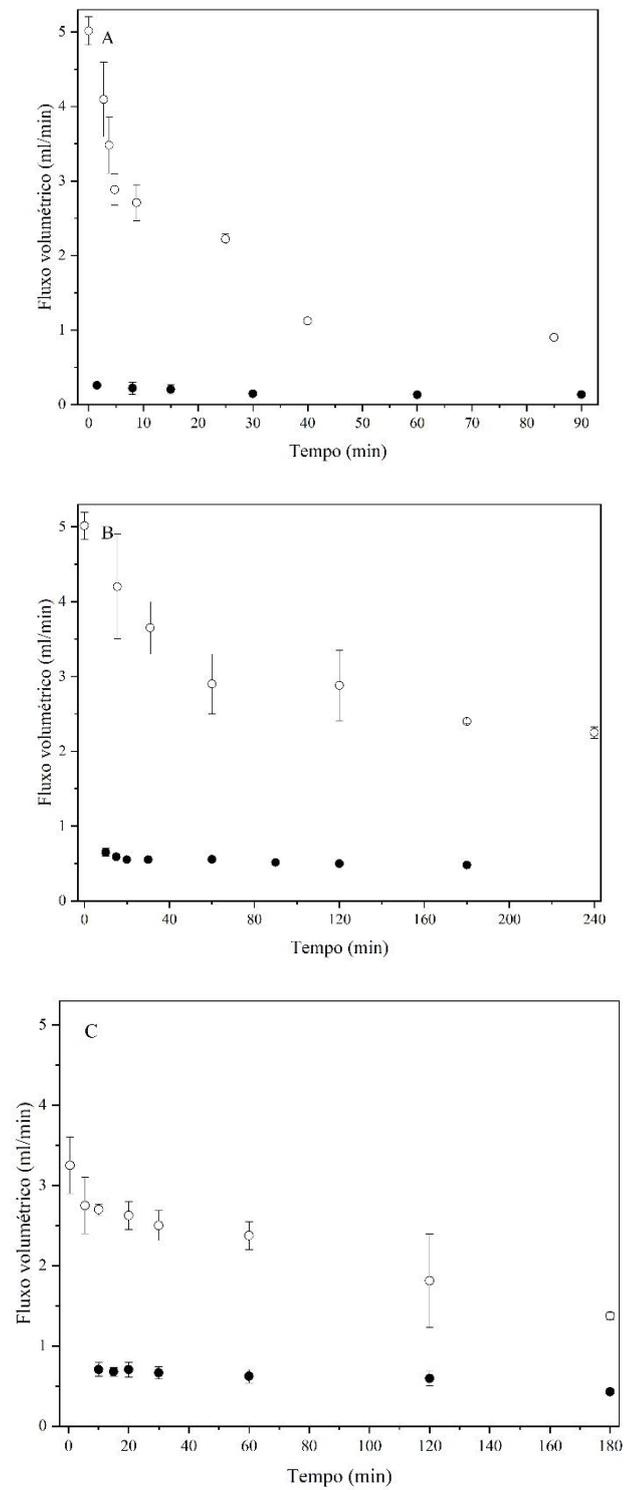
Fonte: Próprio autor.

A filtração das soluções aquosas contendo cobre ou ácido húmico foi acompanhada ao longo do tempo, como mostra a Figura 13. Um notável declínio no fluxo é percebido nos primeiros 20 min de filtração para a membrana G1. Entre os minutos 20 e 60 o fluxo diminui e oscila um pouco. A partir de 60 - 70 min o fluxo se torna estável. Assim, o experimento pode ser dividido em dois estágios: o primeiro ($t < 20$ min), as partículas responsáveis pelo *fouling* são depositadas ou adsorvidas pela membrana prontamente, então, o entupimento ocorre rapidamente causando uma queda acentuada no fluxo; durante segundo estágio (20 - 70 min) o cisalhamento das partículas cria uma capacidade autolimpante e o fluxo reduz levemente; no último estágio ($t > 70$ min), o fluxo alcança estabilidade e o *fouling* não se acentua, o que pode ser atribuído ao equilíbrio entre o cisalhamento e a pressão transmembrana. O primeiro e segundo estágios são controlados principalmente pela interação entre as partículas que provocam o *fouling* e a membrana limpa, portanto seus fluxos dependem substancialmente das propriedades das membranas (tamanho de poros, materiais, etc.). O último estágio é independente dessas propriedades, mas sim da interação das partículas depositadas na superfície (Zhang e Ding, 2015).

É evidente que a membrana G1 resulta em um maior fluxo que G0 devido as diferenças de porosidade e permeabilidade hidráulica. Na Figura 13 e na Tabela 10, é possível visualizar que as soluções contendo ácido húmico ou cobre mostraram maior declínio de fluxo na membrana G0 que G1, já que aquela possui uma menor porosidade e permeabilidade que esta.

Como o ácido húmico não é adsorvido, sua retenção na membrana é devida ao fato de possuir elevado tamanho molecular em relação aos poros das membranas. Por outro lado, os íons de cobre dissolvidos em água pura são retidos por diferentes mecanismos, como adsorção e bloqueio de poros (Figura 13 B, C). Um leve declínio no fluxo pode ser esperado com a água natural em pH 5,3 (Figura 13 C) devido a presença de matéria orgânica e íons de cobre.

Figura 13 – Fluxo volumétrico para membranas G0 (símbolos fechados) e G1 (símbolos abertos) com passar do tempo : (A) ácido húmico/água pura (concentração = 200 mg/L; pH 7,1); (B) cobre/água pura (concentração = 36,9 mg/L; pH 5,2); e (C) cobre/água natural (concentração = 36,9 mg/L; pH 5,3).



Fonte: próprio autor.

G1 apresenta uma rejeição um pouco menor que G0 (Tabela 10). O maior tamanho de poros de G1 em relação à G0 é associado a uma menor adsorção e retenção de cobre e ácido húmico do que G0, que possui poros menores. A rejeição de cobre é maior em água natural do que em água pura, devido a presença de matéria orgânica que contribui para obstrução dos poros, contribuindo para aumentar a rejeição de Cu^{2+} tanto para a membrana G0 quanto G1. Baseado nos experimentos acima, a membrana inorgânica geopolimérica pode remover o Cu^{2+} de forma eficiente da água, devido a ação combinada de adsorção e rejeição durante o processo de separação. Quanto à performance da membrana, G1 apresenta valores entre 7 e 19 vezes maiores que a membrana G0 (Tabela 10).

Tabela 10 – Fluxo Inicial, declínio do fluxo, performance da membrana e rejeição de cobre e ácido húmico utilizando as membranas G0 e G1 a uma pressão de 2 bar.

