



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Andressa Stockmann Marafiga

**Desenvolvimento de Membranas de Poli(fluoreto de Vinilideno/Poli(etilenoglicol) com
Carvão Ativado e Grafeno para a Recuperação de Água de Efluente Têxtil via
Destilação por Membranas**

Florianópolis

2022

Andressa Stockmann Marafiga

**Desenvolvimento de Membranas de Poli(fluoreto de Vinilideno/Poli(etilenoglicol) com
Carvão Ativado e Grafeno para a Recuperação de Água de Efluente Têxtil via
Destilação por Membranas**

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 Cintia Marangoni.

Florianópolis

2022

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

Marafiga, Andressa Stockmann

Desenvolvimento de membranas de poli(fluoreto de vinilideno/poli(etilenoglicol) com carvão ativado e grafeno para a recuperação de água de efluente têxtil via destilação por membranas / Andressa Stockmann Marafiga ; orientadora, Cintia Marangoni, 2022.

144 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Destilação por membranas. 3. Membranas de matriz mista. 4. Inversão de fases. 5. Efluente têxtil. I. Marangoni, Cintia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Andressa Stockmann Marafiga

Desenvolvimento de Membranas de Poli(fluoreto de Vinilideno/Poli(etilenoglicol) com Carvão Ativado e Grafeno para a Recuperação de Água de Efluente Têxtil via Destilação por Membranas

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

Prof.(a) Claudia Merlini, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina

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

Prof.^a Dr.^a Débora de Oliveira

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação

Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni

Orientadora

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado a Geni e Vanessa.

AGRADECIMENTOS

Aqui finalizo essa jornada, na qual os desafios científicos presentes nessa pesquisa foram somados a um contexto global de medo e incertezas quanto ao futuro provocados pela pandemia de COVID-2019. Dessa forma, precisei contar com muito apoio, portanto agradeço a:

Minha família, em especial minha mãe Geni e minha irmã Vanessa, nada seria possível sem elas.

Ao meu companheiro Vítor que sempre acreditou em mim, esteve disponível e acompanhou os melhores e piores momentos de toda essa jornada.

Aos meus amigos pelo acolhimento e por terem confiança no meu potencial.

A Joy.

Aos servidores técnicos administrativos em educação, categoria da qual orgulhosamente faço parte, e também aos professores da UFSC que somam esforços pela excelência dessa instituição. Em especial aos colegas de trabalho do Departamento de Química e aos do Departamento de Engenharia Química e Alimentos (EQA) ao qual está vinculado o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PósENQ).

A minha orientadora Prof.^a Dr.^a Cintia Marangoni pelos conhecimentos, paciência, confiança e otimismo.

Ao Prof.^o Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado e aos demais colegas do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) e as pesquisadoras em Destilação por Membranas Bianca de Castro Santos, Heloísa Ramlow, Heloísa Bremm Madalosso, Alessandro, Joana e Mayara e, em especial, a Regilene de Sousa Silva por compartilhar comigo sua experiência com Destilação por Membranas, pelo suporte e companheirismo no laboratório.

A Central de Análises do EQA em especial ao servidor Leandro Guarezi Nandi pelos treinamentos oferecidos, ao Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-metro) pelas análises realizadas, ao Laboratório de Materiais (LabMat) em especial ao Prof.^o Dr. Cristiano Binder e a servidora Patrícia Bodanese Prates pelas análises MEV-EDS e ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) em especial a Prof.^a Dr.^a Marta Elisa Rosso Dotto pelas análises de AFM.

Aos membros da banca, Prof.^a Dr.^a Claudia Merlini e Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pelas contribuições dadas ao trabalho.

RESUMO

O presente trabalho avaliou a metodologia de produção de membranas de Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) por inversão de fases, visando sua aplicação em Destilação por Membranas por Contato Direto (DMCD). A metodologia proposta permitiu a confecção de uma membrana com solução de 15% (m/m) de PVDF 1% (m/m) de Poli(etilenoglicol) 400 (PEG) em N, N - dimetilformamida (DMF) e espessura de espalhamento de 0,36 mm, além de Membranas de Matriz Mista (MMM) compostas de matriz polimérica de PVDF com partículas dispersas - Carvão Ativado (CA) ou Grafeno (G), em proporções mássicas na faixa de 0 a 3%. As membranas foram caracterizadas por meio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva (MEV-EDS), Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Potencial Zeta de Superfícies, Microscopia de Força Atômica (AFM), ângulo de contato, espessura e porosidade. Os resultados mostraram que a adição de CA ou G produz membranas com maior porosidade do que uma membrana comercial ou sem adição desses materiais. Além de as membranas modificadas com CA ou G serem mais porosas, elas também apresentaram excelentes rejeição de corante devido a repulsão de cargas da superfície das membranas e das soluções avaliadas pelas análises de Potencial Zeta. A permeabilidade das membranas aumentou em até 55,78%, sendo os melhores resultados obtidos com adição de 0,25% de CA e G. Observou-se que o fluxo de permeado é afetado negativamente pela presença do surfactante no efluente têxtil simulado e que concentrações de CA e G mais elevadas como a de 3,00% também afetam negativamente o fluxo de permeado devido às superfícies mais densas observadas para essas membranas nas análises de MEV e AFM. A presença de CA também afetou o desempenho energético do processo, observando-se eficiências térmicas superiores a 90%. Os melhores resultados de parâmetros energéticos foram obtidos para a membrana com 1,00% de CA e com 0,25% de G, e os piores para as membranas com 3,00% de CA e G. As membranas também foram reutilizadas após a realização de uma limpeza química e não foi observada perda de sua capacidade de rejeição de corante, mostrando que podem ter reutilizadas por mais de um ciclo. As membranas de 1,00% de CA e 0,25% de G foram testadas para dessalinização de água em testes com soluções com 35 g/L de NaCl apresentando rejeição de 100% de sal, ampliando as possibilidades de aplicação das membranas para o tratamento de água em DM.

Palavras-chave: Destilação por Membranas por Contato Direto. Membranas de Matriz Mista. Inversão de fases. Efluente têxtil. Corante.

ABSTRACT

The present work evaluated the methodology for the production of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes by phase inversion, aiming its application in Direct Contact Membrane Distillation (DCMD). The proposed methodology allowed the fabrication of a membrane with a solution of 15% (m/m) of PVDF and 1% (m/m) of Poly(ethylene glycol) 400 (PEG) in N, N - dimethylformamide (DMF) and spread thickness of 0.36 mm, and Mixed Matrix Membranes (MMM) composed of PVDF polymer matrix with dispersed particles - Activated Carbon (AC) or Graphene (G), in mass proportions ranging from 0 to 3%. The membranes were characterized by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR), Zeta potential of surfaces, Atomic Force Microscopy (AFM), contact angle, thickness and porosity. The results showed that the addition of AC or G produces membranes with greater porosity than a commercial membrane or without the addition of these materials. In addition to the membranes modified with AC or G being more porous, they also showed excellent dye rejection due to charge repulsion from the surface of membranes and solutions evaluated by zeta potential analysis. The permeability of the membranes increased by up to 55.78%, with the best results obtained with the addition of 0.25% of AC and G. It was observed that the permeate flux is negatively affected by the presence of surfactant in the simulated textile effluent and that higher concentrations of AC and G such as 3.00% also negatively affect the permeate flux due to the denser surfaces observed for these membranes in the SEM and AFM analyzes. The presence of AC also affected the energy performance of the process, with thermal efficiencies above 90%. The best results for energy parameters were obtained for the membrane with 1.00% AC and 0.25% G, and the worst for the membranes with 3.00% AC and G. The membranes were also reused after performing a chemical cleaning and no loss of their dye rejection capacity was observed, showing that they can be reused for more than one cycle. The membranes with 1.00% of AC and 0.25% of G were tested for desalination of water in tests with solutions with 35 g/L of NaCl showing rejection of 100% of salt, expanding the possibilities of application of membranes for the treatment of water in MD.

Keywords: Direct Contact Membrane Distillation. Mixed Matrix Membranes. Phase inversion. Textile waste water. Dye.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas que consomem água e que geram efluentes no processamento têxtil.	23
Figura 2 - Representação esquemática do processo de DM (“Ta”, “Pa”, “Tp” e “Pp” são respectivamente temperatura de alimentação, pressão de alimentação, temperatura do permeado e pressão do permeado).....	25
Figura 3 – Representação das quatro configurações básicas de DM: (A) DMCD, (B) DMLA, (C) (DMGA) e (D) DMV.	26
Figura 4 – Representação da polarização por temperatura no processo de DMCD...28	
Figura 5 - Representação esquemática de uma gota sobre uma superfície sólida e o ângulo de contato formado.	40
Figura 6 – Comparação de gota sobre superfície com menos (a) e mais (b) rugas e protuberâncias.....	40
Figura 7 – Diagrama esquemático dos experimentos realizados.	50
Figura 8 – Esquema da unidade de destilação por membranas utilizada.	52
Figura 9 – Fotografia da unidade de destilação por membranas utilizada.	53
Figura 10 – Fotografia do módulo de destilação por membranas montado (A) e desmontado(B).	53
Figura 11 – Fotografias das membranas confeccionadas com diferentes quantidades de PVDF (m/m) em sua composição.....	66
Figura 12 – Ligações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de PVDF e de PEG.	67
Figura 13 – Fotografias das membranas de PVDF confeccionadas com 1% (m/m) de PEG e sem PEG.	68
Figura 14 – Comportamento do fluxo normalizado ao longo de 4 h de operação para as membranas comercial e M0.....	71
Figura 15 – Espectros de FTIR-ATR das membranas comercial e M0.	72
Figura 16 – Espectro Raman para a membrana comercial de PVDF e membrana M0.	73
Figura 17 – Imagens de MEV da membrana comercial (a) e membrana M0 (b) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.....	74
Figura 18 – Espectro de EDS da membrana comercial.....	75

Figura 19 – Espectro de EDS da membrana M0.	75
Figura 20 – Imagens de MEV das membranas M0 (a) e M1C (b) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.	78
Figura 21 – Imagens de MEV das membranas M2C (c) e M3C (d) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita).	79
Figura 22 – Imagens de MEV das membranas M4C (e) e M5C (f) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita).	79
Figura 23 – Espectro EDS da membrana M1C.	80
Figura 24 – Imagens 2D e 3D obtidas por AFM das membranas M0 (A), M1C (B) e M5C (C).	81
Figura 25 – Espectro de FTIR-ATR para as membranas contendo CA.	81
Figura 26 – Comportamento do fluxo de permeado normalizado ao longo de 4 h de operação com as membranas M0 e M2C.	82
Figura 27 – Comparativo entre os fluxos de permeado das membranas M0 e M1C.	83
Figura 28 – Imagens de MEV das membranas M0 (a) e M1G (b) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.	89
Figura 29 – Imagens de MEV das membranas M2G (c) e M3G (d) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.	89
Figura 30 – Imagens de MEV das membranas M4G (e) e M5G (f) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.	90
Figura 31 – Espectro EDS da membrana M1G.	90
Figura 32 – Imagens 2D e 3D obtidas por AFM das membranas M0 (A), M1G (B) e M5G (C).	91
Figura 33 – Espectro de FTIR-ATR para as membranas contendo G.	91
Figura 34 – Comportamento do fluxo de permeado normalizado ao longo de 4 h de operação para as membranas M0 e M2G.	92
Figura 35 – Comparativo entre o fluxo de permeado da membrana M0 e M1G.	93
Figura 36 – Variação do parâmetro energético GOR nos testes realizados com solução de CR em relação a quantidade de CA na matriz polimérica.	99
Figura 37 – Potencial Zeta das membranas M0, M1C, M5C, M1G e M5G.	104
Figura 38 – Imagens de MEV da membrana M0 intacta (a), contaminada com CR (b) e contaminada com CRS (c) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.	106

Figura 39 – Imagens de MEV da membrana M4C intacta (a), contaminada com CR (b) e contaminada com CRS (c) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.....	107
Figura 40 – Imagens de MEV da membrana M1G intacta (a), contaminada com CR (b) e contaminada com CRS (c) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centra) e 10000 (direita) vezes.....	108
Figura 41 – Espectro EDS da membrana M1G contaminada com CR.	109
Figura 42 – Espectro EDS de uma região mais com aumento maior da membrana M1G contaminada com CR.	109
Figura 43 – Gráficos de DTP para amostras do CA (a) e G (b) utilizados.	124
Figura 44 – Espectro de DRX para amostras do (a) CA e (b) G utilizados.	125
Figura 45 – Espectros EDS das membranas (a) M2C, (b) M3C, (c) M4C e (d) M5C.	126
Figura 46 – Espectros EDS das membranas (a) M2G, (b) M3G, (c) M4G e (d) M5G.	128
Figura 47 – Espectros EDS das membranas (a) M0 contaminada com CR, (b) M0 contaminada com CRS, (c) M4C contaminada com CR, (d) M4C contaminada com CRS e (e) M1G contaminada com CRS.	130
Figura 48- Micrografias MEV de amostra do G com ampliações de (a)1.000x, (b)10.000x e (c) 50.000x.....	133
Figura 49 – Micrografias de MEV do G com ampliações de (a)10.000x, (b)50.000x e (c)1000.000x	134
Figura 50 – Imagem de MEV da amostra de G com ampliação de 250x (a) e mapa de elementos obtidos por EDS (Al (b), C (c), Fe (d), O (e), Si (f), Ti (h))	135
Figura 51 – Espectro de MEV-EDS da amostra de G.....	136

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Auxiliares químicos do tingimento têxtil.	21
Quadro 2 – Reagentes utilizados no preparo das membranas.	49
Quadro 3 – Equipamentos utilizados no preparo das membranas.....	49
Quadro 4 – Reagentes utilizados nos testes de destilação por membranas.	51
Quadro 5 – Equipamentos que compõem a unidade de destilação por membranas utilizada.	51
Quadro 6 – Reagentes utilizados nos testes de caracterização.	54
Quadro 7 – Equipamentos utilizados nos testes de caracterização.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes utilizados no tingimento têxtil quanto a forma de fixação nas fibras.	19
Tabela 2 – Características típicas do efluente têxtil.	23
Tabela 3 - Propriedades das membranas comerciais mais utilizadas na DM.	35
Tabela 4 - Características recomendadas para membranas de DM.	38
Tabela 5 – Estado da arte dos processos de destilação por membranas compósitas de nanoestruturas de carbono.	43
Tabela 6 – Membranas produzidas e suas respectivas concentrações do aditivo (CA ou G).	57
Tabela 7 – Condições operacionais da DMCD	57
Tabela 8 – Valores de entalpia de vaporização da água para as temperaturas de 55 a 65 °C.	63
Tabela 9 – Resultados de porosidade obtidos para diferentes quantidades (m/m) de PVDF utilizadas na solução de confecção de membranas.	66
Tabela 10 – Relação entre a espessura do espelhamento e a espessura final da membrana.	69
Tabela 11 – Comparação de características e desempenho em DMCD tendo água como alimentação das membranas comercial e M0.	70
Tabela 12 – Picos observados no espectro Raman das membranas comercial de PVDF e da membrana M0.	73
Tabela 13 – Valores de espessura, porosidade, ângulo de contato, tamanho médio de poros, faixa de distribuição de tamanho de poros e fluxo de permeado obtidos para as membranas contendo CA.	77
Tabela 14 – Desempenho energético das membranas contendo CA em testes com água na alimentação.	84
Tabela 15 – Valores de espessura, porosidade, ângulo de contato, tamanho médio de poros, faixa de distribuição de tamanho de poros e fluxo de permeado obtidos para as membranas contendo G.	88
Tabela 16 – Desempenho energético das membranas contendo G em testes com água na alimentação.	94

Tabela 17 – Fluxos de permeado obtidos para diferentes quantidades de CA na matriz polimérica com água, corante reativo e corante reativo com surfactante aniônico na alimentação.	95
Tabela 18 – Rejeição de corante obtida para membranas contendo diferentes quantidades de CA na matriz polimérica.	96
Tabela 19 – Rejeição de corante obtida em testes de adsorção estática realizados com as membranas contendo CA.	97
Tabela 20 – Desempenho energético das membranas contendo CA em testes com água, corante reativo e corante reativo e surfactante na alimentação.	97
Tabela 21 – Fluxos de permeado obtidos para diferentes quantidades de G na matriz polimérica com água e soluções de CR e CRS na alimentação.	100
Tabela 22 – Rejeição de corante obtida para membranas contendo diferentes quantidades de G na matriz polimérica.	101
Tabela 23 – Rejeição de corante obtida nos testes de adsorção estática realizados com as membranas contendo G.	101
Tabela 24 – Desempenho energético das membranas contendo G em testes com água e as soluções CR e CRS na alimentação.	102
Tabela 25 – Tamanho médio (d) e faixa de distribuição de tamanho de poros obtidos para as membranas M0, M4C e M1G intactas e contaminadas com CR e CRS.	105
Tabela 26 – Resultados obtidos nos testes de dessalinização utilizando as membranas M4C e M1G.	110
Tabela 27 – Quantidade de cada componente pesada (g) para compor os 15g da solução final de preparo das membranas.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CA	Carvão ativado
COVS	Compostos orgânicos voláteis
DBO	Demanda Bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda Química de oxigênio
DM	Destilação por membrana
DM-MS	Destilação por membranas multiestágio
DMDC	Destilação por membrana por contato direto
DMGA	Destilação por membrana com gás de arraste
DMLA	Destilação por membrana por lacuna de ar
DMV	Destilação por membrana a vácuo
DRX	Difração de Raios-X
DTP	Distribuição do tamanho de partículas
EDS	Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada
G	Grafeno
GOR	<i>Gained output ratio</i>
LEP	Pressão de entrada do líquido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMM	Membrana de matriz mista
NIPS	Separação de fase induzida por não-solvente
NF	Nanofiltração
NTIPS	Separação de fase induzida termicamente por não-solvente
PA	Poliamida
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Poli(etilenoglicol)
PM	Peso molecular ou massa molar
PP	Poli(propileno)
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)

PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
RO	Osmose reversa
s-NIPS	Separação de fase induzida por spray de não-solvente
TIPS	Separação de fase induzida termicamente
TOC	Carbono orgânico total
TPC	Coefficiente de polarização por temperatura
UF	Ultrafiltração
UV-vis	Ultravioleta na luz visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto latino

A	Área efetiva da membrana (m^2)
d	Diâmetro de poro (m)
J	Fluxo de permeado ($kg.m^{-2}.h^{-1}$)
M	Massa de permeado coletada (kg)
P	Pressão (Pa)
t	Tempo (h)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
V	Vazão ($L.min^{-1}$)

Alfabeto grego

Δ	Incremento ou variação
θ	Ângulo de contato ($^{\circ}$)
δ	Espessura (mm)
ε	Porosidade (%)
γ	Tensão superficial ($N.m^{-1}$)
ρ	Densidade ($g.mL^{-1}$ ou $g.cm^{-3}$)
σ	Condutividade elétrica ($S.cm^{-1}$)

Subscritos e sobrescritos

a	Alimentação
b	<i>Bulk</i>
G	Gás
L	Líquido
m	Membrana
max	Máximo
p	Permeado
S	Sólido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	18
2.1.1	Tingimento têxtil e seus insumos	19
2.1.2	Utilização de água e geração de efluente na indústria têxtil.....	22
2.2	PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA	24
2.2.1	Configurações da DM.....	25
2.2.2	Fenômenos envolvidos no processo de DM	27
2.2.2.1	<i>Polarização por temperatura</i>	<i>27</i>
2.2.2.2	<i>Polarização por concentração</i>	<i>28</i>
2.2.2.3	<i>Fouling.....</i>	<i>29</i>
2.2.2.4	<i>Molhamento</i>	<i>30</i>
2.2.3	Módulos para DM.....	30
2.2.4	Condições operacionais	31
2.2.4.1	<i>Temperatura de alimentação e permeação</i>	<i>31</i>
2.2.4.2	<i>Vazão de alimentação e permeação</i>	<i>31</i>
2.2.4.3	<i>Características da solução de alimentação.....</i>	<i>32</i>
2.3	MEMBRANAS PARA DM	32
2.3.1	Métodos de preparo de membranas.....	32
2.3.1.1	<i>Inversão de fases.....</i>	<i>33</i>
2.3.2	Materiais das membranas	34
2.3.2.1	<i>Poli(fluoreto de vinilideno).....</i>	<i>35</i>
2.3.2.2	<i>Agente formador de poros</i>	<i>36</i>

2.3.3	Membranas de Matriz Mista (MMM)	36
2.3.3.1	<i>Carvão Ativado</i>	36
2.3.3.2	<i>Grafeno</i>	37
2.3.4	Características das membranas	37
2.3.4.1	<i>Diâmetro médio dos poros</i>	38
2.3.4.2	<i>Porosidade</i>	39
2.3.4.3	<i>Espessura</i>	39
2.3.4.4	<i>Ângulo de contato</i>	39
2.3.4.5	<i>Pressão de entrada do líquido</i>	41
2.4	ESTADO DA ARTE: DM COM MEMBRANAS POLIMÉRICAS COM CARVÃO ATIVADO E GRAFENO.....	41
2.5	ESTADO DA ARTE: APLICAÇÃO DA DM NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	MATERIAIS.....	49
3.1.1	Materiais utilizados no preparo das membranas	49
3.1.2	Materiais utilizados no processo de destilação por membranas	51
3.1.3	Materiais utilizados nas caracterizações	53
3.2	MÉTODOS	55
3.2.1	Preparação das membranas	55
3.2.2	Metodologia do processo de destilação por membranas	56
3.2.3	Metodologia de caracterizações	58
3.2.3.1	<i>Espessura</i>	58
3.2.3.2	<i>Porosidade</i>	58
3.2.3.3	<i>Ângulo de contato</i>	59
3.2.3.4	<i>Rejeição de corante</i>	59
3.2.3.5	<i>Adsorção estática</i>	60

3.2.3.6	<i>Rejeição de sal</i>	60
3.2.3.7	<i>Espectrofotometria de Infravermelho (IV)</i>	61
3.2.3.8	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	61
3.2.3.9	<i>Distribuição do tamanho de partículas e Potencial Zeta</i>	61
3.2.3.10	<i>Espectroscopia Raman</i>	61
3.2.3.11	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva (EDS)</i>	61
3.2.3.12	<i>Microscopia de força atômica (AFM)</i>	62
3.2.3.13	<i>Potencial Zeta de superfícies sólidas</i>	62
3.2.3.14	<i>Reutilização das membranas</i>	62
3.2.4	Análise energética térmica	63
3.2.4.1	<i>Eficiência Térmica</i>	63
3.2.4.2	<i>Consumo específico de energia térmica</i>	64
3.2.4.3	<i>Gained output ratio (GOR)</i>	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	METODOLOGIA DE CONFECÇÃO DE MEMBRANAS	65
4.1.1	Determinação da concentração de polímero	65
4.1.2	Utilização do agente formador de poros	66
4.1.3	Determinação da espessura de espalhamento	69
4.1.4	Validação da metodologia	70
4.2	MEMBRANAS DE PVDF CONTENDO CARVÃO ATIVADO	75
4.2.1	Caracterização do carvão ativado	76
4.2.2	Morfologia e permeabilidade das membranas contendo carvão ativado	76
4.2.3	Análise energética térmica	84
4.3	MEMBRANAS DE PVDF CONTENDO GRAFENO	85
4.3.1	Caracterização do grafeno	85
4.3.2	Morfologia e permeabilidade das membranas contendo grafeno	86
4.3.3	Análise energética térmica	93

4.4	TESTES EM DMCD COM ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS SINTÉTICAS	94
4.4.1	Aplicação em membranas contendo Carvão Ativado	95
4.4.1.1	<i>Permeabilidade.....</i>	95
4.4.1.2	<i>Rejeição de corante</i>	96
4.4.1.3	<i>Análise energética térmica</i>	97
4.4.1.4	<i>Reutilização das membranas de CA</i>	99
4.4.2	Aplicação em membranas contendo Grafeno	99
4.4.2.1	<i>Permeabilidade.....</i>	99
4.4.2.2	<i>Rejeição de corante</i>	100
4.4.2.3	<i>Análise energética térmica</i>	101
4.4.2.4	<i>Reutilização das membranas de G</i>	103
4.4.3	Potencial Zeta.....	103
4.4.4	Caracterização das membranas contaminadas.....	104
4.5	TESTES DE DESSALINIZAÇÃO	109
5	CONCLUSÃO.....	111
	REFERÊNCIAS.....	113
	APÊNDICE A -Quantidades de cada componente na solução de preparo das membranas	123
	APÊNDICE B - Distribuição de tamanho de partícula (DTP) do (a) Carvão Ativado e (b) Grafeno	124
	APÊNDICE C – Espectro de Difração de Raio-X (DRX) para o (a) Carvão Ativado e o (b) Grafeno	125
	APÊNDICE D - Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contendo Carvão Ativado.....	126
	APÊNDICE E - Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contendo Grafeno.....	128
	APÊNDICE F – Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contaminadas.....	130

ANEXO A – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafeno (G)	133
ANEXO B – Outras imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafeno (G)	134
ANEXO C – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mapa de elementos obtido por Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDS) para o Grafeno	135
ANEXO D – Espectro de MEV-EDS para o Grafeno	136

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o país com a maior cadeia completa do segmento têxtil do ocidente, ou seja, atua desde a produção das fibras com plantações de algodão, desfiles de moda, fiação, tecelagem, beneficiamento, confecção e varejo. Além disso, o setor é o segundo maior empregador da indústria de transformação do Brasil, ficando atrás apenas das indústrias de alimentos e bebidas juntas. Em 2020, as 24,6 mil empresas do setor representaram 19,8% dos empregos e 5,0% do faturamento da indústria de transformação do Brasil (ABIT, 2022).

Segundo um estudo da Confederação Nacional da Indústria (2021), na última década o estado de Santa Catarina se tornou o maior produtor nacional do setor de vestuário e acessórios, o que representou 26,75% da produção nacional no biênio 2017/18. Esse setor é o quarto colocado na composição industrial catarinense, ficando atrás da construção, indústria de alimentos e dos serviços industriais de utilidade pública (CNI, 2021).

Apesar da participação positiva nas atividades econômicas em âmbito mundial, nacional e regional, as atividades têxteis também impactam o meio ambiente porque consomem grandes quantidades de recursos naturais (água, solo, fibras naturais, tecido animal, etc) e de produtos não renováveis (fertilizantes, polímeros, corantes, etc), emitem gás carbônico para a atmosfera e geram resíduos líquidos e sólidos. Além disso, vale destacar que os produtos têxteis geralmente não são reutilizados ou reciclados e que suas lavagens utilizam mais recursos naturais e geram mais resíduos, incluindo o lançamento de microfibras nos oceanos. Estima-se que as indústrias têxteis (acrescido do setor de plantio de algodão) utilizam em torno 93 bilhões de metros cúbicos de água anualmente e que 20% da poluição industrial de águas seja ocasionada pelo tingimento e tratamento de produtos têxteis (Ellen MacArthur Foundation, 2017). Dessa forma, o estudo e aprimoramento de tecnologias para tratamento de efluentes têxteis se faz necessário.

A Destilação por membranas (DM) é um processo de separação envolvendo uma membrana hidrofóbica e microporosa. Nesse processo as moléculas de vapor passam através da membrana, com as correntes de alimentação e permeação do processo mantidas a diferentes temperaturas. Esse gradiente de temperatura é capaz de induzir um gradiente de pressão, que é responsável pela transferência de massa do lado com maior pressão de vapor para o lado com menor pressão de vapor (SILVA *et al.*, 2021b).

A DM tem se mostrado um processo promissor para o tratamento de águas residuais industriais em relação a outros processos de separação por membranas devido a sua baixa

demanda energética com a possibilidade de utilização de calores residuais, operação com temperaturas e pressões baixas, simplicidade e alta eficiência (TOLENTINO FILHO, *et al.*, 2021).

Membranas poliméricas convencionais compostas, por exemplo, de Poli(propileno) (PP), Poli(tetrafluoretileno) (PTFE) e Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) vêm sendo aplicadas ao processo de DM para dessalinização de água. Porém, tais membranas tem sua hidrofobicidade e seu desempenho afetados por compostos orgânicos presentes em águas residuais têxteis como os surfactantes, por exemplo, como apresentado nos estudos realizados por Ramlow (2018) e Tolentino Filho (2019). Devido a este aspecto e, também visando melhorar a permeabilidade das membranas convencionais quando aplicadas a DM, membranas com a incorporação de partículas vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de se obter melhores características, entre as quais, maior resistência ao molhamento, maior permeabilidade, melhor eficiência térmica e maior durabilidade.

A técnica de preparo de membranas por inversão de fases é de fácil operação e de baixa complexidade instrumental, o PVDF é um polímero que apresenta boas propriedades térmicas e químicas para aplicação em DM e facilidade de formação de filme pela técnica de inversão de fases, também é comum a utilização de agentes formadores de poros e/ou plastificantes, como o PEG, na formulação de membranas poliméricas. Partículas de Carvão Ativado podem aumentar a rejeição de contaminantes por adsorção e sua elevada área superficial pode resultar em aumento do fluxo de vapor no processo de DM devido a adsorção e dessorção que ocorre na superfície das partículas, já partículas de grafeno podem aumentar a resistência mecânica e aumentar o fluxo de permeado devido a área superficial elevada desse material.

Assim, nesse trabalho foram desenvolvidas membranas poliméricas de PVDF de matriz mista contendo PEG e Carvão Ativado (CA) ou Grafeno (G) pelo método de inversão de fases. As membranas foram submetidas ao processo de DM na configuração de contato direto (DMCD) e suas performances foram avaliadas em processos de separação de efluente têxtil simulado, contendo corante preto reativo e surfactante aniônico Colorswet DTU-M.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral e os específicos desse trabalho são descritos a seguir.

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver membranas poliméricas de matriz mista pelo método de inversão de fases para aplicação na recuperação de água de efluente têxtil via destilação por membranas por contato direto.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Propor uma metodologia de produção de membranas de PVDF por inversão de fases para aplicação na remoção de corantes têxtil preto reativo de soluções aquosas por DMCD;
- b) Avaliar a influência da quantidade de Carvão Ativado e Grafeno na matriz de PVDF na permeabilidade das membranas em DMCD;
- c) Avaliar o desempenho energético das membranas desenvolvidas em DMCD;
- d) Testar o impacto da adição de surfactante aniônico na solução aquosa de corante no desempenho das membranas em DMCD;
- e) Avaliar a possibilidade de aplicação das membranas para dessalinização.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica aqui apresentada está dividida em cinco partes principais: uma contextualização sobre a indústria têxtil e sobre a geração de águas residuais têxteis, uma apresentação do processo de DM, uma apresentação sobre os principais aspectos das membranas utilizadas em DM, o estado da arte do processo de DM com membranas poliméricas contendo carvão ativado e grafeno e o estado da arte do processo de DM aplicado a efluentes têxteis.

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é muito ampla e envolve muitas etapas desde a produção das fibras (naturais, artificiais ou sintéticas) e outros insumos até a utilização do produto pelo consumidor final. No entanto, pode-se resumir a cadeia de produção em três etapas principais: a fiação, a tecelagem e o acabamento ou beneficiamento. A fiação é a etapa de transformação das fibras em fios ou filamentos. A tecelagem é a etapa que transforma esses fios ou filamentos em tecidos planos ou de malha e a etapa de acabamento ou beneficiamento é a responsável por conferir ao produto final características e propriedades específicas tais como cor, conforto e durabilidade (ABDI e Unicamp, 2008).

As etapas de fiação e tecelagem consistem em processos basicamente mecânicos e, portanto, não são grandes consumidores de água e geradores de efluentes. A etapa de acabamento ou beneficiamento é a que mais consome água e gera efluentes uma vez que, além de processos físicos, também são empregados processos químicos. Nesses processos químicos são utilizados vários insumos que estarão presentes no efluente têxtil (BELTRAME, 2000).

O acabamento ou beneficiamento também pode ser dividido em três etapas que não ocorrem necessariamente na sequência: primária, secundária e terciária. Na etapa primária, o tecido é preparado para receber a coloração; na etapa secundária, recebe cor de forma total (tingimento) e/ou de forma parcial (estamparia) e na etapa terciária, são realizados os acabamentos necessários para deixar o produto adequado a sua destinação (OLIVEIRA, 2017).

2.1.1 Tingimento têxtil e seus insumos

O tingimento têxtil ocorre quando cor é conferida de forma homogênea na totalidade do substrato têxtil na etapa secundária do acabamento ou beneficiamento. O tingimento têxtil pode ser dividido em três etapas: montagem, fixação e tratamento final. A etapa de fixação consiste na fixação dos corantes nas fibras têxteis e geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro formas de interações químicas: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes. A etapa de tratamento final inclui lavagens para retirada dos corantes não fixados e demais substâncias residuais do tingimento têxtil (GUARANTINI; ZANONI, 2000).

Os corantes têxteis podem ser naturais ou sintéticos, sendo que os sintéticos são os que são geralmente utilizados na indústria. Podem ser classificados quanto a sua estrutura química e também quanto a forma de fixação nas fibras (FREITAS, 2002). Na Tabela 1 estão listadas as diferentes classificações dos corantes quanto a forma de fixação na fibra, suas características químicas, as fibras nas quais geralmente são aplicados, o grau de fixação e os poluentes associados geralmente associados à sua utilização.

Tabela 1 – Classificação dos corantes utilizados no tingimento têxtil quanto a forma de fixação nas fibras.

(continua)

Classe	Características	Fibras aplicadas	Grau de fixação (%)	Poluentes associados
Ácido	Solúvel em água Grupos funcionais aniônicos	Lã e poliamida	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corante não-fixado
Básico	Solúvel em água Grupos funcionais catiônicos	Acrílicas e alguns tipos de poliéster	97-98	Sal, ácidos orgânicos, retardantes e dispersantes
Direto	Solúvel em água Grupos funcionais aniônicos	Algodão, raiom e outras fibras celulósicas	70-95	Cor, sal, corante não-fixado, surfactantes catiônicos, antiespumantes, etc.

Tabela 1 – Classificação dos corantes utilizados no tingimento têxtil quanto a forma de fixação nas fibras.

				(conclusão)
Classe	Características	Fibras aplicadas	Grau de fixação (%)	Poluentes associados
Disperso	Baixa solubilidade em água Não-iônicos	Poliéster, acetato e outras fibras sintéticas	80-90	Cor, ácidos orgânicos, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.
Reativo	Solúvel em água Grupos funcionais aniônicos	Algodão, lã e outras fibras celulósicas	60-90	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiespumantes, etc.
Sulfurosos	Mercaptocorantes (contêm enxofre e polissulfetos em sua estrutura)	Algodão e outras fibras celulósicas	60-70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.
À cuba (à tina)	Insolúveis em água	Algodão e outras fibras celulósicas	80-90	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.

Fonte: Adaptado de Madalosso (2021) e Freitas (2002).

A definição do corante a ser utilizado depende do preço e também da interação com os tipos diferentes de fibras e conseqüentemente das estruturas químicas de ambos. O tipo de fibras utilizado depende, entre outras coisas, da disponibilidade, preço e características finais desejadas no produto final. Em países de climas quentes como o Brasil, por exemplo, o algodão está bastante presente na produção têxtil e também o corante reativo, utilizado nesse trabalho, por alcançar todas as tonalidades desejadas com bons índices de solidez da cor (grau de tolerância do tingimento contra diversas formas de exposições do substrato no beneficiamento e/ou uso) (VELOSO, 2021; FREITAS, 2002; JULIANO; PACHECO, 2008).

Uma característica importante dos corantes é o grau de fixação, apresentado na Tabela 1, principalmente no que se refere a geração de efluentes na etapa de tingimento. Corantes com

baixa fixação acabam gerando mais contaminação nos efluentes dessa etapa do processamento têxtil. Segundo o levantamento realizado por Hussain *et al.* (2018), cerca de 280.000 toneladas de corantes são despejadas como efluentes industriais todos os anos.