Membrana/Solução aquosa	Fluxo inicial, J_0 (m s^{-1})	Declínio do fluxo, FD (%)	Performance da membrana, PS (m s^{-1})	Rejeição (%)	
G0	Ácido húmico em água pura	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$88,2 \pm 9,1$	$(0,4 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$32,3 \pm 0,2$
	Cu^{2+} em água pura	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$76,4 \pm 1,6$	$(3,6 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$90,2 \pm 8,3$
	Cu^{2+} em água natural	$(3,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	$72,9 \pm 4,3$	$(4,1 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	$99,1 \pm 0,5$
G1	Ácido húmico em água pura	$(24,0 \pm 1,1) \times 10^{-5}$	$79,8 \pm 0,5$	$(7,8 \pm 0,6) \times 10^{-5}$	$26,1 \pm 0,4$
	Cu^{2+} em água pura	$(23,9 \pm 1,2) \times 10^{-5}$	$54,1 \pm 0,7$	$(38,4 \pm 2,3) \times 10^{-5}$	$87,4 \pm 0,6$
	Cu^{2+} em água natural	$(15,5 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	$56,2 \pm 0,6$	$(27,0 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$97,7 \pm 0,1$

Fonte: Próprio autor.

Na Tabela 11, encontram-se alguns parâmetros dos filtrados de cobre em água natural. É possível notar o aumento do pH para ambas as membranas e os valores finais encontram-se dentro do estabelecido pelo Ministério da Saúde para águas de abastecimento, bem como os valores de turbidez que foram reduzidos para menores que 1 NTU. O cobre em doce é necessário estar em concentrações abaixo de 0,013 ou 0,009 mg.L^{-1} (dependendo do seu

destino) sendo os valores finais de G1 e G2 0,83 e 0,32 mg.L⁻¹, respectivamente. Os valores não estariam aptos para água doce, porém a legislação exige uma concentração inferior a 1,00 mg.L⁻¹ para lançamento de efluentes. Os valores de condutividade não possuem um valor padrão a ser seguido, mas estão relacionados à quantidade de íons presentes na água, para águas naturais valores de até 100 $\mu\text{s cm}^{-1}$ são observados (Brasil, 2006).

Tabela 11 – Características da solução de água natural e cobre após filtração

	Membrana	pH	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{s cm}^{-1}$)
Cu²⁺ em água	G0	8,78 ± 0,22	0,40 ± 0,02	326 ± 7,80
Natural	G1	6,78 ± 0,49	0,38 ± 0,12	317,7 ± 16,20

Fonte: Próprio autor.

4.2.3 Mecanismos de adsorção de íons cobre sobre os materiais preparados neste trabalho

Para elucidar o mecanismo de adsorção de íons cobre sobre os materiais preparados neste trabalho, foram utilizados os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X. Os espectros de XPS das amostras antes da adsorção (Apêndice B, C e D) mostraram cinco picos principais de C 1s, O 1s e Si 2p, Al 2p e Na 1s e um pico menor de Fe 2p, sendo consistente com a composição química. Nenhum sinal de Cu foi detectado nos sólidos antes da adsorção.

As composições atômicas das membranas antes e depois dos ensaios de adsorção encontram-se na Tabela 12. É possível verificar que após o contato com uma solução contendo Cu²⁺, o teor de cobre na superfície da membrana aumenta juntamente com um decréscimo do teor de sódio. A razão atômica de $\Delta\text{Na}^+/\Delta\text{Cu}^{2+}$ é 1,9, 3,2 e 2,1 para G0, G1 e G2 respectivamente, e, pode estar relacionada principalmente ao mecanismo de troca iônica, que é uma reação estequiométrica. Outros mecanismos, como substituição da posição Al³⁺ por íons Cu²⁺ (Ji e Pei, 2019) também poderiam contribuir para a remoção do cobre. Contudo, a presença de Al³⁺ na superfície da membrana permanece quase constante após o tratamento, não sendo significativa.

Demais análises do XPS sobre o estado de oxidação do cobre na superfície das membranas mostrou que o cobre era predominantemente Cu²⁺ após a adsorção. Nota-se que o espectro de Cu 2p apresenta dois picos (934,7 e 954,5 eV) após adsorção de Cu²⁺ os quais podem ser atribuídos como o duplete Cu²⁺ 2p_{3/2} e 2p_{1/2} (Figura 14).

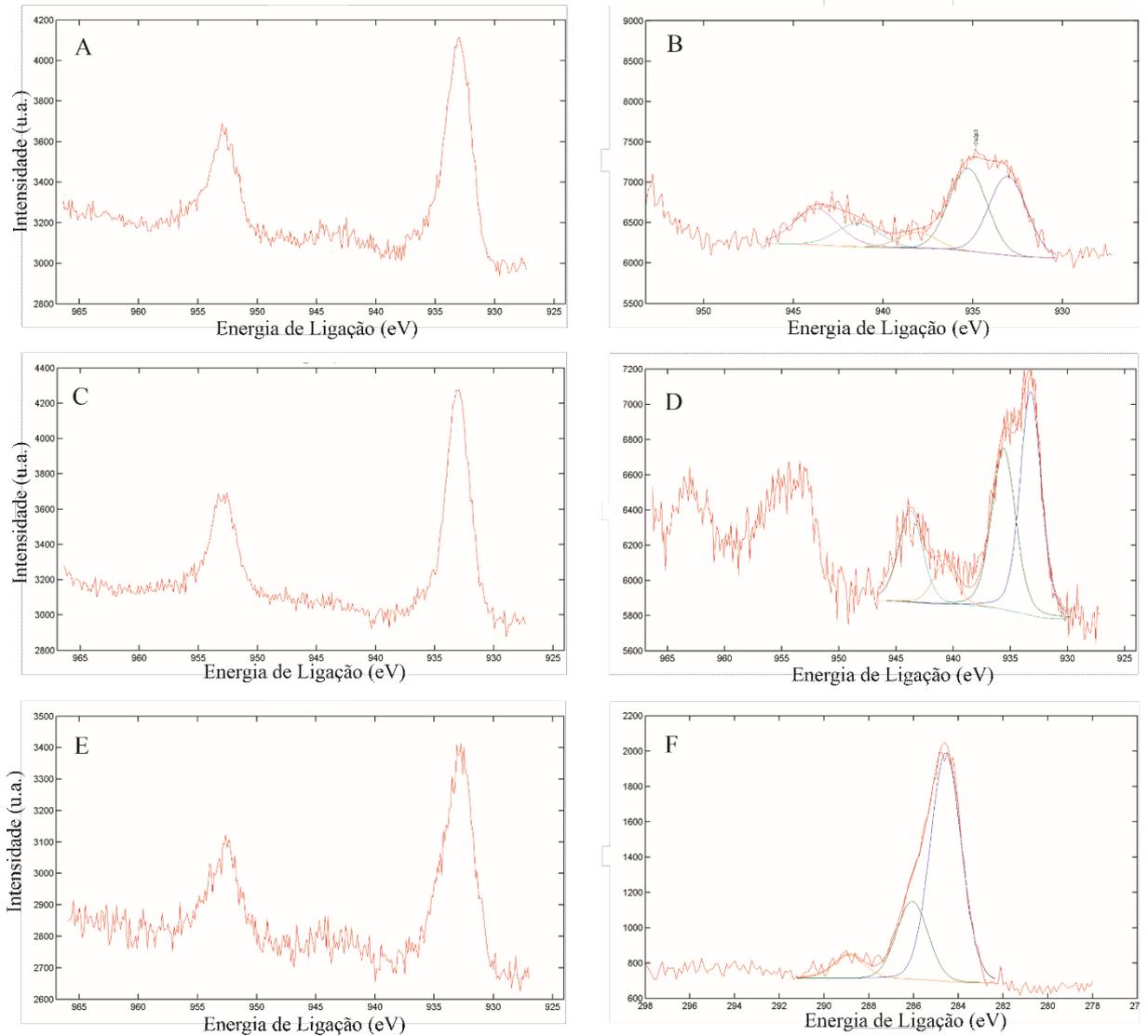
Tabela 12 - Composição (% at) das superfícies da membrana antes e depois da adsorção realizada através da análise com XPS

	G0	G0 – Pós adsorção			G1	G1 – Pós adsorção			G2	G2 – Pós adsorção		
		AC	AH	AR		AC	AH	AR		AC	AH	AR
C	13,30	15,43	13,52	15,42	11,58	13,99	12,97	13,62	12,79	13,00	12,74	14,13
O	52,24	50,57	51,25	51,80	52,83	52,46	52,57	52,36	52,07	52,35	52,12	51,87
Na	12,82	11,06	12,45	10,59	12,53	9,61	11,96	11,48	12,44	10,88	12,54	10,92
Al	9,75	10,01	9,70	10,59	10,76	10,75	10,12	10,44	10,40	10,64	10,40	10,55
Si	11,41	11,29	11,96	11,71	11,70	11,58	11,85	12,10	11,62	11,56	11,65	11,80
Fe	0,34	0,65	0,52	0,00	0,15	0,64	0,40	0,00	0,48	0,74	0,41	0,60
Cu	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,83	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,38	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,15	0,00	0,21	0,00	0,15	0,00	0,14	0,00	0,19	0,00	0,13	0,05

Fonte: Próprio autor.

Os estados de oxidação do íon Cu são geralmente distinguidos pela análise da razão entre a área de contribuição do pico principal (Cu $2p_{3/2}$) e do deslocamento químico do pico principal Cu $2p_{3/2}$ (Maldonado *et al.*, 2019), onde esta relação é cerca de 0,55. Em todos os casos, apenas os espectros de Cu $2p$, que foram registrados com um tempo de irradiação curto (10min), foram considerados devido à conhecida foto-redução provocada por um tempo de irradiação mais longo. O sinal Auger Cu LMM, frequentemente usado para determinar o estado de oxidação de espécies de cobre, também foi registrado, mas os sinais foram fracos e ruidosos e não foram utilizados. A razão entre a área de contribuição e pico principal (Cu $2p_{3/2}$) foram de 0,55, 0,37 e 0,47 para as amostras G0, G1 e G2 respectivamente, após adsorção, indicando um maior grau de redução do cobre na amostra G1.

Figura 14 – Espectro XPS após adsorção de cobre nas diferentes membranas: (A) e (B) G0; (C) e (D) G1; e (E) e (F) G2



Fonte: Próprio autor.

5 CONCLUSÕES

A ativação alcalina de rejeito de fosfato, metacaulim, silicato de sódio, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio (como agente porogênico) foi avaliada para produção de membranas geopoliméricas porosas e mostrou-se efetiva, produzindo membranas altamente porosas e com grande área superficial. O aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio nas formulações mostrou-se eficiente, resultando em um aumento no tamanho dos poros e da área BET dos materiais, contudo a resistência do material caiu de 43,67 para 11,15 Mpa enquanto a quantidade de H_2O_2 aumentou de 0 a 1,51% em massa. Em todos os casos ocorreu a formação de fases zeolíticas como a faujasita e sodalita, que se formaram devido à alta reatividade dos aluminossilicatos na presença de um ativador alcalino. O ponto de carga zero é baixo (pH_{pcz} 2,6), o que contribui para a adsorção de espécies catiônicas durante o processo de separação por membrana. Outras espécies de cátions, além do cobre, podem ser testadas, o que aumentaria o potencial de uso do material. As membranas G0 e G1 mostraram permeabilidade de $4,12 \times 10^{-5}$ e $11,84 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, respectivamente, que são valores similares a outras membranas geopoliméricas.

A performance das membranas para remoção de Cu^{2+} e ácido húmico melhoraram com o aumento de peróxido. A rejeição de cobre foi eficiente tanto para as soluções com água pura ou natural, combinando os mecanismos rejeição e adsorção, enquanto o ácido húmico não foi adsorvido. A presença de matéria orgânica na água natural contribuiu para a formação de uma camada que auxiliou a uma melhor rejeição do cobre, entretanto não ficando dentro dos valores para consumo, mas podendo ser lançada como efluente ($< 1,00 \text{ mg.L}^{-1}$). Contudo, as membranas basificaram o pH e melhoraram a turbidez da solução de água natural, colocando-a dentro da faixa prevista pelo ministério da saúde para abastecimento público.

REFERÊNCIAS

AL-ZEER, M. I. M.; MACKENZIE, K. J. D. Fly ash-based geopolymers as sustainable bifunctional heterogeneous catalysts and their reactivity in Friedel-Crafts acylation reactions. **Catalysts**, v. 9, n. 4, p. 372, 2019.

ANDRADE, R. C. DE. **Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de material alternativo lignocelulósico**. [s.l.] Universidade Federal da Grande Dourados, 2014.

ARIOZ, E.; ARIOS, O.; KOCKAR, O. M. Geopolymer synthesis with low sodium hydroxide concentration. **Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering**, v. 44, n. S1, p. 525–533, 2020.

ASCENSÃO, G.; SEABRA, M. P.; AGUIAR, J. B.; LABRINCHA, J. A. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 23–30, 2017.

AZARSHAB, M.; MOHAMMADI, F.; MAGHSOODLOORAD, H.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane synthesis based on alkali activated blast furnace slag for separation of water from ethanol. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15568–15574, 2016.

BAI, C.; COLOMBO, P. High-porosity geopolymer membrane supports by peroxide route with the addition of egg white as surfactant. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 2267–2273, 2017.

BASUMATARY, A. K.; KUMAR, R. V; GHOSHAL, A. K.; PUGAZHENTHI, G. Cross flow ultrafiltration of Cr (VI) using MCM-41, MCM-48 and Faujasite (FAU) zeolite-ceramic composite membranes. **Chemosphere**, v. 153, p. 436–446, 2016.

BIONDI, J. C. **Processos Metalogénicos e os Depósitos Minerais Brasileiros**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2015.