Para garantir a qualidade do produto final, os corantes utilizados devem ter boa interação com as fibras têxteis, a coloração deve ficar homogênea ao final do processo e o produto deve ter boa resistência ao desbotamento (SILVA, 2019). A adsorção e retenção do corante nas fibras pode ser física e/ou química e são dependentes de vários fatores tais como temperatura, pH, tempo de exposição e utilização de auxiliares químicos de tingimento (JULIANO; PACHECO, 2008). Diferentes auxiliares químicos com variadas funções são utilizados no processo de tingimento. O Quadro 1 é um resumo dos principais utilizados e suas funções.

Quadro 1 – Auxiliares químicos do tingimento têxtil.

(continua)

Auxiliares	Composição	Função
Ácidos	Ácido acético	Controle de pH
	Ácido sulfúrico	
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio	Insolubilizantes de corantes
	Nitrito de sódio	
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio	Remoção de corantes não reagidos (solubilizantes)
	Sulfeto de sódio	
Antiespumantes	Emulsões de silicone	Evitar a formação de espumas
Bases	Hidróxido de sódio	Controle de pH
	Carbonato de sódio	
<i>Carriers</i>	Organoclorados	Aumenta a absorção (fixação)
	Metil naftaleno	
Dispersantes ou surfactantes	Aniônicos	Amaciante e dispersantes de corantes
	Catiônicos	
	Não-iônicos	
Sais	Cloreto de sódio	Retardantes
	Sulfato de sódio	

Quadro 1 – Auxiliares químicos do tingimento têxtil.

(conclusão)		
Auxiliares	Composição	Função
Sequestrantes	EDTA	Evita que altos teores de metais na água precipitem os corantes ou manchem os tecidos
	Acrilatos	
Umectantes	Nonilfenol	Homogeneização e hidrofilação do tecido
	Etoxilado	

Fonte: Ramlow (2018).

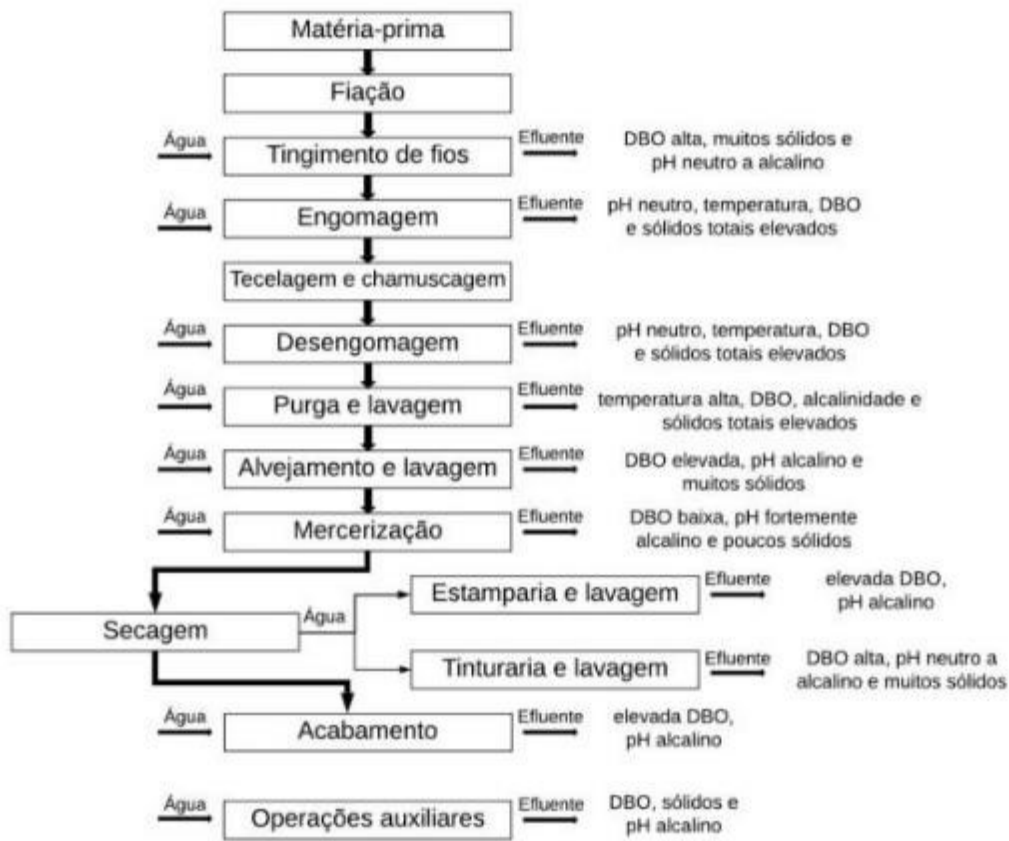
2.1.2 Utilização de água e geração de efluente na indústria têxtil

A indústria têxtil consome grandes quantidades de água potável, gera grande quantidade de águas residuais e têm alto potencial poluidor. Estima-se que são consumidos 150 m³ de água para cada tonelada de tecido, sendo que nos processos tradicionais de tingimento aquoso são requeridos de 100 a 180 L de água para tingir 1 kg de fibra. E nos efluentes, além da presença de contaminantes químicos, 24,9% da energia térmica usada no tingimento é perdida (HUSSAIN *et al.*, 2018).

Na Figura 1 é apresentado as principais etapas do processamento têxtil, destacando-se quais consomem água e quais geram efluentes, bem como as principais características desses efluentes. Em conformidade com o citado anteriormente, as etapas de fiação e tecelagem não são consumidoras de água e nem geradoras de efluentes. As demais etapas presentes na Figura 1 fazem parte do acabamento ou beneficiamento têxtil. Como pode ser observado na Figura 1, além de cor o efluente têxtil apresenta outras características. Na Tabela 2 são apresentadas as características típicas do efluente têxtil.

Em virtude do uso da água nos vários processos têxteis, a água residual pode ter composição variada e conter vários contaminantes Tabela 2. Além da diversidade de contaminantes presentes, o volume das águas residuárias varia com o tipo da indústria, tipo de substrato têxtil, estação do ano, moda, etc. Na atualidade, cerca de 3600 corantes e 8000 produtos químicos diferentes são utilizados pela indústria têxtil (HUSSAIN *et al.*, 2018).

Figura 1 – Etapas que consomem água e que geram efluentes no processamento têxtil.



Fonte: Santos (2021).

Tabela 2 – Características típicas do efluente têxtil.

Parâmetro faixa	Faixa
pH	4,7 – 11,8
Carbono orgânico total (TOC)	140 – 170 mg.L ⁻¹
Demanda Bioquímica de oxigênio (DBO)	9 – 2580 mg.L ⁻¹
Condutividade	0,2 – 11,9 mS.cm ⁻¹
Demanda química de oxigênio (DQO)	102 – 170 mg.L ⁻¹
Sólidos totais suspensos	3 – 2500 mg.L ⁻¹
Nitrogênio	0,3 – 73 mg.L ⁻¹
Cloretos	19,5 – 3800 mg.L ⁻¹
Sulfatos	18 – 38 mg.L ⁻¹

Fonte: Madalosso (2021).

2.2 PROCESSO DE DESTILAÇÃO POR MEMBRANA

A Destilação por Membranas (DM) é um processo no qual duas soluções aquosas a diferentes temperaturas são separadas por uma membrana porosa. Os líquidos não devem molhar a membrana para que não ocorra o preenchimento dos poros por capilaridade e, assim, somente são utilizadas membranas porosas, hidrofóbicas e não-molháveis (EYKENS *et al.*, 2017a).

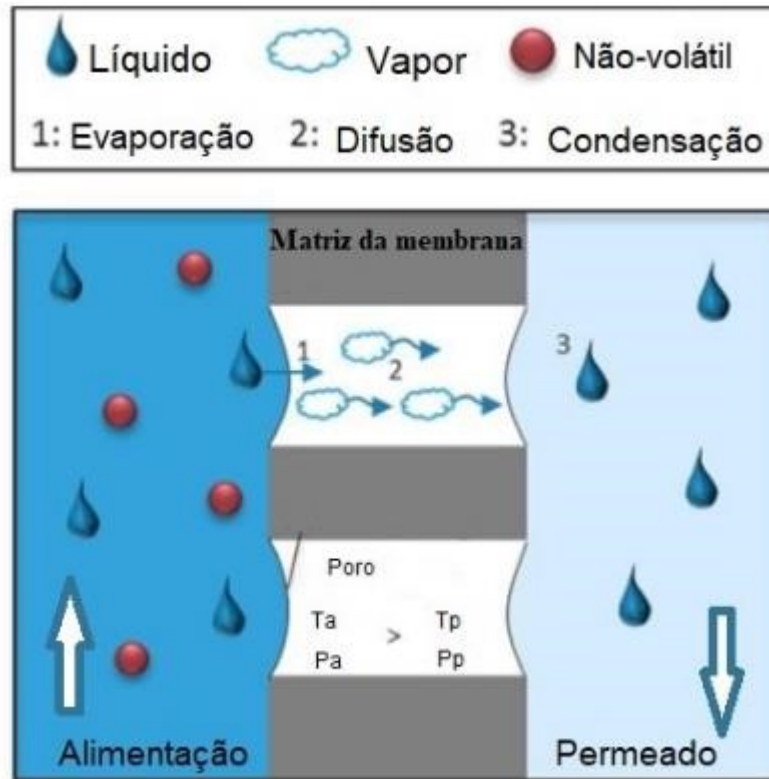
A separação é controlada termicamente e apenas moléculas de vapor são capazes de passar através da membrana hidrofóbica porosa. Isso é possível porque a diferença de temperatura através da membrana induz a uma diferença de pressão de vapor que, por sua vez, ocasiona o transporte de vapor do lado de maior pressão de vapor para o lado de menor pressão de vapor (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Esse transporte ocorre em três etapas: evaporação no lado de maior temperatura; transporte das moléculas de vapor através dos poros da membrana; e condensação do lado de menor temperatura (EYKENS *et al.*, 2017a).

Na configuração mais simplificada do processo de DM, a alimentação ocorre em um dos lados da membrana e é composta por um líquido aquecido, enquanto que do outro lado tem-se uma corrente de permeado que mantém a diferença de temperatura através da membrana. Como a membrana permite a passagem de vapor, as moléculas dissolvidas na corrente de alimentação e que são não-voláteis não passam através da membrana (Figura 2). Adicionalmente a DM também pode ser utilizada para separar componentes baseados na diferença de volatilidade tais como álcoois, aromas voláteis e amônia de água (EYKENS *et al.*, 2016a).

Na DM, a solução de alimentação não precisa ser aquecida até o ponto de ebulição; assim, as temperaturas requeridas no processo não são altas (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012) e, se combinado com reaproveitamento de calor, energia solar ou energia geotérmica, pode ser um processo economicamente viável (WARSINGER *et al.*, 2015).

A primeira patente do processo de DM data do começo da década de 1960, porém o processo só foi tecnologicamente viável a partir da década de 1980 quando as membranas de ultrafiltração (UF) permitiram um fluxo transmembrana suficientemente alto (WARSINGER *et al.*, 2015). O processo de DM possui diversas aplicações como dessalinização e tratamento de efluentes na indústria alimentícia (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012), porém não vem sendo aplicado em nível industrial devido à falta de membranas especificamente desenvolvidas, módulos e dados técnico-econômicos em escala real (EYKENS *et al.*, 2016a).

Figura 2 - Representação esquemática do processo de DM (“Ta”, “Pa”, “Tp” e “Pp” são respectivamente temperatura de alimentação, pressão de alimentação, temperatura do permeado e pressão do permeado).



Fonte: Adaptado de Eykens *et al.* (2016a).

2.2.1 Configurações da DM

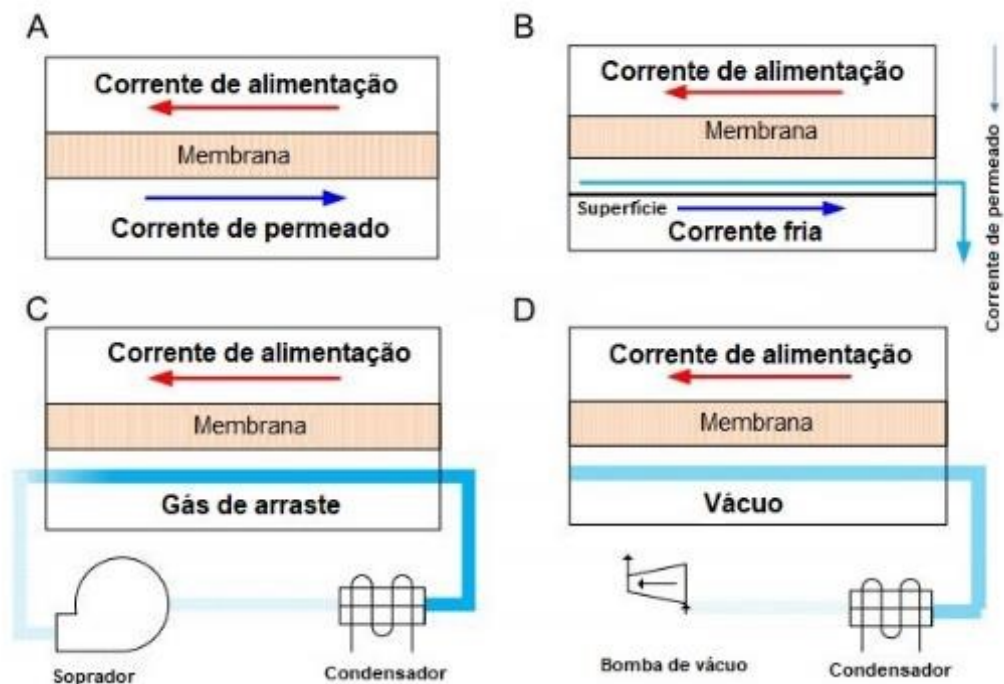
A pressão de vapor mais baixa do lado do permeado é imposta por uma série de métodos que resultam em quatro configurações básicas para o processo de DM (Figura 3), sendo: (A) Destilação por Membrana por Contato Direto (DMCD), (B) Destilação por Membrana com Lacuna de Ar (DMLA), (C) Destilação por Membrana com Gás de Arraste (DMGA) e (D) Destilação por Membrana a Vácuo (DMV). No entanto, outras configurações vêm sendo estudadas (EYKENS *et al.*, 2016a).

Na DMCD, uma solução aquosa fria está em contato direto com o permeado. É a configuração mais simples, porém como a membrana é a única barreira que separa a alimentação quente do permeado frio, essa configuração é a que tem maior perda de calor por condução dentre as quatro aqui apresentadas (WANG; CHUNG, 2015).

Na DMLA, uma lacuna de ar é introduzida entre a membrana e uma superfície de condensação (polimérica ou metálica) localizada no lado do permeado. As moléculas de vapor

passam pela membrana e pela lacuna de ar, condensando na superfície de condensação (WANG; CHUNG, 2015). O objetivo é reduzir a perda de calor por condução que há na DMCD (EYKENS *et al.*, 2016a), porém como a lacuna de ar oferece uma resistência significativa ao transporte do vapor, a configuração DMLA apresenta fluxos menores que as configurações DMCD e DMV (WANG; CHUNG, 2015).

Figura 3 – Representação das quatro configurações básicas de DM: (A) DMCD, (B) DMLA, (C) (DMGA) e (D) DMV.



Fonte: Adaptado de Wang e Chung (2015).

Na DMGA, um gás frio do lado do permeado arrasta as moléculas de vapor da superfície da membrana. O vapor é posteriormente condensado em um condensador localizado no exterior do módulo da membrana (EYKENS *et al.*, 2016a).

Na DMV, vácuo é aplicado do lado do permeado. Para fornecer força motriz de separação o vácuo deve ser menor que a pressão de saturação das moléculas voláteis presentes na alimentação. A condensação pode ou não ocorrer fora do módulo da membrana. A DMV e a DMGA são frequentemente utilizadas para remoção de compostos orgânicos voláteis (COVS). (WANG; CHUNG, 2015).

2.2.2 Fenômenos envolvidos no processo de DM

O termo DM vem da similaridade do processo com o processo de destilação convencional pois ambos são processos de separação baseados no equilíbrio líquido-vapor, e requerem que calor seja fornecido à alimentação do processo para que alcance o calor latente de vaporização necessário à separação (KHAYET, 2011). No processo de DM, a membrana não está diretamente envolvida na separação, atuando como uma barreira entre o lado da alimentação e da permeação. A natureza hidrofóbica da membrana evita a entrada da solução aquosa nos poros e então uma interface líquido-vapor é formada na entrada de cada poro. O equilíbrio líquido-vapor envolvido é quem determina a seletividade do processo (ELBOURAWI *et al.*, 2006).

O transporte de voláteis através da membrana pode ser descrito por equações fenomenológicas de transferência de calor e massa. Essa descrição fenomenológica varia para cada configuração da DM e, para a configuração DMCD, por exemplo, que é a mais antiga e mais utilizada, baseia-se em que a difusão do vapor através da membrana é limitada à espessura da mesma (QTAISHAT *et al.*, 2008).

A transferência de calor e massa ocorre simultaneamente e, portanto, o fluxo de massa através da membrana afeta o fluxo de permeado e coeficientes de transferência de calor em ambos os lados da membrana (QTAISHAT *et al.*, 2008). Alguns fenômenos como a polarização por temperatura, a polarização por concentração, o *fouling* e o molhamento afetam o desempenho do processo de DM.

2.2.2.1 Polarização por temperatura

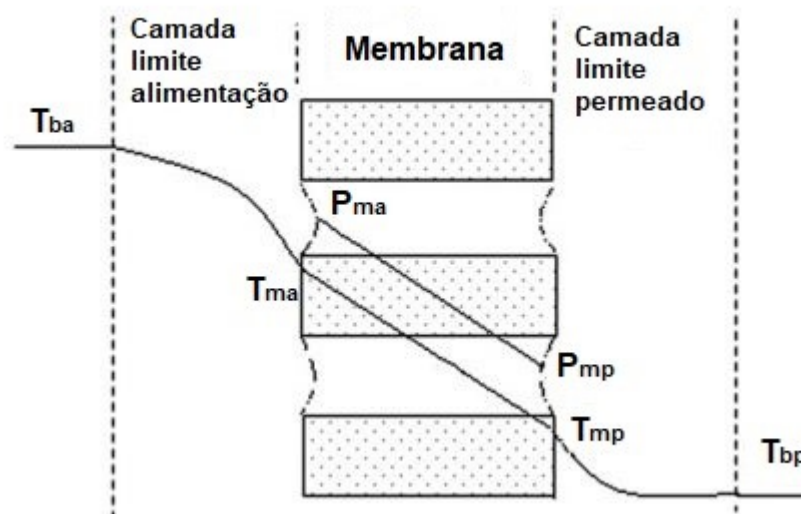
No processo de separação por DM, a alimentação e o permeado estão a diferentes temperaturas e calor é transportado através da membrana (QTAISHAT *et al.*, 2008; PAL; MANNA, 2010). Como o fluxo é principalmente laminar, a mistura está longe de ser ideal e há diferença entre a temperatura do *bulk* e da superfície da membrana (EYKENS *et al.*, 2016a), uma camada limite térmica de alimentação se forma no lado da alimentação e uma camada limite térmica de permeado se forma do lado do permeado (QTAISHAT *et al.*, 2008; PAL; MANNA, 2010). Essas camadas limites impõem uma resistência a transferência de calor que ocasiona uma diferença de temperatura entre o *bulk* (T_b) e a superfície da membrana (T_m) em ambos os lados e que afeta negativamente a transferência de massa levando a uma diminuição

do fluxo do processo. Esse fenômeno é conhecido como polarização por temperatura (QTAISHAT *et al.*, 2008; PAL; MANNA, 2010).

Devido a esse fenômeno, a temperatura da alimentação diminui de uma temperatura de alimentação no *bulk* (T_{ba}) para uma temperatura de alimentação na superfície da membrana (T_{ma}), enquanto que a temperatura do permeado aumenta de uma temperatura do permeado do *bulk* (T_{bp}) para uma temperatura do permeado na superfície da membrana (T_{mp}) (QTAISHAT *et al.*, 2008; PAL; MANNA, 2010). Na Figura 4 é apresentado um diagrama esquemático para a polarização por temperatura na configuração DMCD, onde pode-se observar que esse fenômeno provoca a diminuição do gradiente de temperatura de ΔT_b para ΔT_m e também uma menor diferença de pressão ΔP_m (EYKENS *et al.*, 2016a).

Esse fenômeno é afetado, de forma geral, pela fluidodinâmica do processo e ocorre de forma mais pronunciada em membranas mais permeáveis, mais finas e que têm uma maior condutividade térmica (EYKENS *et al.*, 2016a).

Figura 4 – Representação da polarização por temperatura no processo de DMCD.



Fonte: Adaptado de Pal e Manna (2010).

2.2.2.2 Polarização por concentração

Como o processo de DM permite apenas a passagem de vapor através da membrana, componentes não voláteis acabam se acumulando próximos à superfície da membrana ocasionando a polarização por concentração (WARSINGER *et al.*, 2015). A concentração do componente não volátil é, portanto, menor no *bulk* do que na superfície da membrana, enquanto que o contrário ocorre para o componente volátil, ou seja, a concentração é maior no *bulk* do

que nas proximidades da membrana. Se a rejeição de 100% dos não voláteis ocorrer no lado da alimentação não será observado o fenômeno de polarização por concentração do lado do permeado (PAL; MANNA, 2010).

A polarização por concentração ocasiona a diminuição da força motriz do processo de DM e também do fluxo de permeado, porém o efeito na resistência a transferência de massa é menor que o observado para a polarização por temperatura (KHAYET, 2011). A polarização por concentração e por temperatura, podem ter seus efeitos minimizados provocando turbulências a taxas de fluxo maiores, aumentando a transferência de calor e massa (PAL; MANNA, 2010).

2.2.2.3 Fouling

Fouling é o termo em inglês para incrustação e é o fenômeno de acúmulo de partículas ou *foulants* na superfície ou nos poros da membrana. Esse fenômeno afeta negativamente o fluxo dos processos que utilizam membranas (TIJING *et al.*, 2014), aumenta os custos de energia consumida, tempo de inatividade, limpeza, área de membrana requerida, troca de membrana e problemas com contaminação do permeado (WARSINGER *et al.*, 2015).

O *fouling* pode ser classificado em orgânico (adsorção ou deposição de substâncias orgânicas), inorgânico (deposição de minerais precipitados que estejam na alimentação do processo e que provocam descamação ou *scaling*) ou biológico (acúmulo e crescimento de espécies biológicas). Mas na maioria dos casos o que ocorre é uma mistura desses mecanismos (TIJING *et al.*, 2014).

O fenômeno depende de vários fatores tais como dureza, pH e força iônica da solução de alimentação, propriedades superficiais da membrana e propriedades físico-químicas dos *foulants*. O *fouling* pode provocar a inundação dos poros, podendo ocorrer a passagem dos não voláteis presentes na alimentação pelos poros e a contaminação do permeado. Também, pode reduzir a hidrofobicidade da superfície da membrana. Além disso, o entupimento dos poros pode diminuir a taxa de transferência de massa (TIJING *et al.*, 2014). Outro aspecto negativo do *fouling* é que a camada formada pelas incrustações pode adicionar mais resistência a transferência de calor alterando os coeficientes de transferência de calor, aumentando a polarização por temperatura e também diminuindo a diferença de pressão. (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

Devido ao tamanho de poro maior e à maior hidrofobicidade, as membranas utilizadas na DM não são fortemente impactadas por esse fenômeno como as utilizadas em outros

processos que utilizam membranas, por exemplo a nanofiltração (NF) e a osmose reversa (RO) (TIJING *et al.*, 2014); WARSINGER *et al.*, 2015).

2.2.2.4 Molhamento

Um dos requerimentos no processo de DM é a hidrofobicidade da membrana permitindo assim apenas a passagem do vapor e não do líquido. O fenômeno de molhamento ou *wetting* refere-se ao processo em que o líquido começa a passar pelos poros da membrana (WARSINGER *et al.*, 2015). Com isso ocorre a diminuição da qualidade do permeado e diminuição do fluxo do permeado (REZAEI *et al.*, 2018).

As principais causas do fenômeno são pressão transmembrana maior que a pressão de entrada ou penetração do líquido (LEP), *fouling* (deposição de material na superfície e/ou nos poros da membrana que podem reduzir a hidrofobicidade da membrana) e a presença de surfactantes que diminuem a tensão superficial e, conseqüentemente, a LEP (REZAEI *et al.*, 2018).

2.2.3 Módulos para DM

Os módulos são estruturas que contém a membrana e que permitem a entrada e saída de fluxos, incluindo os fluxos de alimentação e permeado. Os módulos das membranas são desenvolvidos segundo as características requeridas no processo (WINTER *et al.*, 2017). No entanto, ainda não há uma investigação extensa na literatura sobre os benefícios que a melhoria do design do módulo das membranas pode trazer para o processo de DM (YANG; WANG; FANE, 2011).

Para a maioria dos estudos laboratoriais envolvendo a hidrodinâmica do processo de DM utilizam-se módulos do tipo placa-quadro que tem menor área de membrana, enquanto que para aplicações industriais módulos a base de fibra oca são preferíveis devido a maior área de membrana por unidade de volume (YANG; WANG; FANE, 2011). Além da aplicação, a definição do tipo de módulo também depende da forma da membrana. Assim, para membranas capilares utilizam-se módulos com *design* que aplicam conceitos de casco e tubo. Para membranas de folhas planas são utilizados módulos de placa-quadro ou módulos em espiral. (WINTER *et al.*, 2017).

2.2.4 Condições operacionais

Além da configuração de operação e módulo, a definição das condições operacionais também tem impacto no desempenho do processo de DM. A seguir são descritas as principais condições operacionais para a configuração DMCD.

2.2.4.1 Temperatura de alimentação e permeação

O processo de DM é um processo de separação conduzido termicamente e o fluxo de massa e a eficiência térmica aumentam com a temperatura de alimentação (LUO; LIOR, 2017). A temperatura de operação (T) tem um efeito exponencial no fluxo de permeado porque a pressão de vapor (p) aumenta exponencialmente com a temperatura de acordo com a equação de Antoine (Equação 1). No entanto, a temperatura de alimentação tem uma maior influência no fluxo de permeado do que a temperatura de permeação e isso ocorre devido a menor variação na pressão de vapor a menores temperaturas (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

$$p = \exp\left(A - \frac{B}{C + T}\right) \quad (2)$$

onde A, B e C são parâmetros constantes para cada substância.

Os valores típicos de temperatura de alimentação para a DM estão abaixo de 80 °C, ditados principalmente pela tolerância de separação das membranas poliméricas. Devido a isso muitos pesquisadores se dedicam ao desenvolvimento de membranas poliméricas, cerâmicas ou compósitas que possibilitem a utilização de maiores temperaturas de operação (LUO; LIOR, 2017). Por outro lado, temperaturas de alimentação mais altas também podem provocar a precipitação de sais presentes na alimentação que, por sua vez, podem ocasionar incrustações e escamações, ou seja, os fenômenos de *fouling* e *scaling* (WARSINGER *et al.*, 2015).

2.2.4.2 Vazão de alimentação e permeação

O efeito do aumento das velocidades de fluxos da alimentação e permeação no processo de DM é o aumento da turbulência diminuindo assim as camadas limites. Isso resulta no aumento dos coeficientes de transferência de calor e na diminuição da polarização por temperatura que, por sua vez, atuam aumentando o fluxo de permeado (IZQUIERDO-GIL; FERNÁNDEZ-PINEDA; LORENZ, 2008; ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

No entanto, com o aumento dos fluxos a pressão hidráulica através da membrana também aumenta, aumentando o potencial de molhabilidade da membrana (entrada ou penetração do líquido nos poros da membrana). Assim, os valores de fluxo devem ser otimizados para evitar o fenômeno de molhabilidade (IZQUIERDO-GIL; FERNÁNDEZ-PINEDA; LORENZ, 2008; GRYTA, 2013).

2.2.4.3 Características da solução de alimentação

De forma geral, o efeito do aumento da concentração de alimentação é uma diminuição do fluxo devido à diminuição da pressão de vapor da solução (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). Contudo, como já foi citado nesse trabalho, a presença de substâncias orgânicas, inorgânicas e biológicas pode provocar os fenômenos de *fouling* e *scaling* e a presença de surfactantes e outros solutos orgânicos, como os álcoois, pode alterar o valor da LEP. Dessa forma, é importante a investigação do efeito de cada classe de substâncias envolvida em determinada aplicação do processo de DM.

2.3 MEMBRANAS PARA DM

Membranas utilizadas em DM podem ser produzidas por diferentes técnicas, possuírem diferentes tipos de configuração e serem feitas de diferentes materiais. A seguir são detalhados alguns aspectos importantes para melhor compreensão desse trabalho.

2.3.1 Métodos de preparo de membranas

As membranas de DM são confeccionadas normalmente utilizando-se o método de eletrofiação ou de inversão de fases. O método de eletrofiação é conduzido a alta tensão, a solução polimérica torna-se eletricamente carregada e induz forças eletrostáticas quando a solução é submetida a um campo elétrico. Essas forças quebram a tensão superficial do polímero provocando o alongamento e afinamento do jato polimérico (NTHUNYA *et al.*, 2019).

A utilização do método de eletrofiação requer instrumentação mais específica no preparo das membranas, diferentemente do método de inversão de fases que devido a sua baixa complexidade instrumental foi utilizado na condução desse trabalho.

2.3.1.1 Inversão de fases

No processo de inversão de fases uma solução homogênea de polímero é transformada em um material sólido sob condições operacionais controladas (NTHUNYA *et al.*, 2019). Essa transformação pode ser obtida com várias técnicas, entre as quais pode-se citar:

- i. **NIPS (Nonsolvent-Induced Phase Separation) ou DIPS (Diffusion Induced Phase Separation) ou separação de fase induzida por não-solvente:** a membrana é obtida ao se moldar ou extrudar a solução polimérica em uma forma desejada que é, em seguida, imersa em um banho de coagulação de não-solvente. A membrana polimérica solidifica devido a insolubilidade da solução polimérica no não-solvente (XIAO *et al.*, 2015; THOMAS *et al.*, 2014, NTHUNYA *et al.*, 2019).
- ii. **TIPS (Thermally Induced Phase Separation) ou separação de fase induzida termicamente:** a solução polimérica homogênea é preparada a uma temperatura elevada, a membrana é formada com a diminuição da temperatura. Para que isso ocorra, o diluente utilizado deve ser um solvente para o polímero na temperatura elevada de preparo da solução e um não-solvente em temperaturas mais baixas (XIAO *et al.*, 2015, NTHUNYA *et al.*, 2019).
- iii. **s-NIPS (spraying NIPS) ou separação de fase induzida por spray de não-solvente:** é uma modificação do processo de NIPS convencional no qual ao invés de ocorrer a imersão no banho de coagulação o não-solvente é aspergido via spray na membrana (MARBELIA *et al.*, 2020).
- iv. **NTIPS (Nonsolvent Thermally Induced Phase Separation) ou separação de fase induzida termicamente por não-solvente:** metodologia híbrida das técnicas de NIPS e TIPS na qual um diluente solúvel em água é utilizado para o preparo da solução polimérica a temperaturas mais brandas (XIAO *et al.*, 2015, HU *et al.*, 2016).
- v. **Separação de fase induzida por evaporação:** ocorre através da evaporação do solvente utilizado no preparo da solução polimérica (NTHUNYA *et al.*, 2019).

Devido a evaporação do solvente, no método NIPS estruturas assimétricas com diferentes tamanhos de poros podem ser obtidas. Além disso, pode ocorrer a formação de glóbulos e macrovóides o que resulta em uma menor resistência mecânica. O método TIPS, por sua vez, produz membranas com tamanhos de poros maiores que podem estar em faixas indesejáveis para as aplicações em processos envolvendo membranas. Devido a existência de

pontos negativos, os métodos convencionais de inversão de fases vêm sendo estudados e modificados, tendo como resultado, por exemplo, métodos como o s-NIPS e o NTIPS (XIAO *et al.*, 2015).


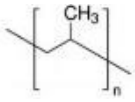
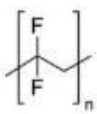
A inversão de fases pode ser aplicada no preparo de membranas planas ou de fibra oca. No preparo de membranas planas, a solução polimérica homogênea é espalhada com uma faca niveladora de espessura em uma superfície plana como, por exemplo, uma placa de vidro. No caso das metodologias que utilizam banhos de coagulação, a placa contendo a solução espalhada é, então, imersa (NTHUNYA *et al.*, 2019). Em alguns casos, a solução polimérica é depositada em um tecido não-tecido de algum material polimérico (PET, etc) que, por sua vez, é colocado sobre o vidro. Dessa forma a membrana assume a forma desse material (NTHUNYA *et al.*, 2019; XIONG *et al.*, 2017).

2.3.2 Materiais das membranas

As membranas utilizadas em DM devem ser hidrofóbicas, sendo assim são feitas de polímeros hidrofóbicos com baixa energia superficial ou modificados para apresentar essa propriedade (WANG; CHUNG, 2015). De forma geral, a membrana para DM deve ter baixa resistência a transferência de massa e baixa condutividade térmica para evitar a perda de calor através da membrana. Também deve ter boa estabilidade térmica nas temperaturas empregadas na DM (geralmente inferiores ao ponto de ebulição da água) e serem resistentes aos compostos químicos que estarão presentes no efluente a ser tratado (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012).

A maioria das membranas comerciais disponíveis têm forma de folha plana ou tubular e são feitas de poli(tetrafluoretileno) (PTFE), poli(propileno) (PP) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). As membranas de PTFE são mais utilizadas devido a sua boa resistência à molhabilidade, fluxo de água satisfatório e excelente estabilidade térmica (temperatura de fusão de 327 °C) (WANG; CHUNG, 2015; HUANG *et al.*, 2008). As membranas de PP são relativamente vantajosas devido ao custo do material e da manufatura, porém o desempenho não é tão bom devido a moderada estabilidade térmica a altas temperaturas (temperatura de fusão de 163,5°C) (WANG; CHUNG, 2015; MADALOSSO, 2021). As membranas de PVDF possuem estabilidade térmica moderada (temperatura de fusão de 170 °C), resistência mecânica e resistência a molhabilidade (ILYAS *et al.*, 2019; WANG; CHUNG, 2015; SACHETT, 2019) Na Tabela 3 estão descritas algumas das propriedades dessas membranas.

Tabela 3 - Propriedades das membranas comerciais mais utilizadas na DM.

Material	Estrutura química	Energia Superficial ($\times 10^{-3} \cdot \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)	Condutividade térmica ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Estabilidade térmica	Estabilidade Química
PTFE		9-20	0,25	Boa	Boa
PP		30	0,17	Moderada	Boa
PVDF		30,3	0,19	Moderada	Boa

Fonte: Adaptado de Wang e Chung (2015).

2.3.2.1 Poli(fluoreto de vinilideno)

As características apresentadas anteriormente tornam o PVDF um bom candidato para a produção de membranas para aplicação em DM, além disso esse polímero forma filmes por inversão de fase e é solubilizado em solventes conhecidos como a N, N - dimetilformamida (DMF) (SACHETT, 2019).

O PVDF caracteriza-se como um material polimorfo podendo apresentar diferentes formas ou fases cristalinas: alfa, beta, gama ou delta. A fase alfa, a mais comum dentre as fases, caracteriza-se por ser apolar e por ser a fase mais termodinamicamente estável, enquanto que a fase beta é polar e caracteriza-se por apresentar propriedades piezelétricas e piroelétricas. Dessa forma, diferentes aplicações podem ser conferidas ao filme a depender do tipo de fase obtida (MERLINI, 2014). As fases alfa e beta são as mais comuns de serem obtidas quando se utiliza o método NIPS de inversão de fases. Além disso, estudos da influência da composição do banho de coagulação no tipo de fase cristalina formada vêm sendo desenvolvidos (SACHETT, 2019).