BITTAR, R. J. **Caracterização tecnológica de rejeitos de fosfato e análises de estabilidade da barragem de rejeitos B5 da Bunge Fertilizantes S/A**. [s.l.] Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

BOLDY, R.; SANTINI, T.; ANNANDALE, M.; ERSKINE, P. D.; SONTER, L. J. Understanding the impacts of mining on ecosystem services through a systematic review. **The Extractive Industries and Society**, v. 8, n. 1, p. 457–466, 2021.

BOUNA, L.; AIT EL FAKIR, A.; BENLHACHEMI, A.; DRAOUI, K.; EZAHRI, M.;

BAKIZ, B.; VILLAIN, S.; GUINETON, F.; ELALEM, N. Synthesis and characterization of mesoporous geopolymer based on Moroccan kaolinite rich clay. **Applied Clay Science**, v. 196, p. 105764, 2020.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Vigilância e Controle da Água para Consumo Humano. **Plano Diretor**. Brasília, 2006.

BREWER, G. J. The risks of copper toxicity contributing to cognitive decline in the aging population and to Alzheimer's disease. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 28, n. 3, p. 238–242, jun. 2009.

CAPASSO, I.; LIRER, S.; FLORA, A.; FERONE, C.; CIOFFI, R.; CAPUTO, D.; LIGUORI, B. Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 220, p. 65–73, 2019.

CHEN, H.; ZHANG, Y. J.; HE, P. Y.; LI, C. J.; LI, H. Coupling of self-supporting geopolymer membrane with intercepted Cr(III) for dye wastewater treatment by hybrid photocatalysis and membrane separation. **Applied Surface Science**, v. 515, p. 146024, 2020.

CHEN, M.; GRAEDEL, T. E. The potential for mining trace elements from phosphate rock. **Journal of Cleaner Production**, v. 91, p. 337–346, 2015.

COIMBRA, K. T. O.; ALCÂNTARA, E.; DE SOUZA FILHO, C. R. Satellite evidence for pervasive water eutrophication in the Doce River reservoirs following the collapse of the Fundao dam in Brazil☆. **Environmental Pollution**, v. 272, p. 116014, 2021.

CONAMA, Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; "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"; Diário Oficial da União. Brasília, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**, 1982.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. **Journal of thermal analysis**, v. 35, n. 2, p. 429–441, 1989.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. **J. Mater. Edu.**, v. 16, p. 91–137, 1994.

DAVIDOVITS, J. **Geopolymer: Chemistry and applications**. 2. ed. França: Institut Géopolymère, 2008.

DE ROSSI, A.; SIMÃO, L.; RIBEIRO, M. J.; NOVAIS, R. M.; LABRINCHA, J. A.; HOTZA, D.; MOREIRA, R. F. P. M. In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin. **Materials Letters**, v. 236, p. 644–648, 2019.

DO CARMO, F. F.; KAMINO, L. H. Y.; JUNIOR, R. T.; DE CAMPOS, I. C.; DO CARMO, F. F.; SILVINO, G.; DA SILVA XAVIER DE CASTRO, K. J.; MAURO, M. L.; RODRIGUES, N. U. A.; DE SOUZA MIRANDA, M. P.; PINTO, C. E. F. Fundação tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, n. 3, p. 145–151, 2017.

DOS SANTOS, A. J.; DA COSTA CUNHA, G.; CRUZ, D. R. S.; ROMÃO, L. P. C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Iron mining wastes collected from Mariana disaster: Reuse and application as catalyst in a heterogeneous electro-Fenton process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 848, p. 113330, 2019.

DOURI, H.; KADDOUSSI, I.; BAKLOUTI, S.; AROUS, M.; FAKHFAKH, Z. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 445–446, p. 95–101, 2016.

EL MACHI, A.; MABROUM, S.; TAHA, Y.; TAGNIT-HAMOU, A.; BENZAAZOUA, M.; HAKKOU, R. Valorization of phosphate mine waste rocks as aggregates for concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 3840–3846, 2021.

ESKANLOU, A.; HUANG, Q. Phosphatic waste clay: Origin, composition, physicochemical properties, challenges, values and possible remedies – A review. **Minerals Engineering**, v. 162, p. 106745, 2021.

ETTOUMI, M.; JOUINI, M.; NECULITA, C. M.; BOUHLEL, S.; COUDERT, L.; TAHA, Y.; BENZAAZOUA, M. Characterization of phosphate processing sludge from Tunisian mining basin and its potential valorization in fired bricks making. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, p. 124750, 2021.

FENG, J.; ZHANG, R.; GONG, L.; LI, Y.; CAO, W.; CHENG, X. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity. **Materials & Design**, v. 65, p. 529–533, 2015.

FRANCO, L. C.; SANTOS, D. H. DOS; ROSA, P. P. G.; SILVA, G. B.; PEIXOTO, R. F. APLICAÇÃO DE REJEITO DE MINERAÇÃO COMO AGREGADO PARA A PRODUÇÃO DE CONCRETO. **Congresso Brasileiro do Concreto**, p. 15, 2014.

FREIRE, A. L.; MOURA-NICKEL, C. D.; SCARATTI, G.; DE ROSSI, A.; ARAÚJO, M. H.; DE NONI JÚNIOR, A.; RODRIGUES, A. E.; CASTELLÓN, E. R.; DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA, R. Geopolymers produced with fly ash and rice husk ash applied to CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, p. 122917, 2020.

GE, Y.; YUAN, Y.; WANG, K.; HE, Y.; CUI, X. Preparation of geopolymer-based inorganic membrane for removing Ni²⁺ from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 711–718, 2015.

GHANBARI, M.; HADIAN, A. M.; NOURBAKHS, A. A. Effect of processing parameters on compressive strength of metakaolinite based geopolymers: Using DOE approach. **Procedia Materials Science**, v. 11, p. 711–716, 2015.

GODET, A.; FÖLLMI, K. B. Sedimentary Phosphate Deposits. In: ALDERTON, D.; ELIAS, S. A. (Eds.). . **Encyclopedia of Geology (Second Edition)**. Second Edition. Oxford: Academic Press, 2021. p. 922–930.

GRASSO, C. B. **Geologia e geometalurgia dos minérios de fosfato na base do manto de intemperismo da mina do Barreiro, Araxá**. [s.l.] Universidade de Brasília, 2 out. 2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Capítulo 4: Processos de separação por membranas. In: **Purificação de Produtos Biotecnológicos**. São Paulo: Editora Manole, 2004. p. 37–88.

HAMDANE, H.; TAMRAOUI, Y.; MANSOURI, S.; OUMAM, M.; BOUIH, A.; EL GHAILASSI, T.; BOULIF, R.; MANOUN, B.; HANNACHE, H. Statistical modeling of geopolymers from dual-alkali activation of un-calcined phosphate sludge and their potential applications as sustainable coating materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 283, p. 125421, 2021.

HATIMI, B.; MOULDAR, J.; LOUDI, A.; HAFDI, H.; JOUDI, M.; DAOUDI, E. M.; NASRELLAH, H.; LANÇAR, I. T.; EL MHAMMEDI, M. A.; BAKASSE, M. Low cost pyrrhotite ash/clay-based inorganic membrane for industrial wastewaters treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103646, 2020.

HE, P. Y.; ZHANG, Y. J.; CHEN, H.; HAN, Z. C.; LIU, L. C. Low-cost and facile synthesis of geopolymer-zeolite composite membrane for chromium(VI) separation from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122359, 2020.

HE, Y.; CUI, X.; LIU, X.; WANG, Y.; ZHANG, J.; LIU, K. Preparation of self-

supporting NaA zeolite membranes using geopolymers. **Journal of Membrane Science**, v. 447, p. 66–72, 2013.

HSIEH, S.; CHOU, H.-H.; HSIEH, C.-W.; WU, D.-C.; KUO, C.-H.; LIN, F.-H. Hydrogen peroxide treatment of eggshell membrane to control porosity. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2117–2121, 2013.

HUANG, J.; LI, Z.; ZHANG, J.; ZHANG, Y.; GE, Y.; CUI, X. In-situ synchronous carbonation and self-activation of biochar/geopolymer composite membrane: Enhanced catalyst for oxidative degradation of tetracycline in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, p. 125528, 2020.

HUBADILLAH, S. K.; DZARFAN OTHMAN, M. H.; HARUN, Z.; ISMAIL, A. F.; IWAMOTO, Y.; HONDA, S.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J.; GANI, P.; MOHD SOKRI, M. N. Effect of fabrication parameters on physical properties of metakaolin-based ceramic hollow fibre membrane (CHFM). **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15547–15558, 2016.

IDRISSI, H.; TAHA, Y.; ELGHALI, A.; EL KHESSAIMI, Y.; ABOULAYT, A.; AMALIK, J.; HAKKOU, R.; BENZAAZOUA, M. Sustainable use of phosphate waste rocks: From characterization to potential applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 260, p. 124119, 2021.

IBRAM. INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração**. 1. ed. Brasília, 2016.

IPEA. INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA - IPEA. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas**. Brasília, 2012.

JI, Z.; LI, M.; SU, L.; PEI, Y. Porosity, mechanical strength and structure of waste-based geopolymer foams by different stabilizing agents. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 119555, 2020.

JI, Z.; PEI, Y. Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 256–267, 2019.

JIAO, G.-J.; MA, J.; LI, Y.; JIN, D.; ALI, Z.; ZHOU, J.; SUN, R. Recent advances and challenges on removal and recycling of phosphate from wastewater using biomass-derived adsorbents. **Chemosphere**, v. 278, p. 130377, 2021.

KIM, B.; LEE, S. Review on characteristics of metakaolin-based geopolymer and fast

setting. **Journal of the Korean Ceramic Society**, v. 57, n. 4, p. 368–377, 2020.

LAZORENKO, G.; KASPRZHITSKII, A.; SHAIKH, F.; KRISHNA, R. S.; MISHRA, J. Utilization potential of mine tailings in geopolymers: Physicochemical and environmental aspects. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 559–577, 2021.

LEONG, S.; RAZMJOU, A.; WANG, K.; HAPGOOD, K.; ZHANG, X.; WANG, H. TiO₂ based photocatalytic membranes: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 472, p. 167–184, 2014.

LI, J.; LI, J.; WEI, H.; YANG, X.; BENOIT, G.; JIAO, X. Alkaline-thermal activated electrolytic manganese residue-based geopolymers for efficient immobilization of heavy metals. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123853, 2021.

MALDONADO, M. I.; SAGGIORO, E.; PERAL, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; MALATO, S. Hydrogen generation by irradiation of commercial CuO + TiO₂ mixtures at solar pilot plant scale and in presence of organic electron donors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 257, p. 117890, 2019.

MALEKI, A.; MOHAMMAD, M.; EMDADI, Z.; ASIM, N.; AZIZI, M.; SAFAEI, J. Adsorbent materials based on a geopolymer paste for dye removal from aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 3017–3025, 2020.

MEDRI, V.; PAPA, E.; DEDECEK, J.; JIRGLOVA, H.; BENITO, P.; VACCARI, A.; LANDI, E. Effect of metallic Si addition on polymerization degree of in situ foamed alkali-aluminosilicates. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7657–7668, 2013.

MERWIN, L. H.; SEBALD, A.; RAGER, H.; SCHNEIDER, H. ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy of mullite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 18, n. 1, p. 47–52, 1991.

MESSAOUD, I. B.; HAMDI, N.; SRASRA, E. Physicochemical characterization of geopolymer binders and foams made from tunisian clay. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, p. 1–8, 2018.

MINELLI, M.; MEDRI, V.; PAPA, E.; MICCIO, F.; LANDI, E.; DOGHIERI, F. Geopolymers as solid adsorbent for CO₂ capture. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 267–274, 2016.

MOUKANNAA, S.; LOUTOU, M.; BENZAAZOUA, M.; VITOLA, L.; ALAMI, J.; HAKKOU, R. Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 891–903, 2018.

MULUNGULUNGU, G. A.; MAO, T.; HAN, K. Efficient removal of high-

concentration copper ions from wastewater via 2D g-C₃N₄ photocatalytic membrane filtration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 623, p. 126714, 2021.

NAEINI, M.; AKHTARPOUR, A. Numerical analysis of seismic stability of a high centerline tailings dam. **Soil Dynamics and Earthquake Engineering**, v. 107, p. 179–194, 2018.

NEMECEK, T.; DUBOIS, D.; HUGUENIN-ELIE, O.; GAILLARD, G. Life cycle assessment of Swiss farming systems: I. Integrated and organic farming. **Agricultural Systems**, v. 104, n. 3, p. 217–232, 2011.

NIE, Y.; DAI, J.; HOU, Y.; ZHU, Y.; WANG, C.; HE, D.; MEI, Y. An efficient and environmentally friendly process for the reduction of SO₂ by using waste phosphate mine tailings as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 121748, 2020.

NOVAIS, R. M.; ASCENSÃO, G.; BURUBERRI, L. H.; SENFF, L.; LABRINCHA, J. A. Influence of blowing agent on the fresh- and hardened-state properties of lightweight geopolymers. **Materials & Design**, v. 108, p. 551–559, 2016.

NYALE, S. M.; BABAJIDE, O. O.; BIRCH, G. D.; BÖKE, N.; PETRIK, L. F. Synthesis and characterization of coal fly ash-based foamed geopolymer. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 722–730, 2013.

PALOMO, Á.; ALONSO, S.; FERNANDEZ-JIMÉNEZ, A.; SOBRADOS, I.; SANZ, J. Alkaline Activation of Fly Ashes: NMR Study of the Reaction Products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 6, p. 1141–1145, 2004.

PAPA, E.; MEDRI, V.; PAILLARD, C.; CONTRI, B.; NATALI MURRI, A.; VACCARI, A.; LANDI, E. Geopolymer-hydrotalcite composites for CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117738, 2019.