Sachett (2019) demonstrou a aplicação de membranas de PVDF produzidas pelo método NIPS de inversão de fases para o tratamento de solução de efluentes têxteis sintéticos compostas de sais e corantes por DM, tornando o PVDF uma ótima escolha para avaliar o impacto da inserção de partículas na matriz polimérica das membranas para o tratamento de efluentes têxteis simulados via DM.

2.3.2.2 Agente formador de poros

No preparo de membranas é comum a utilização de agentes formadores de poros (aumentam a porosidade e a permeabilidade) tais como, o poli(etilenoglicol) (PEG) e o polivinilpirrolidona (PVP) (FOLGADO *et al.*, 2020). Quando utilizada a técnica de inversão de fases para confecção de membranas, esses aditivos, por serem hidrofílicos, aumentam a velocidade de penetração do não-solvente (geralmente água) do banho de coagulação na membrana, aumentando a taxa de troca entre o solvente e não-solvente na formação da membrana. Isso facilita a precipitação e separação da membrana e a formação de poros (LUSIANA, *et al.*, 2021). Nesse processo, parte do aditivo é lavado para fora da membrana restando apenas uma pequena quantidade na matriz final (FOLGADO *et al.*, 2020).

Nesse trabalho, a utilização de PEG como agente formador de poros e ligante foi testada.

2.3.3 Membranas de Matriz Mista (MMM)

Membranas de Matriz Mista ou MMM são membranas compósitas feitas combinando-se materiais na forma de partículas denominada fase dispersa, aditivo ou carga em uma matriz polimérica. Assim, combina-se a facilidade de processabilidade dos polímeros com características superiores de permeabilidade e seletividade que os aditivos ou carga podem conferir ao material. São fatores importantes do aditivo ou carga: estrutura química, química de superfície, distribuição e tamanho de partícula (DECHNIK *et al.*, 2017).

Materiais como óxido de alumínio, dióxido de silício, dióxido de titânio, dióxido de zircônio, entre outros, vêm sendo incorporados às membranas poliméricas com o objetivo de melhorar sua performance. No entanto, a utilização de nanoestruturas de carbono é uma escolha promissora de material para a incorporação em membranas devido as suas propriedades químicas, morfológicas e eletromagnéticas aprimoradas e também a sua estabilidade físico-química (SALEHI *et al.*, 2020).

2.3.3.1 Carvão Ativado

O carvão ativado caracteriza-se por sua elevada porosidade, tendo também elevada área superficial o que confere a esse material alta capacidade de adsorção. Como precursores desse material geralmente são utilizadas cascas de frutas, subprodutos agrícolas ou madeira. A carbonização por temperatura desses precursores resulta em um carvão que não possui uma

estrutura porosa tão desenvolvida, sendo necessária a ativação desse material. A ativação pode ser física (utilização de gases oxidantes a temperaturas superiores à da carbonização), química (utilização de agentes desidratantes ácidos, bases e sais antes da carbonização) ou por plasma a frio oxidante antes da carbonização (CALVETE, 2011).

O carvão ativado já é amplamente empregado e está presente na rotina de muitas pessoas sendo utilizado em filtros de purificação de água e medicamentos para desintoxicação de animais domésticos. Apesar disso, sua aplicação em outras tecnologias ainda é estudada. Nas membranas para DM o carvão ativado pode ser utilizado para aumentar a rejeição de contaminantes por adsorção em suas partículas e também para aumentar o fluxo de vapor através da membrana devido aos mecanismos de adsorção e dessorção pela superfície das partículas de carvão ativado (ZHAO *et al.*, 2018). Além disso a porosidade das membranas pode ser aumentada devido a porosidade das partículas de CA, além de aumento de hidrofobicidade devido ao aumento da rugosidade (ZHAO *et al.*, 2016).

2.3.3.2 Grafeno

O grafeno consiste em folhas planas de átomos de carbono que formam células hexagonais e que são hibridizados na forma sp^2 com um elétron livre no orbital p por átomo. Devido a sua estrutura eletrônica o grafeno possui elevadas resistência mecânica, condutividade térmica e área superficial, além de ser um material leve (SEGUNDO; VILAR, 2016).

Estudos e desenvolvimento de materiais contendo grafeno foram impulsionados após Andre Geim e Konstantin Novoselov receberem o prêmio Nobel em física no ano de 2010 por suas experiências com grafeno (SEGUNDO; VILAR, 2016). No desenvolvimento de membranas para DM o grafeno pode contribuir para a melhoria das propriedades mecânicas devido a sua resistência mecânica elevada e também aumento fluxo de permeado devido a sua elevada área superficial.

2.3.4 Características das membranas

A membrana de DM deve ser constituída de pelo menos uma camada hidrofóbica que seja não-molhável e que tenha poros. Além disso, uma membrana especialmente projetada pode melhorar ainda mais o processo de DM. Na Tabela 4 são apresentadas algumas características importantes nas membranas, os aspectos do processo de DM que são afetados pelas mesmas e

seus valores ótimos. Tais propriedades são explicadas nos itens que seguem (EYKENS *et al.*, 2016a).

Tabela 4 - Características recomendadas para membranas de DM.

Característica	Aspecto afetado	Recomendação
Diâmetro de poro (d)	Resistência ao molhamento e eficiência energética e de fluxo	0,1-1 μm
Porosidade (ϵ)	Fluxo, eficiência energética e robustez	80%
Espessura (δ)	Fluxo, eficiência energética e robustez	2-700 μm (em processos de dessalinização com alta salinidade)
		30-60 μm (em processos de dessalinização com baixa salinidade)
Ângulo de contato (θ)	Resistência ao molhamento	$>90^\circ$
Pressão de entrada do líquido (LEP)	Resistência ao molhamento	$>2,5$ bar

Fonte: Adaptado de Eykens *et al.* (2017a).

2.3.4.1 Diâmetro médio dos poros

Os valores de diâmetro de poro das membranas utilizadas em DM variam, geralmente, entre 0,1 e 1 μm . O diâmetro dos poros da membrana influencia diretamente no valor do fluxo do permeado e na molhabilidade da membrana. O fluxo de permeado aumenta com o aumento do diâmetro do poro, porém este valor deve ser pequeno para evitar o molhamento ou penetração de líquido da membrana. Membranas muitas vezes não têm um valor uniforme de diâmetro de poro, portanto tem-se um valor médio e, assim, também o parâmetro denominado de distribuição de tamanho de poro. O mecanismo de transferência de massa através da membrana pode ser determinado e calculado a partir do tamanho de poro, mas os pesquisadores ainda não entraram em consenso sobre se a distribuição de tamanho de poros pode ou não ser negligenciada nesses cálculos (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; EYKENS *et al.*, 2016a).

2.3.4.2 Porosidade

A porosidade das membranas se refere a fração volumétrica de vazios na membrana, definida como o volume dos poros da membrana dividido pelo volume total da membrana (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). A maioria das membranas comerciais têm porosidade entre 30 e 85%, mas este valor deve ser o maior possível que mantenha as características mecânicas (EYKENS *et al.*, 2016a). Membranas com alta porosidade têm uma área superficial de evaporação maior (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012); além disso, o fluxo através da membrana é proporcional à porosidade. Uma alta porosidade também resulta em uma menor perda de calor por condutividade através da membrana, uma vez que a condutividade térmica da mistura de ar e vapor que ocupa os poros da membrana é menor que a do material polimérico de que as membranas geralmente são feitas. Assim, uma alta porosidade leva a uma maior força motriz, maior fluxo e maior eficiência energética (EYKENS *et al.*, 2016a).

2.3.4.3 Espessura

A relação entre a espessura da membrana e o fluxo de permeado é inversamente proporcional; logo, quando mais espessa a membrana for, menor será o fluxo de permeado. Isso ocorre porque o aumento da espessura ocasiona um aumento na resistência a transferência de massa. Por outro lado, uma membrana mais espessa reduz a perda de calor através da membrana. Assim, a espessura ideal da membrana deve ser tal que ofereça resistência a perda de calor e, dessa forma, mantenha a diferença de temperatura necessária para o processo de DM, mas que não ofereça muita resistência ao fluxo de permeado (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012). A espessura ótima da membrana depende de fatores tais como concentrações dos fluxos, coeficientes de transferência de calor, temperatura da alimentação e permeabilidade da membrana (EYKENS *et al.*, 2016b).

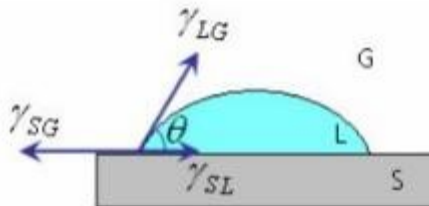
2.3.4.4 Ângulo de contato

A medida do ângulo de contato é uma forma de descrever o comportamento hidrofóbico ou hidrofílico de um material, provendo informações sobre a molhabilidade do mesmo (SPAHS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012). A molhabilidade, por sua vez, é a capacidade que um líquido tem de se espalhar sobre uma superfície e depende da interação entre o líquido e a superfície (SARACENO, 2007).

Quando uma gota é depositada sobre uma superfície sólida, o ângulo formado pela tangente à superfície da gota e a tangente à superfície sólida é definido como o ângulo de contato. Na Figura 5 tem-se uma representação esquemática da gota e o ângulo de contato. Os vetores são representações das tensões superficiais das interfaces sólido-gás (γ_{SG}), líquido-gás (γ_{LG}) e sólido-líquido (γ_{SL}). Essas tensões são relacionadas com o ângulo de contato pela Equação 3 (SARACENO, 2007). Com relação ao valor do ângulo θ as superfícies são consideradas hidrofílicas para $\theta < 90^\circ$, hidrofóbicas para $\theta > 90^\circ$ e superhidrofóbicas para $\theta > 150^\circ$ (SANTOS, 2012).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta \quad (3)$$

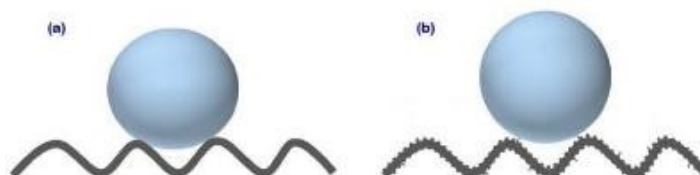
Figura 5 - Representação esquemática de uma gota sobre uma superfície sólida e o ângulo de contato formado.



Fonte: Saraceno (2007).

O valor do ângulo de contato é dependente da porosidade, rugosidade e heterogeneidade do material (SPAHS; DELLALI; MAHMOUDI, 2012). Superfícies enrugadas tem grande influência no formato da gota e no ângulo de contato. Nas pesquisas com membranas compósitas, a utilização de materiais que aumentem as suas rugosidades e protuberâncias têm diminuído a área de contato da gota, aumentando assim o ângulo de contato e, conseqüentemente, a hidrofobicidade das membranas conforme o que pode ser observado na Figura 6 (TIJING *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2018).

Figura 6 – Comparação de gota sobre superfície com menos (a) e mais (b) rugas e protuberâncias.



Fonte: Adaptado de Zhao *et al.* (2018).

2.3.4.5 Pressão de entrada do líquido

A pressão de entrada ou penetração do líquido (LEP) é a pressão mínima requerida para molhar a membrana, ou seja, para que o líquido entre ou penetre nos poros da membrana. Dessa forma, LEP é uma medida da resistência à molhabilidade da membrana (EYKENS *et al.*, 2016a). É muito importante no processo de DM uma vez que apenas o vapor deve passar pela membrana e não o líquido, assim os valores de pressão de operação não devem exceder o valor de LEP do sistema. Em DM o valor de LEP deve ser o maior possível. A LEP depende do tamanho de poro, formato de poro e da hidrofobicidade da membrana e é dada pela Equação 4 (TIJING *et al.*, 2014).

$$LEP = \frac{-2 \cdot B \cdot \gamma_l \cdot \cos\theta}{r_{max}} < P_{processo} - P_{poro} \quad (4)$$

onde B é o fator geométrico, γ_l é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato e r_{max} é o tamanho máximo de poro, $P_{processo}$ é a pressão do líquido em qualquer dos lados da membrana e P_{poro} é a pressão do ar na membrana (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; TIJING *et al.*, 2014).

A concentração de surfactantes e outros solutos orgânicos como álcoois, por exemplo, diminuem a tensão superficial e, conseqüentemente, a LEP provocando o molhamento da membrana a menores pressões de operação (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012, EYKENS *et al.*, 2016a; EYKENS *et al.*, 2017b). Mesmo com valores de pressão no processo menores que o valor de LEP ainda assim pode ocorrer a molhabilidade parcial da membrana. Isso ocorre principalmente quando algum fenômeno modifica as propriedades da membrana como, por exemplo, o *fouling* que provoca incrustações e escamações (TIJING *et al.*, 2014).

2.4 ESTADO DA ARTE: DM COM MEMBRANAS POLIMÉRICAS COM CARVÃO ATIVADO E GRAFENO

Tem sido relatado que o baixo fluxo de permeado no processo de DM é um dos principais gargalos que impedem sua aplicação em escala industrial. Assim, o aumento do fluxo de permeado e a aplicação da técnica para tratamento de soluções com composições cada vez

mais complexas são os principais focos das pesquisas envolvendo DM. Uma das linhas pesquisadas é a incorporação de partículas às membranas que otimizam a estrutura da membrana, aumentam o diâmetro de poro, estreitam a distribuição de tamanhos de poro e melhoram a porosidade da membrana até certo ponto (ZHAO *et al.*, 2016), ou seja, alteram as características das membranas que podem aumentar o fluxo de permeado e possibilitar a aplicação da técnica para efluentes cada vez mais complexos.

Na Tabela 5 são resumidos os principais aspectos dos estudos publicados na literatura em que membranas compósitas de nanoestruturas de carbono foram utilizadas em processos de destilação por membrana, nela “filme” refere-se a estrutura de membranas compósitas em que um filme fino de um material de suporte contendo as partículas é depositado sobre a membrana pura. De forma geral, esses estudos avaliam o efeito da porcentagem das partículas nas membranas no fluxo de permeado (J) e em outros parâmetros como rejeição de soluto, o ângulo de contato e a LEP. Comumente, observa-se que a rugosidade e o ângulo de contato aumentam com a porcentagem das partículas até determinado ponto máximo e depois começam a diminuir. Esse aumento é justificado pelo aumento da hidrofobicidade com a inserção das partículas, porém após uma determinada concentração, as partículas começam a se acumular diminuindo a rugosidade e o ângulo de contato. A LEP segue a mesma tendência do ângulo de contato principalmente quando não há uma variação no tamanho máximo de partícula. O fluxo de permeado aumenta com a quantidade de partículas até certo ponto porque observa-se um aumento na transferência de massa provocada pelo aumento da porosidade, aumento da área superficial e superfícies para a difusão e interação das moléculas, porém após certa quantidade de partículas observa-se a diminuição do fluxo de permeado atribuída a aglomeração de partículas.

Destaca-se também que os trabalhos apresentados na Tabela 5 são, com exceção de um, todos voltados para a dessalinização de água, ou seja, há campo para o estudo da inserção de partículas de carbono em membranas utilizadas para tratamento de efluentes têxteis por DM, bem como outros tipos de efluentes. Além disso, os resultados obtidos nos estudos utilizando carvão ativado e nanotubos de carbono apresentam uma maior consistência em relação a terem sido obtidos aumentos de fluxos e também materiais hidrofóbicos ou superhidrofóbicos, enquanto que nos estudos em que foram utilizadas partículas de grafeno ou óxido de grafeno os resultados não são tão uniformes, observando-se até mesmo uma queda de fluxo em um dos trabalhos e também uma ampla faixa de ângulo de contato, cabendo mais estudos utilizando esses materiais.

Tabela 5 – Estado da arte dos processos de destilação por membranas compósitas de nanoestruturas de carbono.

Membrana	Configuração	Composição da alimentação	Estrutura	Fração mássica da carga	J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Aumento J (%)	θ	Referência
PVDF/CA	DMV	10% (m/m) de NaCl (70 °C)	Fibra oca/MMM	0,09	54,9	30	90	Zhao <i>et al.</i> (2016)
PVDF-HFP/CA	DMCD	3,5% (m/m) de NaCl (60 °C)	Nanofibra/Filme	1,5	45,6	25,3	142,7	Zhao <i>et al.</i> (2018)
PcH/CNT	DMCD	35 g/L de NaCl (60 °C)	Nanofibras/Filme de MMM	5	29,5	34	158,5	Tijing <i>et al.</i> (2016)
PTFE/CNT	DMCD	35 g/L de NaCl	Plana/Filme	-	-	-	155	Dumée <i>et al.</i> (2011)
PVDF/PVAc-CNT	DMCD	3,5% (m/m) de NaCl (70 °C)	Plana/Filme	-	20	-	150	Zhang <i>et al.</i> (2014)

PVDF: poli(fluoreto de vinilideno); CA: carvão ativo; PVDF-HFP: poli(fluoreto de vinilideno-cohexafluorpropileno); PctH: poli(fluoreto vinilideno-cohexafluorpropileno); CNT: nanotubos de carbono; PTFE: poli(tetrafluoretileno) e PVAc: poli(acetato de vinila).

Tabela 5 - Estado da arte dos processos de destilação por membranas compostas de nanoestruturas de carbono.