PERUMAL, P.; PIEKKARI, K.; SREENIVASAN, H.; KINNUNEN, P.; ILLIKAINEN, M. One-part geopolymers from mining residues – Effect of thermal treatment on three different tailings. **Minerals Engineering**, v. 144, p. 106026, 2019.

PETLITCKAIA, S.; POULESQUEN, A. Design of lightweight metakaolin based geopolymer foamed with hydrogen peroxide. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 1322–1330, 2019.

PINTO, A. T. *Introdução ao Estudo dos Geopolímeros*. Vila Real, 2006.

REN, X.; ZHAO, C.; DU, S.; WANG, T.; LUAN, Z.; WANG, J.; HOU, D. Fabrication

of asymmetric poly (m-phenylene isophthalamide) nanofiltration membrane for chromium(VI) removal. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 9, p. 1335–1341, 2010.

RINCÓN, J. M.; CALLEJAS, P.; SÁNCHEZ-SOTO, P. J.; JORDÁN, M. M. Vittrification and derived glass-ceramics from mining wastes containing vermiculite and lithium aluminium phosphate. **Materials Letters**, v. 227, p. 86–89, 2018.

SALONI; SINGH, A.; SANDHU, V.; JATIN; PARVEEN. Effects of alccofine and curing conditions on properties of low calcium fly ash-based geopolymer concrete. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, p. 620–625, 2020.

SALVADOR, G. N.; LEAL, C. G.; BREJÃO, G. L.; PESSALI, T. C.; ALVES, C. B. M.; ROSA, G. R.; LIGEIRO, R.; DE ASSIS MONTAG, L. F. Mining activity in Brazil and negligence in action. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 18, n. 2, p. 139–144, 2020.

SANGUANPAK, S.; WANNAGON, A.; SAENGAM, C.; CHIEMCHAISRI, W.; CHIEMCHAISRI, C. Porous metakaolin-based geopolymer granules for removal of ammonium in aqueous solution and anaerobically pretreated piggery wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126643, 2021.

SCHOENBERGER, E. Environmentally sustainable mining: The case of tailings storage facilities. **Resources Policy**, v. 49, p. 119–128, 2016.

SEILER, C.; BERENDONK, T. Heavy metal driven co-selection of antibiotic resistance in soil and water bodies impacted by agriculture and aquaculture. **Frontiers in Microbiology**, v. 3, p. 399, 2012.

SILVEIRA, M. D. **Utilização de resíduos de mineração na construção civil**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

SOTOMAYOR, F.; CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Characterization of micro/mesoporous materials by physisorption: Concepts and case studies. **Accounts of Materials & Surface Research**, v. 3, n. 2, p. 34–50, 2018.

SOUZA, M. T. G. DE. **Substituição parcial de metacaulim por resíduo de cerâmica hidrossanitária para produção de geopolímeros**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2021.

STEINER, G.; GEISSLER, B.; WATSON, I.; MEW, M. C. Efficiency developments in phosphate rock mining over the last three decades. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 235–245, 2015.

SUBAER; HARIS, A.; IRHAMSYAH, A.; PERMATASARI, A. D.; DESA, S. S.;

IRFANITA, R.; WAHYUNI, S. Pervaporation membrane based on laterite zeolite-geopolymer for ethanol-water separation. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 119413, 2020.

TAN, T. H.; MO, K. H.; LING, T.-C.; LAI, S. H. Current development of geopolymer as alternative adsorbent for heavy metal removal. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100684, 2020.

TANAKA, T. Functional groups and reactivity of size-fractionated Aldrich humic acid. **Thermochimica Acta**, v. 532, p. 60–64, 2012.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**. 2020.

XU, M.; HE, Y.; LIU, Z.; TONG, Z.; CUI, X. Preparation of geopolymer inorganic membrane and purification of pulp-papermaking green liquor. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 269–275, 2019.

YAN, S.; ZHANG, F.; LIU, J.; REN, B.; HE, P.; JIA, D.; YANG, J. Green synthesis of high porosity waste gangue microsphere/geopolymer composite foams via hydrogen peroxide modification. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 483–494, 2019.

ZHANG, J.; HE, Y.; WANG, Y.; MAO, J.; CUI, X. Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture. **Materials Letters**, v. 116, p. 167–170, 2014.

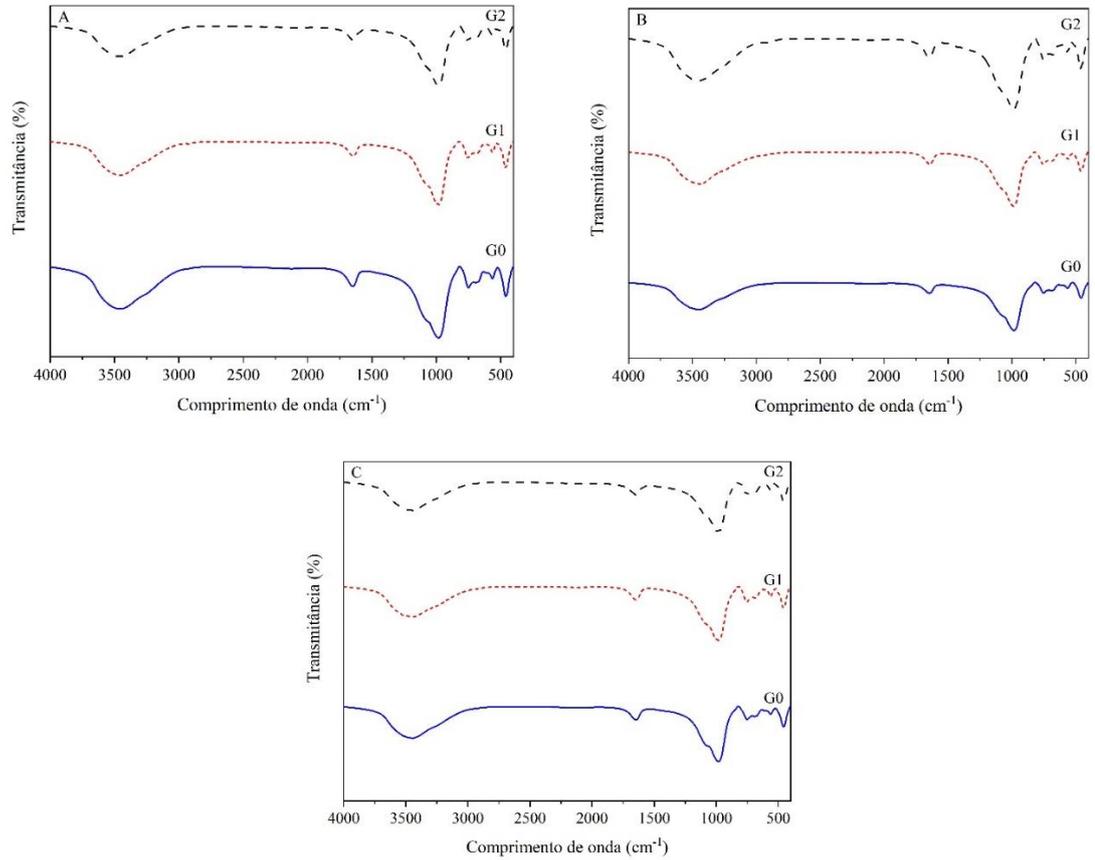
ZHANG, J.; DING, S.; GE, Y.; LI, Z. Enhanced removal of crystal violet in water using a facile-fabricated and environmental-friendly laccase immobilized composite membrane. **Process Biochemistry**, v. 98, p. 122–130, 2020.

ZHANG, W.; DING, L. Investigation of membrane fouling mechanisms using blocking models in the case of shear-enhanced ultrafiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 141, p. 160–169, 2015.

ZHANG, Z.; YU, H.; XU, M.; CUI, X. Preparation, characterization and application of geopolymer-based tubular inorganic membrane. **Applied Clay Science**, v. 203, p. 106001, 2021.

ANEXO A – Análises de FTIR pós adsorção

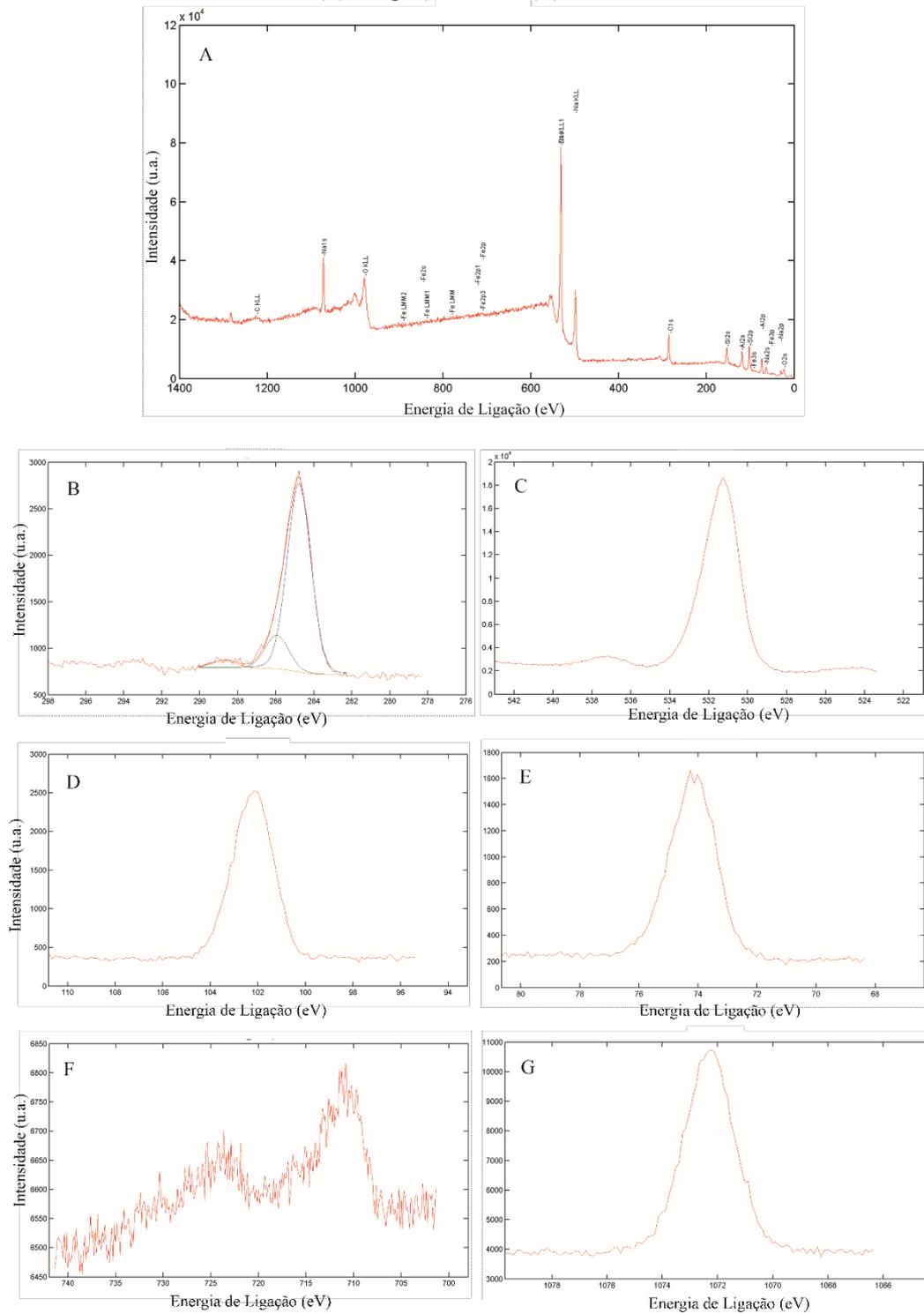
Espectro FTIR das membranas após adsorção de (A) ácido húmico, (B) Cobre em água pura e em (C) água natural.



Fonte: Próprio autor.