Membrana	Configuração	Composição da alimentação	Estrutura	Fração mássica da carga	J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Aumento J (%)	θ	Referência
PVDF-HFP/CA	DMCD	35 g/L de NaCl (60 °C)	Plana/MMM	0,6	102	-	128	Aljumaily <i>et al.</i> (2018)
PVDF-OG-NBA	DMCD	35 g/L de NaCl (80 °C)	Fibra oca/MMM	0,5	61,9	-	104,1	Lu <i>et al.</i> (2017)
PTFE - PVDF/OG	DMCD	35 g/L de NaCl (80 °C)	Plana/Filme	0,1	97	40	90,6	Bhadra <i>et al.</i> (2016)
PVDF/OG-ODA	DMLA	3,5% (m/m) de NaCl	Plana/MMM	9	16,7	-8,2	146	Zahirifar <i>et al.</i> (2018)

PVDF-HFP: poli(fluoreto de vinilideno-cohexafluoropropileno); CA: carvão ativo; PVDF: poli(fluoreto de vinilideno); OG: óxido de grafeno; NBA: n-butilamina; PTFE: poli(tetrafluoretileno); OG-ODA: óxido de grafeno funcionalizado com octadecilamina.

Tabela 5 - Estado da arte dos processos de destilação por membranas compósitas de nanoestruturas de carbono.

Membrana	Configuração	Composição da alimentação	Estrutura	Fração mássica da carga	J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Aumento J (%)	θ	Referência
PVDF/G	DMLA	Salmoura de efluente real (60 °C)	Plana/MMM	0,5	20,5	76,7	87,2	Woo <i>et al.</i> (2016a)
PVDF-HFP/G	DMLA	3,5% (m/m) de NaCl (60 °C)	Plana/MMM(nanofibras)	5	22,9	≈75	162,7	Woo <i>et al.</i> (2016b)
PVDF/OG-ATPS	DMLA	3,5% (m/m) de NaCl (85 °C)	Plana/MMM	0,048	6,2	86	71	Leaper <i>et al.</i> (2018)
PVDF-f/G	DMCD	0,5 mol/L de NaCl (70 °C)	Plana/MMM(PV D-f)-filme(G)	-	3	-	61	Grasso <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Autor (2022).

PVDF: poli(fluoreto de vinilideno); G: grafeno; PVDF-HFP: poli(fluoreto de vinilideno-cohexafluoropropileno); OG-ATPS: óxido de grafeno funcionalizado com 3- (aminopropil)trietoxissilano e PVDF-f : PVDF funcionalizado com estireno.

2.5 ESTADO DA ARTE: APLICAÇÃO DA DM NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Diversos trabalhos sobre a aplicação da DM no tratamento de águas residuárias da indústria têxtil foram concluídos neste grupo de pesquisa. Uma breve descrição dos principais resultados e desafios ainda enfrentados são apresentados a seguir.

Ramlow *et al.* (2017) constataram em uma revisão da literatura que a aplicação da DMCD para a recuperação de efluentes têxteis é um campo de estudos a ser explorado. Ramlow *et al.* (2018, 2019a, 2019b, 2019c, 2019d e 2019e) aplicaram DMCD e DMV no tratamento de soluções de corantes reativos, soluções de corantes sintéticos e águas residuais têxteis reais utilizando membranas comerciais de poliamida (PA), PTFE, PVDF e PP. Altas taxas de rejeição de corante ($> 95,9\%$) e fluxos (até $24,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) foram obtidos para o processo de DMCD, destacando-se o desempenho de permeabilidade das membranas de PTFE e PP devido à alta porosidade e hidrofobicidade e baixo grau de absorção de líquido. Não foi possível aplicar a DMCD a um dos efluentes reais devido à presença de surfactantes que propiciaram o molhamento da membrana. Os resultados evidenciaram que a composição da corrente de alimentação (classe de corante, presença de surfactante) influenciam no desempenho da DMCD. A aplicação da DMV apresentou maiores fluxos (até $37,4 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) que a DMCD devido a maior força motriz aplicada ao processo, porém uma maior tendência a formação de *fouling*.

Tolentino Filho *et al.* (2019 e 2021) estudaram a influência da composição de águas residuais de tingimento no processo de DMCD, utilizando membranas comerciais de PTFE para o tratamento de águas residuais reais e também para a separação de solutos tipicamente utilizados na indústria têxtil dissolvidos em água: corantes e auxiliares empregados no tingimento de fibras têxteis (sulfato de sódio, carbonato de sódio, ácido fórmico, detergente e dispersante). Foi observado que o fluxo da DMCD diminui com o aumento da concentração de corante (queda de até 66%) e que as características físico-químicas dos corantes influenciam no processo, principalmente na ocorrência de *fouling* que foi mais pronunciado para o corante da classe disperso que apresenta a presença de sólidos suspensos em solução. Além disso, observou-se que a presença dos sais interfere pouco no desempenho do processo, que o ácido fórmico passa através da membrana (rejeição de apenas 66%) devido a sua alta volatilidade e que a presença de detergentes e dispersantes provocam o molhamento da membrana. Dessa

forma, o desempenho do processo com as águas residuais reais não foi efetivo devido a presença de surfactantes em sua composição o que provocou o molhamento da membrana.

Silva *et al.* (2019 e 2021a) estudaram o efeito dos parâmetros operacionais (vazão de alimentação, vazão de permeado, temperatura de alimentação) na eficiência do tratamento de residuárias sintética e reais via DMCD, utilizando uma membrana comercial de PTFE. Embora o fluxo final tenha aumentado com o aumento da vazão de alimentação, vazão de permeado e temperatura de alimentação, a rejeição dos corantes presentes na água não foi modificada pelas diferentes condições operacionais. Esses autores mostraram que a performance do processo depende muito mais fortemente das características das membranas e do tipo de corante presente na água. Silva *et al.* (2021b) avaliaram a LEP em membranas comerciais de PP, PTFE e PVDF com diferentes soluções de corantes, os menores valores de LEP foram obtidos para as membranas de PP devido ao seu maior tamanho de poro, enquanto que os maiores valores de LEP foram obtidos para a membrana de PTFE devido à sua maior hidrofobicidade. Madalosso *et al.* (2020) propuseram um modelo matemático que determina o efeito das variáveis vazão de alimentação, vazão do permeado e temperatura de alimentação no fluxo de permeado. A simulação foi obtida via MATLAB® e validada experimentalmente na DMCD operando com membrana de PTFE e soluções de corantes preto reativo e preto disperso. Silva *et al.* (2020) avaliaram a influência do tempo de operação na DMCD, os testes foram conduzidos por até 24 horas e foi observado que o fluxo sempre decai com o tempo para o corante reativo, mas que para o corante disperso isso não ocorre antes de transcorridas as 24 horas de teste.

Madalosso *et al.* (2021) realizaram uma revisão da literatura sobre as metodologias de modificação de membranas para aplicação em DM e, com base nas lacunas encontradas nesse estudo, propuseram modificar membranas comerciais de PP e PA pela técnica de *electrospraying*. Foram utilizadas blendas poliméricas contendo PVDF, polidimetilsiloxano (PDMS) com ou sem agente de cura e nanopartículas de sílica. Foi estudado o efeito da concentração dos polímeros, cura do polímero, tempo de exposição sob o *spray* e concentração de nanopartículas na hidrofobicidade das membranas modificadas. Essas foram aplicadas em DMCD com soluções de quatro classes de corantes (reativo, disperso, direto e ácido) e surfactante. Uma das modificações propostas para a membrana de PP apresentou uma maior resistência ao molhamento e maior potencial de remoção de corantes e uma das membranas de PA modificada apresentou propriedade anti-incrustante e rejeição de corante superior ao da membrana intacta.

Ainda há poucos estudos que avaliam o desempenho da destilação por membranas multiestágio (DM-MS) para a aplicação em efluentes têxteis (Santos *et al.*, 2020). Essa estratégia poderia resultar em ganho de produtividade e melhor aproveitamento energético. Para demonstrar essa estratégia, Santos (2021) testou diferentes configurações de DMCD multiestágio: em série, paralelo contracorrente e paralelo concorrente, utilizando membranas comerciais de PVDF e PP para a separação de corantes reativos, disperso, direto e ácido presentes em uma solução aquosa. Como esperado, os autores demonstraram que a DM-MS realmente produz aumento da eficiência energética, menor consumo específico de energia e *gained output ratio* (GOR).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de preparo de membranas, testes de DMCD e caracterizações realizados ao longo desse trabalho estão esquematizados no diagrama apresentado na Figura 7 e descritos ao longo do capítulo.

3.1 MATERIAIS

A seguir são descritos os reagentes e equipamentos utilizados ao longo desse trabalho.

3.1.1 Materiais utilizados no preparo das membranas

Os reagentes utilizados no preparo das membranas estão listados no Quadro 2. Os equipamentos utilizados no preparo das membranas estão listados no Quadro 3

Quadro 2 – Reagentes utilizados no preparo das membranas.

Reagente	Fornecedor	Informações adicionais
Água deionizada	-	$\sigma < 4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Carvão ativado	Reagen	-
N, N - dimetilformamida (DMF)	Química Moderna	PM 73,10, pureza 99,8%
Grafeno	Amazonas Grafeno	96% de Carbono
Poli(etilenoglicol) (PEG)	Sigma-Aldrich	PM _{média} 400
Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)	Sigma-Aldrich	PM 534, pó, ρ 1,74 g.mL ⁻¹ (25°C)

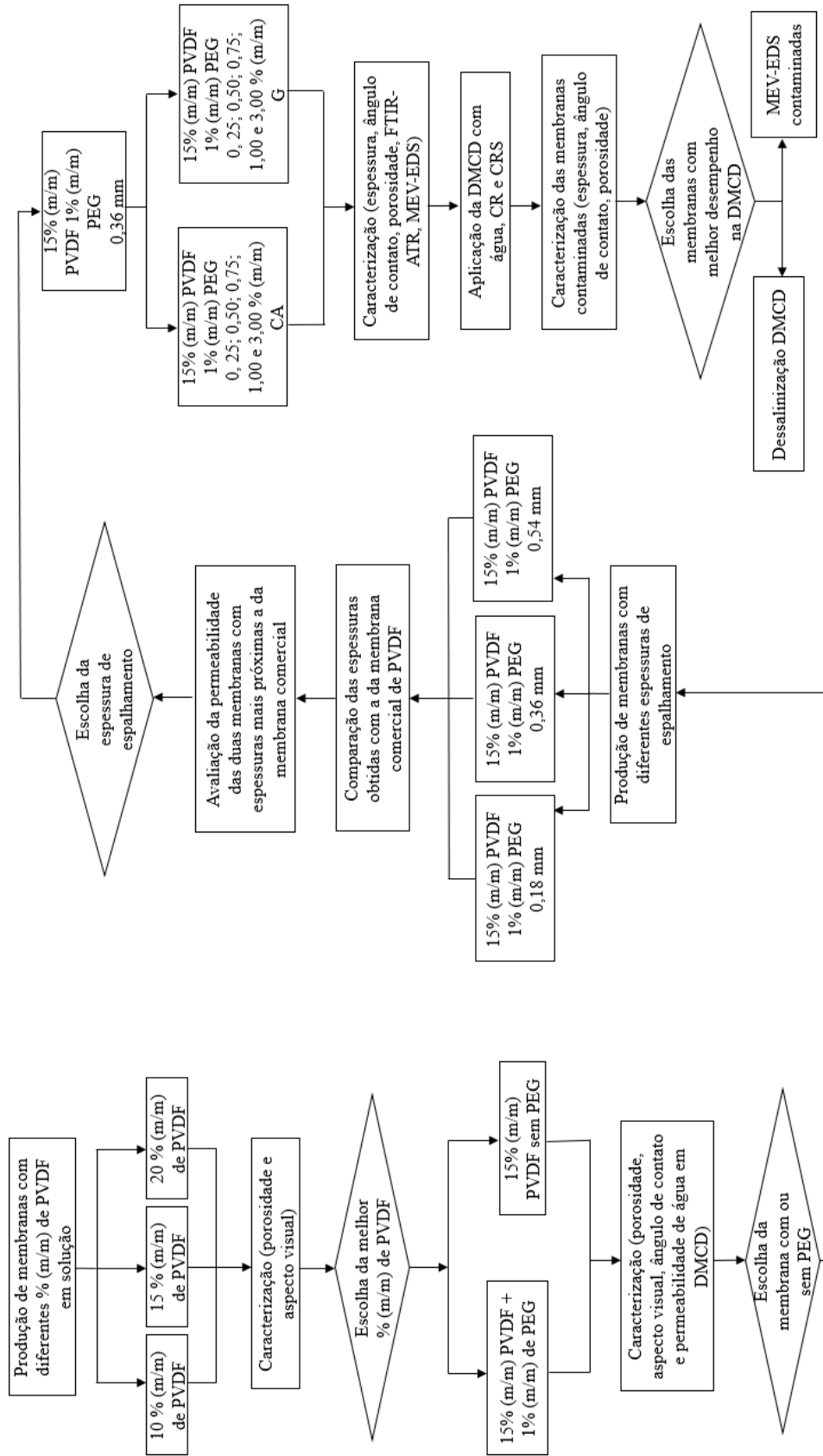
Fonte: O autor (2022).

Quadro 3 – Equipamentos utilizados no preparo das membranas.

Equipamento	Marca e modelo
Agitador magnético com aquecimento	Velp Scientifica F20500162
Balança analítica de precisão	BEL M214Ai, precisão 0,0001g
Banho de ultrassom	UNIQUE USC-750A
Deionizador de água	SP LABOR ($\sigma < 4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

Fonte: O autor (2022).

Figura 7 – Diagrama esquemático dos experimentos realizados.



Fonte: O autor (2022).

3.1.2 Materiais utilizados no processo de destilação por membranas

Os materiais utilizados nos testes de destilação por membranas estão listados no Quadro 4. A unidade de destilação por membranas utilizada é de montagem própria e inclui os equipamentos listados no Quadro 5.

Quadro 4 – Reagentes utilizados nos testes de destilação por membranas.

Reagente	Fornecedor	Informações adicionais
Ácido Clorídrico	Química Contemporânea	PM 36,46
Água deionizada	-	$\sigma < 4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Corante Preto Reativo	Aupicor Química	Tiafix RBL 133% (CI 20505)
Cloreto de sódio PA-ACS	CRQ	PM 58,44
Hidróxido de Sódio Perolado P.A.	Lafan	PM 40,00
Membrana comercial de PVDF – Immobilion® – P ^{SQ}	Merck Millipore	Tamanho de poro de 0,2 μm
Surfactante aniônico Colors wet DTU-M	Color Química do Brasil	-

Fonte: O autor (2022).

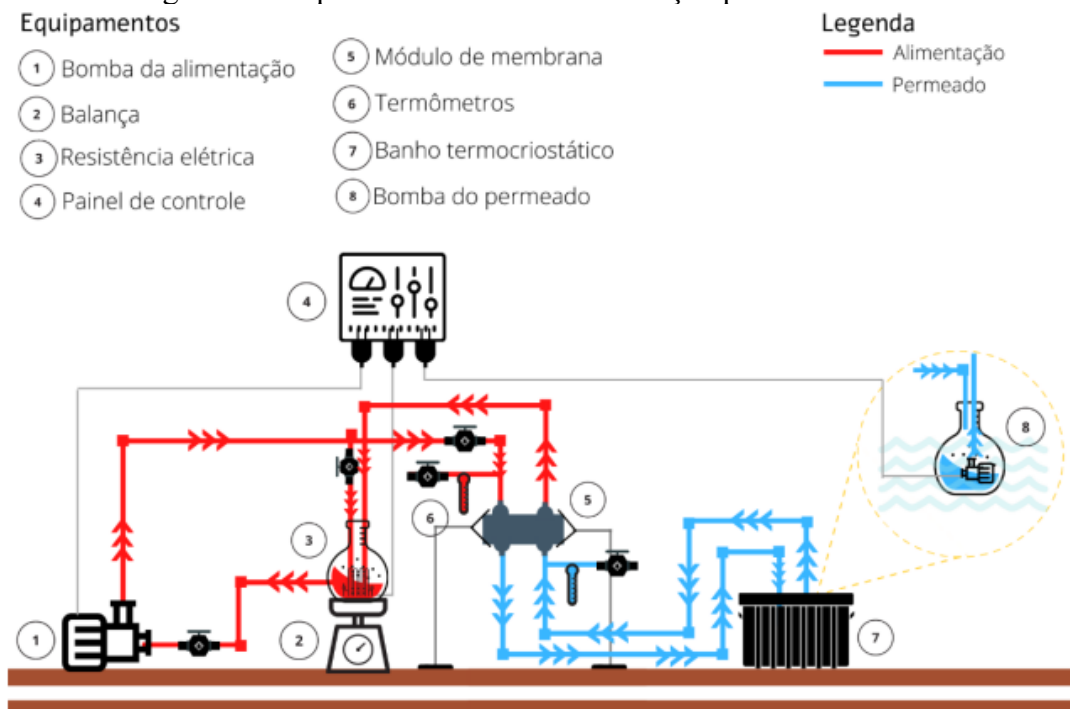
Quadro 5 – Equipamentos que compõem a unidade de destilação por membranas utilizada.

Equipamento	Marca e modelo
Balança de alimentação	SONAKI SK-80, precisão 0,001 kg
Balança de permeado	GEHAKA BG 4000, precisão 0,1g
Bomba centrífuga sanitária	WEG BL 5
Bomba submersível	SUNSUN HJ-111
Medidores de temperatura	Diversos
Módulo de destilação	Modelo sob medida
Resistência térmica	-
Banho termostático	Microquímica MQBTC99-20
Painel de controle elétrico	-

Fonte: O autor (2022).

Um esquema e uma fotografia da unidade de destilação por membranas podem ser observados na Figura 8 e na Figura 9, respectivamente. Além do módulo de destilação onde é posicionada a membrana, a unidade é composta de um reservatório de solução de alimentação e um reservatório de permeado. Uma resistência térmica e um banho termostático foram utilizados para fornecer calor para a corrente de alimentação e de permeado, respectivamente. Para manter os fluxos de alimentação e permeado foram utilizadas uma bomba centrífuga e uma bomba submersível, respectivamente. Foram utilizadas duas balanças, uma para acompanhar a variação da massa na alimentação e outra no permeado. Um total de quatro medidores de temperatura foram posicionados de forma a medir a temperatura de entrada e saída das correntes de alimentação e permeado no módulo. Além disso, o módulo possui um painel elétrico onde é possível controlar a temperatura da alimentação por meio de uma resistência térmica e o fornecimento de energia para as duas bombas presentes no sistema.