ANEXO B – ESPECTRO XPS DA MEMBRANA G0

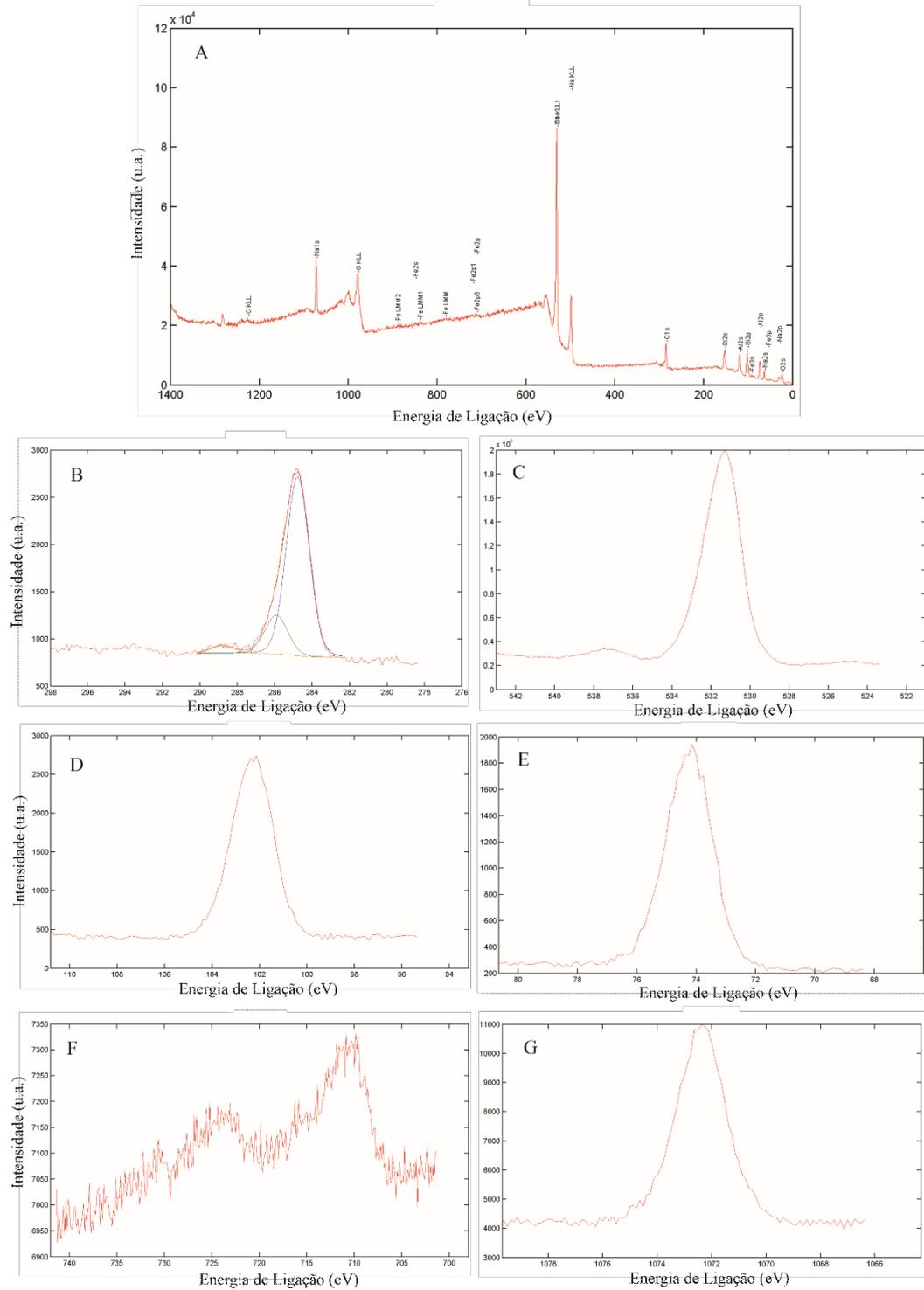
(A) XPS da membrana G0 antes da adsorção; Espectro XPS de alta resolução de (B) C 1s; (C) O 1s; (D) Si 2p; (E) Al 2p; (F) Fe 2p e (G) Na 1s.



Fonte: Próprio autor.

ANEXO C – ESPECTRO XPS DA MEMBRANA G1

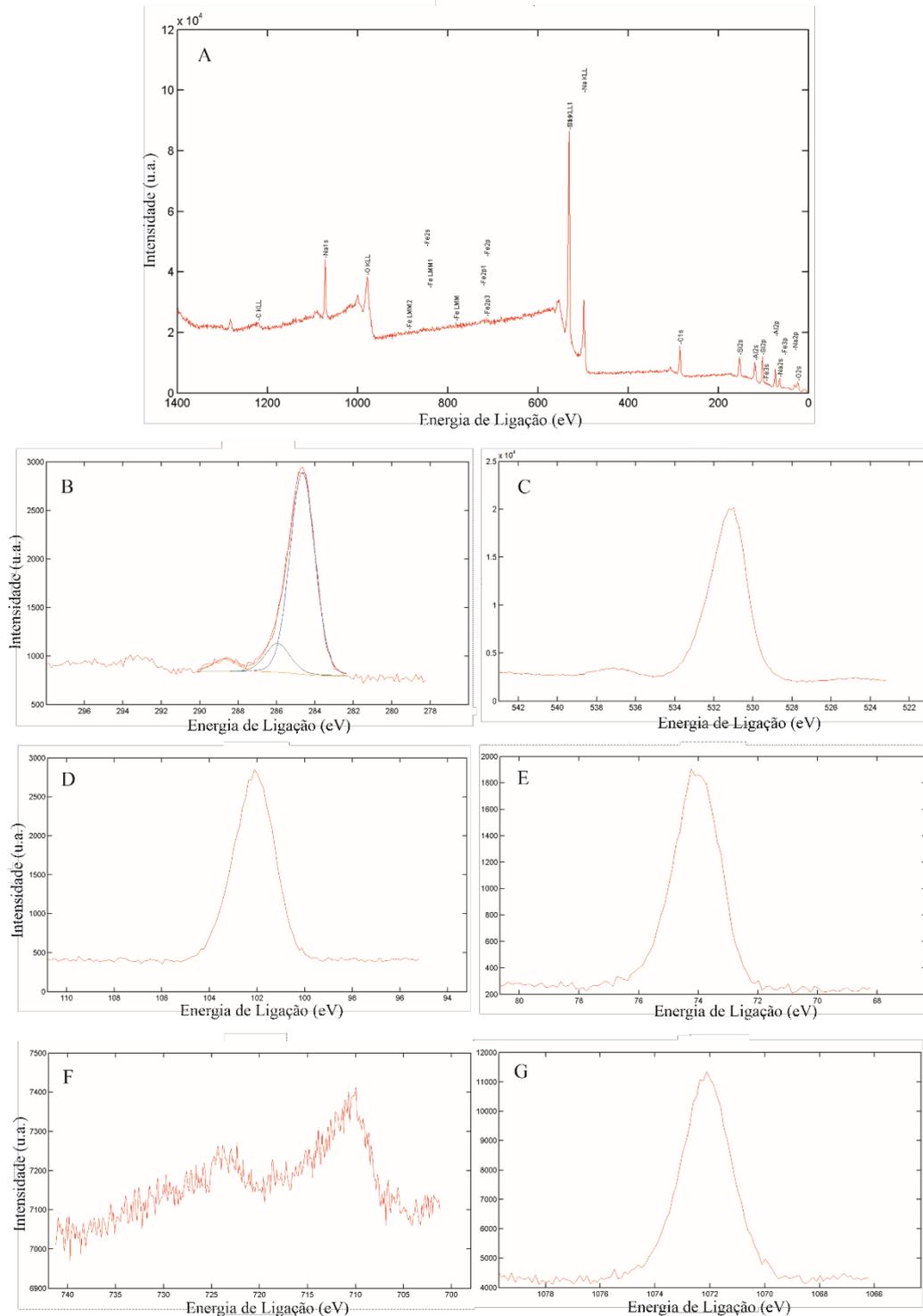
(A) XPS da membrana G1 antes da adsorção; Espectro XPS de alta resolução de (B) C 1s; (C) O 1s; (D) Si 2p; (E) Al 2p; (F) Fe 2p e (G) Na 1s.



Fonte: Próprio autor.

ANEXO D – ESPECTRO XPS DA MEMBRANA G2

(A) XPS da membrana G2 antes da adsorção; Espectro XPS de alta resolução de (B) C 1s; (C) O 1s; (D) Si 2p; (E) Al 2p; (F) Fe 2p e (G) Na 1s.



Fonte: Próprio autor.