Figura 8 – Esquema da unidade de destilação por membranas utilizada.



Fonte: Santos (2021).

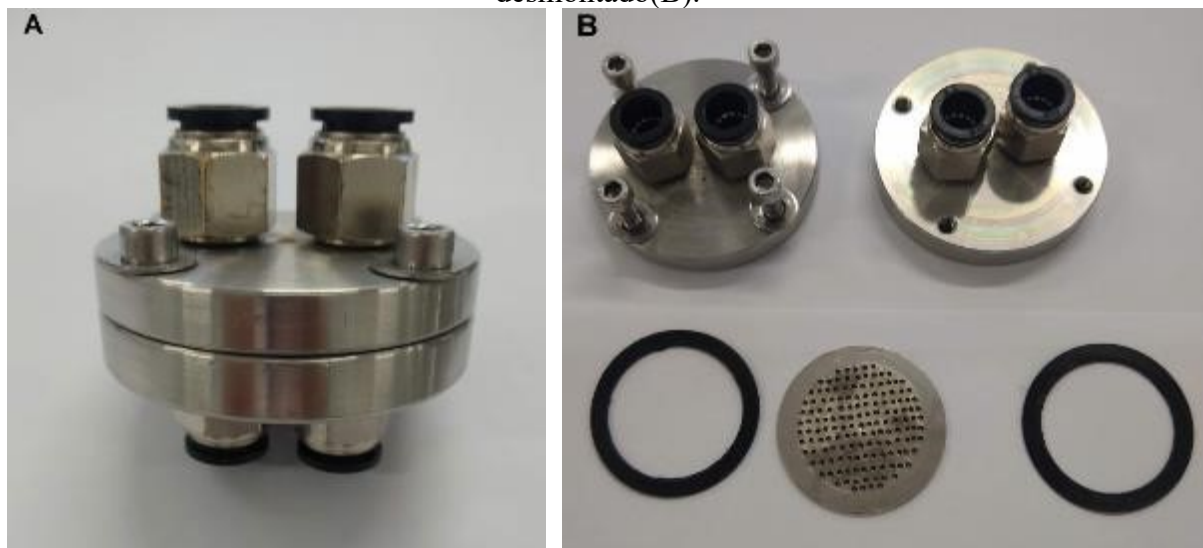
O módulo de destilação utilizado foi do tipo placa-quadro, construído em aço inoxidável, medindo de 5,1 cm de diâmetro total e 4,2 cm de diâmetro útil, 13,85 cm² de área útil, e pode ser observado na Figura 10 (A) montado e na Figura 10 (B) desmontado.

Figura 9 – Fotografia da unidade de destilação por membranas utilizada.



Fonte: O autor (2022).

Figura 10 – Fotografia do módulo de destilação por membranas montado (A) e desmontado(B).



Fonte: O autor (2022).

3.1.3 Materiais utilizados nas caracterizações

Os reagentes utilizados nos respectivos testes de caracterização das membranas, carvão ativado e grafeno e amostras de alimentação e permeado do processo de destilação por membranas estão listados no Quadro 6. Os equipamentos utilizados nessas caracterizações estão listados no Quadro 7.

Quadro 6 – Reagentes utilizados nos testes de caracterização.

Reagente	Fornecedor	Informações adicionais	Caracterização
Álcool etílico absoluto 99,5%	Neon Comercial	PM 46,07 ρ 0,789 g.mL ⁻¹	Porosidade

Fonte: O autor (2022).

Quadro 7 – Equipamentos utilizados nos testes de caracterização.

(continua)

Equipamento	Marca e modelo	Caracterização
Balança analítica de precisão	BEL M214Ai, precisão 0,0001g	Porosidade
Condutivímetro	Schott	Rejeição de sal
Difratômetro de Raios-X (DRX)	Rigaku MiniFlex600 DRX	Determinação da organização estrutural
Espectrofotômetro FTIR-ATR	Agilent Technologies – Cary 660 FTIR	Composição das amostras de membranas
Espectrofotômetro UV-vis	Kasuki	Rejeição de corante
Espectrômetro Raman	Anton Paar Cora 5200 Raman	Composição das amostras de membranas
Estufa de esterilização e secagem	EduTec	Porosidade
Goniômetro + software DROPimage	Ramé-Hart, 250	Ângulo de contato e Tensão superficial
Mesa agitadora (<i>shaker</i>)	Marqlabor	Adsorção estática
Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (EDS)	VEGA3 TESCAN	Morfologia, tamanho de poros e análise química
Microscopia de Força Atômica (AFM)	Nanosurf EasyScan 2 FlexAFM	Rugosidade e imagens morfológicas

Quadro 7 – Equipamentos utilizados nos testes de caracterização.

(conclusão)

Equipamento	Marca e modelo	Caracterização
Paquímetro digital	MTX 316119	Espessura
pHmetro	HANNA Instruments HI 2221	Determinação do pH de soluções
Recobridora	Bal-Tec SCD 005	Recobrimento das amostras para MEV
SurPASS	Anton-Paar SurPASS 2	Potencial Zeta de superfícies
Zetasizer Nano ZS	Malvern	Distribuição de tamanho de partículas e Potencial Zeta das soluções

Fonte: O autor (2022).

3.2 MÉTODOS

Um estudo preliminar para elaboração da metodologia de preparo de membranas foi realizado experimentalmente. Por meio desse estudo, que será discutido e apresentado no item 4 desse trabalho, foi possível definir que seria utilizado um agente formador de poros (PEG), a concentração de polímero (PVDF) na solução de preparo das membranas e a metodologia de espalhamento da solução. A seguir está descrita a metodologia de preparo de membranas adotada nesse trabalho.

3.2.1 Preparação das membranas

O PVDF foi definido como o polímero para a confecção das membranas pois, dentre outros materiais poliméricos, resulta em membranas com boa hidrofobicidade, altas resistência mecânica e resistência térmica sofrendo fusão a 170 °C, além de terem boa processabilidade formando membranas por inversão de fases facilmente (ILYAS *et al.*, 2019; SIMONE *et al.*, 2010; WANG; CHUNG, 2015; SACHETT, 2019).

As soluções para confecção das membranas foram preparadas adicionando-se 15% (m/m) de PVDF em pó, 1% (m/m) de PEG e diferentes quantidades de CA e G ao solvente

DMF. As soluções foram agitadas sob aquecimento brando (temperaturas entre 50 °C e 60 °C) por 4 h para que ocorresse a dissolução do polímero no solvente. Após esse período, as soluções foram submetidas a um banho ultrassônico (sem aquecimento) de 30 min. Antes de realizar o espalhamento, aguardou-se por 30 min para que as soluções atingissem temperatura próxima a temperatura ambiente. O espalhamento das soluções foi realizado com um bastão de vidro sobre placas de vidro retangulares cujos lados mediam 12,0 cm x 25,0 cm e foram delimitados por fita isolante de espessura 0,36 mm (duas camadas de espessura 0,18 mm). Imediatamente após o espalhamento, as placas de vidro foram submersas em um banho de coagulação de água deionizada a temperatura ambiente. Após 24 h, as placas e membranas foram retiradas do banho de coagulação e cobertas por outra placa de vidro para que não ocorresse deformação durante a secagem. Após 24 h, a placa de vidro superior foi retirada para que a umidade excedente pudesse deixar a membrana. A secagem ocorreu de forma natural nas condições ambientes de temperatura e pressão. As membranas preparadas nesse estudo estão listadas na Tabela 6 com os diferentes percentuais mássicos de CA ou G (relação da massa do componente e da massa total de solução) as quantidades em massa pesadas estão no APÊNDICE A -Quantidades de cada componente na solução de preparo das membranas.

A definição da técnica de inversão de fases para o preparo das membranas foi realizada com base na simplicidade do aparato experimental, uma vez que são necessários apenas um recipiente que conterà o não-solvente, uma placa de vidro e um mecanismo para controle da espessura de espalhamento. A definição de água deionizada como não-solvente levou em consideração o custo desse material em relação a outros descritos na literatura, além da geração de resíduos com uma menor complexidade para descarte e/ou tratamento. A definição do DMF como solvente teve como base o estudo desenvolvido por Xiao *et al.* (2015) sobre os parâmetros de solubilidade para os solventes tipicamente utilizados para a dissolução do PVDF. Além deste, os trabalhos de Grasso *et al.* (2020), Leaper *et al.* (2018), Woo *et al.* (2016a), Zahirifar *et al.* (2018) e Tijjing *et al.* (2016) que também desenvolveram membranas de PVDF utilizando o DMF como solvente.

3.2.2 Metodologia do processo de destilação por membranas

As membranas foram testadas na unidade de destilação por membranas na configuração DMCD com as correntes de alimentação e de permeado em contracorrente para que o seu desempenho fosse comparado com a membrana comercial de PVDF. As condições

operacionais utilizadas são as da Tabela 7 e são as mesmas utilizadas em trabalhos realizados anteriormente pelos pesquisadores do grupo de pesquisa ao qual esse trabalho está vinculado (MADALOSSO, 2021; SANTOS, 2021).

Tabela 6 – Membranas produzidas e suas respectivas concentrações do aditivo (CA ou G).

Membrana	Membrana	[Aditivo] % (m/m)
Sem aditivo	M0	0
Carvão ativado	M1C	0,25
	M2C	0,50
	M3C	0,75
	M4C	1,00
	M5C	3,00
Grafeno	M1G	0,25
	M2G	0,50
	M3G	0,75
	M4G	1,00
	M5G	3,00

Fonte: O autor (2022).

Tabela 7 – Condições operacionais da DMCD

Variável	Valor
Vazão de alimentação (Va) (L.min ⁻¹)	1,5
Vazão de permeado (Vp) (L.min ⁻¹)	0,7
Temperatura de alimentação (Ta) (°C)	60
Temperatura de permeado (Tp) (°C)	~20
Tempo de experimento (h)	4
Volume da solução de alimentação (L)	1,0
Volume da solução de permeado (L)	0,6

Fonte: O autor (2022).

As massas dos reservatórios da alimentação e do permeado foram pesados no começo no fim do processo de DMCD e o fluxo de massa através da membrana ou fluxo de permeado foi calculado segundo a Equação 5

$$J = \frac{\Delta M}{A \cdot \Delta t} \quad (5)$$

onde J é o fluxo de permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), ΔM é a massa de permeado coletada (kg), A é a área efetiva da membrana (m^2) e Δt é o tempo total do processo (h).

3.2.3 Metodologia de caracterizações

A seguir são descritas as metodologias utilizadas para as caracterizações realizadas no desenvolvimento desse trabalho.

3.2.3.1 Espessura

A espessura das membranas foi determinada realizando dez leituras em pontos aleatórios das mesmas com o paquímetro digital MTX 316119.

3.2.3.2 Porosidade

A porosidade é definida como a fração de vazios de um material, ou seja, é a relação entre o volume de poros de um material e o volume total do material (Equação 6) (NEJATI *et al.*, 2015).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poros}}}{V_{\text{total}}} \quad (6)$$

Para determinação da porosidade amostras quadradas da membrana medindo 2,0 cm x 2,0 cm foram secas em estufa a 60 °C (a massa foi acompanhada até que não variasse mais significativamente), as amostras secas foram pesadas e então foram submersas em álcool etílico absoluto 99,5% por 24h para que esse ocupasse o volume dos poros. As amostras úmidas foram então pesadas. O procedimento foi realizado em triplicata. Após algumas manipulações matemáticas da Equação 6, a porosidade foi determinada pela Equação 7 (NEJATI *et al.*, 2015, LI *et al.*, 2008, ZHAO *et al.*, 2016).

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_u - m_s}{\rho_e}}{\frac{m_u - m_s}{\rho_e} + \frac{m_s}{\rho_m}} \quad (7)$$

onde m_u é a massa da amostra úmida em kg, m_s é a massa da amostra seca em kg, ρ_e é a massa específica do álcool etílico utilizado em kg.m^{-3} (789 kg.m^{-3}) e ρ_m é a massa específica da amostra seca em kg.m^{-3} . No caso das membranas de PVDF puro ρ_m é a massa específica do próprio polímero (1740 kg.m^{-3}). A massa específica das amostras secas para as membranas com adição de CA ou G foram aproximadas para o mesmo valor (NEJATI *et al.*, 2015, LI *et al.*, 2008, ZHAO *et al.*, 2016).

3.2.3.3 Ângulo de contato

Para avaliar a hidrofobicidade das membranas, medidas de ângulo de contato foram feitas em triplicada em um Goniômetro (Ramé-Hart, 250) em conjunto com o software de imagem DROPimage localizado na Central de Análises do EQA (CTC/UFSC). As medições foram feitas com água deionizada e também com as soluções de corante reativo e corante reativo e surfactante. O volume da gota utilizada para cada medida foi de $5 \mu\text{L}$.

3.2.3.4 Rejeição de corante

Para avaliar a rejeição de corante na aplicação das membranas no processo de DMCD com soluções contendo corante, amostras das soluções de alimentação e de permeado foram coletadas no início e no final de cada experimento. As absorbâncias dessas amostras foram lidas no espectrofotômetro UV-vis e as concentrações de corante foram determinadas por meio da utilização de uma curva de calibração construída a partir de amostras de concentrações conhecidas de corante. A Equação 8 foi utilizada para o cálculo da rejeição de corante.

$$R(\%) = \left(\frac{C_a - C_p}{C_a} \right) \times 100 \quad (8)$$

onde $R(\%)$ é a rejeição percentual de corante, C_a é a concentração inicial de corante na alimentação e C_p é a concentração final de corante no permeado.

No entanto, é importante lembrar que para determinação de C_p devemos considerar o fator de diluição que considera que inicialmente já havia uma quantidade de água deionizada

em circulação na corrente de permeado e que o permeado que de fato passa pela membrana é então diluído nessa massa inicial de água. A Equação 9 corrige a concentração de corante no permeado com o fator de diluição.

$$C_p = \frac{(C_f \cdot m_f) - (C_i \cdot m_i)}{m_f - m_i} \quad (9)$$

onde C_f é a concentração de permeado na amostra coletada ao final do experimento (concentração diluída), m_f é a massa total final do permeado no final do experimento, C_i é a concentração inicial de corante na corrente em circulação do permeado (substancialmente igual a zero, pois trata-se somente de água deionizada) e m_i é a massa de permeado inicial (referente a água deionizada).

3.2.3.5 Adsorção estática

Com o objetivo de avaliar se o mecanismo predominante de rejeição de corante é o de destilação por membranas ou o de adsorção, a metodologia de ensaio de adsorção estática proposta por Carmo (2019) foi modificada utilizando as condições experimentais dos experimentos de DMCD realizados nesse trabalho: pedaços das membranas medindo 1 cm x 1 cm foram submersos em 15 mL de solução de corante reativo de concentração 30 mg/L e levados a uma mesa agitadora (*shaker*) por 4h a 60 °C. A concentração final de corante nas soluções e a rejeição de corante por adsorção foram determinadas conforme o descrito no item 3.2.3.4.

3.2.3.6 Rejeição de sal

Nos testes de dessalinização a rejeição de sal foi calculada com as mesmas equações utilizadas para o cálculo da rejeição de corante, porém ao invés de se trabalhar com concentração de corante se trabalhou com concentração de NaCl nas soluções. As concentrações de NaCl foram determinadas através da leitura da condutividade das amostras em um condutivímetro e da confecção de uma curva de calibração que relaciona a concentração de NaCl em amostras de concentração conhecidas com a condutividade.

3.2.3.7 Espectrofotometria de Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi empregada para obter informações da estrutura e da composição das amostras de membranas. As análises foram feitas na Central de Análises do EQA (CTC/UFSC) no equipamento de modelo AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 660 FTIR, para cada amostra foram feitas 32 varreduras na faixa de 650 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3.8 Difração de Raios-X (DRX)

Para caracterização do Carvão Ativado e Grafeno, análises de Difração de Raios-X foram realizadas no equipamento Rigaku MiniFlex600 DRX no LINDEN-metro (EQA/CTC/UFSC). As amostras foram analisadas no intervalo $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com velocidade de varredura de $10^\circ/\text{min}$ e passo de $0,05^\circ/\text{min}$.

3.2.3.9 Distribuição do tamanho de partículas e Potencial Zeta

A faixa de tamanho de partículas de Carvão Ativado e Grafeno foi determinada através de análises no equipamento MALVERN Zetasizer Nanosizer localizado no LINDEN-metro (EQA/CTC/UFSC). O Potencial Zeta, parâmetro que mede as interações eletrostáticas entre partículas, foi determinado para as soluções de alimentação utilizadas nos ensaios de DMCD. As medidas foram feitas utilizando-se o mesmo equipamento e foram conduzidas na temperatura de 25 $^\circ\text{C}$.

3.2.3.10 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para obter informações da estrutura e da composição das amostras de membranas. As análises foram feitas na Central de Análises do EQA (CTC/UFSC) no equipamento de modelo Anton Paar Cora 5200 Raman na faixa de 100 a 2300 cm^{-1} com comprimento de onda do laser igual a 785 nm.

3.2.3.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva (EDS)

As membranas intactas e algumas membranas contaminadas selecionadas foram recobertas com ouro na recobridora Bal-Tec SCD 005 e analisadas no Microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN localizado no Laboratório de Materiais (LabMat) (EMC/CTC/UFSC). As imagens foram feitas com aumentos de 500, 3500 e 10000 vezes e uma

diferença de potencial de 5,0 kV. Com o mesmo equipamento, realizou-se a análise química dos elementos presentes nas amostras através da espectroscopia de raio-X por energia dispersiva (EDS).

A distribuição de tamanho de poros e o tamanho médio de poros foram determinados através do processamento das imagens de MEV com o *software* ImageJ. O *software* utiliza a escala presente nas imagens de MEV para o cálculo. As imagens com o aumento de 10000 vezes foram utilizadas e para cada imagem foram medidos 35 tamanhos de poros.

3.2.3.12 Microscopia de força atômica (AFM)

A rugosidade de algumas membranas selecionadas foi estudada por meio de imagens obtidas no Microscópio de força atômica (AFM) Nanosurf modelo EasyScan 2 FlexAFM localizado no Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) (FSC/CFM/UFSC). A ponta utilizada nas análises foi de alumínio modelo Tap150Al-G fornecida pela Budget Sensors e as análises foram feitas com 512 pontos por linha. O software de tratamento de imagens WSxM desenvolvido por Horcas *et al.* (2007) foi utilizado para o tratamento das imagens obtidas por AFM.

3.2.3.13 Potencial Zeta de superfícies sólidas

O potencial Zeta de superfícies de algumas membranas selecionadas foi avaliado no equipamento Anton-Paar SurPASS 2 localizado na Central de Análises do EQA (CTC/UFSC). Como eletrólito foi utilizada uma solução de KCl 0,001 mol/L e para ajuste de pH uma solução de NaOH 0,05 mol/L.

3.2.3.14 Reutilização das membranas

Para testar se as membranas poderiam ser reutilizadas sem prejuízo na eficiência de separação, membranas selecionadas foram submetidas a um primeiro ciclo de utilização conforme descrito no item 3.2.2 com solução de corante reativo a 30 mg/L como alimentação, em seguida as membranas foram submetidas a uma limpeza química com circulação de soluções de NaOH (0,1% e pH 12) e HCl (0,2% e pH 1) a 60°C por 30 min. Após a limpeza as membranas foram submetidas a um segundo ciclo nas mesmas condições do primeiro. Amostras de permeado do primeiro e segundo ciclo foram coletadas para avaliação da rejeição de corante (RENGEL *et al.*, 2021, STERLITECH CORPORATION, 2017).

3.2.4 Análise energética térmica

A temperatura das correntes de permeado e de alimentação foram monitoradas ao longo do experimento e junto com informações de fluxo, vazão e de propriedades físicas das soluções foi possível avaliar os três fatores energéticos térmicos descritos a seguir conforme apresentado por Santos (2021).

3.2.4.1 Eficiência Térmica

A eficiência térmica é definida como a razão entre o calor de vaporização associado ao fluxo de permeado e o calor utilizado para produzir água pelo processo de evaporação (ELMARGHANY *et al.*, 2019) e pode ser calculado pela Equação 10.

$$ET (\%) = \frac{J \cdot A \cdot \Delta H_{\text{água}}}{\dot{m}_a \cdot C_p \cdot (T_{a,in} - T_{a,out})} \quad (10)$$

onde J é o fluxo de através da membrana ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), A é a área efetiva da membrana (m^2), $\Delta H_{\text{água}}$ é a entalpia de vaporização da água ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), \dot{m}_a é a vazão mássica de alimentação ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), C_p é a capacidade calorífica da água ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), $T_{a,in}$ é a temperatura de entrada da corrente de alimentação e $T_{a,out}$ é a temperatura de saída da corrente de alimentação.

Os valores de entalpia de vaporização da água utilizados tiveram como base os valores encontrados na Tabela A-2 (Tabela de água saturada (líquido-vapor)) de Moran e Shapiro (2006) para as temperaturas entre de 55 e 65 °C, faixa essa que engloba as temperaturas observadas nesse estudo, conforme a Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Valores de entalpia de vaporização da água para as temperaturas de 55 a 65 °C.

Temperatura (°C)	Entalpia de vaporização ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
55	2370,7
60	2358,5
65	2346,2

Fonte: Moran e Shapiro (2006)

3.2.4.2 Consumo específico de energia térmica

O consumo específico de energia térmica é definido como a quantidade de energia necessária para produzir 1 m³ de água e pode ser calculado em kWh.m⁻³ conforme a Equação 11 (ELMARGHANY *et al.*, 2019; SANTOS, 2021).

$$SEC = \frac{\dot{m}_a \cdot C_p \cdot (T_{a,in} - T_{a,out}) \cdot \rho}{3600 \cdot J \cdot A} \quad (11)$$

onde ρ é a massa específica da água em kg.m⁻³.

3.2.4.3 Gained output ratio (GOR)

O GOR é um número adimensional definido como a razão entre a energia requerida para produzir água destilada e a energia fornecida ao sistema conforme a Equação 12 a seguir (ALAWAD *et al.*, 2021; ELMARGHANY *et al.*, 2019).

$$GOR = \frac{J \cdot A \cdot \Delta H_{\text{água}}}{C_p \cdot [\dot{m}_a \cdot (T_{a,in} - T_{a,out}) - \dot{m}_p \cdot (T_{p,out} - T_{p,in})]} \quad (12)$$

onde \dot{m}_p é a vazão mássica do permeado (kg.s⁻¹), $T_{p,in}$ é a temperatura de entrada da corrente do permeado e $T_{p,out}$ é a temperatura de saída da corrente de permeado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção do trabalho são apresentados os resultados obtidos no estudo preliminar que levaram à elaboração da metodologia de confecção das membranas; os resultados referentes a incorporação do Carvão Ativado (CA); os referentes a incorporação do Grafeno (G) e, por fim, os referentes à aplicação das membranas desenvolvidas no tratamento de um efluente têxtil simulado e de uma solução de NaCl por DMCD.

4.1 METODOLOGIA DE CONFECÇÃO DE MEMBRANAS

Os resultados que se almejou discutir ao fim dessa etapa do trabalho foram o efeito da presença dos aditivos CA e G e da concentração destes no desempenho das membranas no processo de DMCD aplicado ao tratamento de um efluente têxtil simulado. Portanto, parâmetros como a concentração de polímero, utilização do agente formador de poros e a espessura de espalhamento foram investigados para elaboração da metodologia de confecção das membranas contendo CA e G.

4.1.1 Determinação da concentração de polímero

A concentração de PVDF em relação a massa da solução na maioria dos estudos apresentados na literatura encontra-se na faixa de 10 a 20%. Segundo Khayet e Matssura (2011), o fluxo de permeado no processo de destilação por membranas é menor para membranas que são preparadas com uma maior concentração de polímero. Este aspecto é atribuído à diminuição do tamanho de poros e da porosidade com o aumento da concentração do polímero. Porém, concentrações menores que 10% (m/m) de polímero podem resultar em membranas inconsistentes e com buracos.

Para determinar a concentração de PVDF adotada nessa pesquisa, foram preparadas três soluções com diferentes concentrações do polímero em solução: 10% (m/m), 15% (m/m) e 20% (m/m). Dois parâmetros foram utilizados para definição da concentração de trabalho: aspecto visual da membrana obtida e porosidade (ϵ).

A membrana preparada com 10% de PVDF apresentou um aspecto mais quebradiço quando comparada com as demais e porosidade de $63,7 \pm 1,5\%$ conforme apresentado na Tabela 9 e a Figura 11. Por outro lado, a membrana preparada com 20% apresentou um aspecto rígido

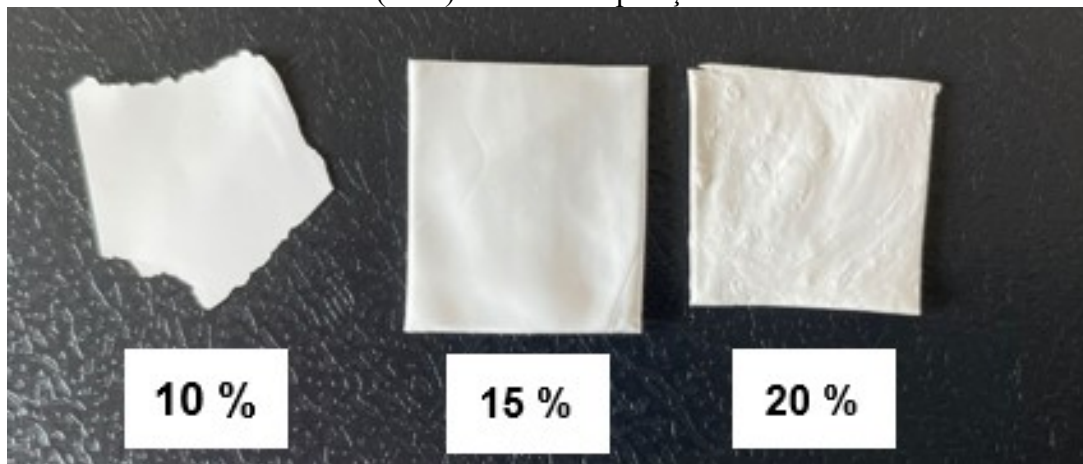
quando comparada com as demais e porosidade de $51,2 \pm 9,6\%$. Esta membrana, além de apresentar o menor valor médio de porosidade, também apresentou um elevado desvio nessas medidas. Atribui-se este resultado a erros na determinação experimental, mas também por uma falta de uniformidade na matriz da membrana. A membrana com o melhor aspecto visual foi a membrana com 15% de PVDF. Além disso, apresentou porosidade de $81,8 \pm 0,6\%$, a maior entre as três membranas. Dessa forma optou-se por trabalhar com a concentração de 15% de PVDF.

Tabela 9 – Resultados de porosidade obtidos para diferentes quantidades (m/m) de PVDF utilizadas na solução de confecção de membranas.

Concentração de PVDF % (m/m)	ϵ (%)
10	$63,7 \pm 1,5$
15	$81,8 \pm 0,6$
20	$51,2 \pm 9,6$

Fonte: O autor (2022).

Figura 11 – Fotografias das membranas confeccionadas com diferentes quantidades de PVDF (m/m) em sua composição.



Fonte: O autor (2022).

4.1.2 Utilização do agente formador de poros

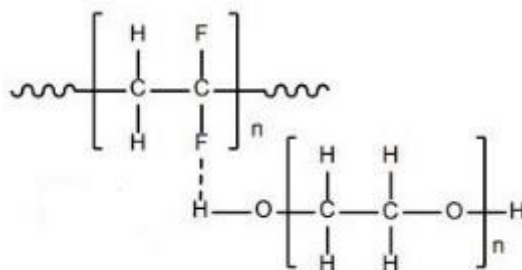
Devido a boa parte do agente formador de poros ser expulso da matriz polimérica durante as trocas entre solvente e não-solvente que ocorrem no banho de coagulação do processo de inversão de fases, é difícil de verificar a influência da quantidade desse aditivo acrescentado nas soluções de confecção de membranas (FOLGADO *et al.*, 2020). No entanto,

para testar o efeito da utilização do agente formador de poros, duas membranas foram preparadas e comparadas. Ambas foram confeccionadas com a concentração já definida de PVDF de 15%, porém uma foi feita sem aditivo e a outra com 1% (m/m) de PEG, concentração essa utilizada por Aghili *et al.* (2017).

A porosidade encontrada para a membrana confeccionada sem o PEG foi de $82,6 \pm 1,0\%$ enquanto que a porosidade para a membrana com o PEG foi de $76,5 \pm 1,9\%$, ou seja, observou-se uma redução de 7,36%. Lusiana *et al.* (2021) estudou o efeito da adição de PEG em membranas de PVDF e também foi observado uma redução da porosidade de 66,48% para 63,59% quando adicionado 3% de PEG (m/m) na solução de confecção das membranas. Essa diminuição de porosidade pode estar relacionada a metodologia de determinação que, além de ser bastante dependente do operador, considera a densidade do polímero como sendo apenas a densidade do PVDF. Na realidade, o PEG não é totalmente expulso da matriz polimérica no banho de coagulação devido as ligações de hidrogênio que se formam entre os átomos de flúor presente na cadeia do PVDF e os átomos de hidrogênio do grupo HO- presentes na cadeia do PEG (Figura 12) (LUSIANA, *et al.*, 2021).

É importante destacar que embora a porosidade obtida para a membrana com PEG nesse teste preliminar tenha sido menor que a obtida para a membrana sem o PEG, essa porosidade é superior a determinada para a membrana de PVDF comercial ($74,4 \pm 0,6\%$) e que se encontra em uma faixa recomendada para aplicação em DM.

Figura 12 – Ligações de hidrogênio que ocorrem entre as moléculas de PVDF e de PEG.

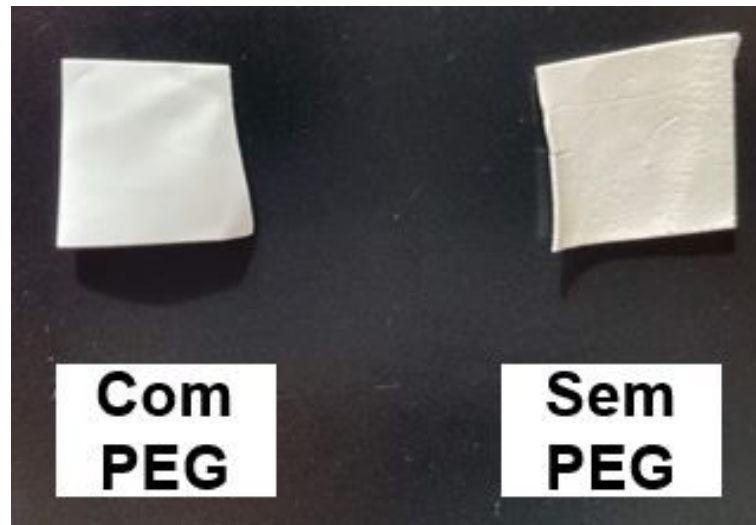


Fonte: Adaptado de Lusiana *et al.* (2021)

Apesar da porosidade da membrana com o PEG ter apresentado valor menor, obteve-se melhor aspecto visual que a membrana sem o PEG conforme pode ser verificado na Figura 13. Observou-se maior brilho e menor fragilidade no manuseio devido ao PEG também atuar como um ligante ou modificador de superfície (ILYAS *et al.*, 2019), o que também pode ser

explicado devido as ligações de hidrogênio que se formam conforme citado anteriormente. Dessa forma optou-se por seguir com a comparação uma vez que o aditivo pode influenciar não só na quantidade de poros, mas também no formato dos poros e na morfologia da membrana como um todo o que, por sua vez, impacta no desempenho da membrana nos processos de separação (CHAKRABARTY *et al.*, 2008).

Figura 13 – Fotografias das membranas de PVDF confeccionadas com 1% (m/m) de PEG e sem PEG.



Fonte: O autor (2022).

Para testar o efeito do PEG na permeabilidade as duas membranas foram utilizadas na unidade de DMCD com água deionizada como alimentação para avaliação do fluxo final de permeado. Obteve-se fluxo de permeado final quase 7 vezes maior para a membrana com PEG ($J=12,08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) em relação a membrana sem o PEG ($J=1,88 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Dessa forma, decidiu-se acrescentar 1% (m/m) nas formulações das soluções das membranas.

A hidrofobicidade das membranas foi avaliada medindo-se o ângulo de contato de gotas de água sobre o material, pois a adição de uma substância hidrofílica como o PEG na matriz da membrana poderia ocasionar em uma redução da hidrofobicidade. O ângulo de contato medido para a membrana sem PEG foi de $108,72 \pm 4,09^\circ$ e para a membrana com PEG foi de $114,44 \pm 2,18^\circ$. Considerando os desvios das medidas pode-se dizer que a adição do PEG não alterou a hidrofobicidade do material. Além disso, as duas membranas são hidrofóbicas por terem ângulo de contato superior a 90° e apresentam valores superiores a $92,71 \pm 0,67^\circ$, valor medido para a membrana comercial.

4.1.3 Determinação da espessura de espalhamento

Conforme citado anteriormente, a espessura da membrana é um importante fator no desempenho do processo de DM e impacta diretamente nos fenômenos de transferência de calor e massa. A membrana comercial de PVDF utilizada nesse trabalho possui espessura de $0,18 \pm 0,00$ mm, portanto, o ideal para realizar comparações de desempenho é que as membranas desenvolvidas tenham espessura na mesma faixa que a membrana comercial. Dessa forma, um ponto crítico no processo manual de fabricação de membranas é o espalhamento e o controle de espessura.

A espessura final da membrana após a secagem é menor que a espessura definida no espalhamento devido a saída do solvente. Para tentar obter membranas com espessuras próximas a da membrana comercial, três espessuras diferentes de espalhamento foram testadas para um conjunto de membranas. Na Tabela 10 pode-se visualizar as três espessuras de espalhamento testadas, a espessura média, espessura mínima e espessura máxima obtida para cada espalhamento.

Tabela 10 – Relação entre a espessura do espelhamento e a espessura final da membrana.

Espessura (mm)			
Espessura de espalhamento	Média	Mínima	Máxima
0,18	0,08	0,06	0,09
0,36	0,14	0,12	0,17
0,54	0,26	0,24	0,27

Fonte: O autor (2022).

Testes na DMCD com água foram conduzidos com a membrana comercial, com uma membrana confeccionada com espessura de $0,14 \pm 0,01$ mm e com uma de $0,24 \pm 0,02$ mm para definir a espessura de espalhamento definida, uma vez que nenhuma membrana foi obtida com a espessura média igual a comercial.

O fluxo de permeado obtido com a membrana de $0,24 \pm 0,02$ mm foi de $12,08 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, enquanto que com a membrana de $0,14 \pm 0,01$ mm foi de $18,00 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, ou seja, com um incremento de quase 50% em relação a primeira. Conforme esperado, a membrana com espessura menor produziu mais fluxo de permeado. Porém, este valor é inferior ao obtido

para a membrana comercial ($23,56 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), indicando que outras características estão influenciando o valor do fluxo. Ainda assim, o valor obtido com a espessura de $0,14 \pm 0,01 \text{ mm}$ está mais próximo do obtido com a membrana comercial. Dessa forma, a técnica selecionada para a produção das membranas subsequentes nesse estudo foi a com espessura de espalhamento de $0,36 \text{ mm}$.

4.1.4 Validação da metodologia

Antes de realizar a incorporação de partículas de Carvão Ativado e Grafeno às membranas, uma membrana confeccionada com 15% (m/m) de PVDF e 1% (m/m) de PEG em DMF (M0) foi comparada com a comercial em termos de características (espessura (δ), porosidade (ε) e ângulo de contato de gotas de água sobre a superfície (θ)) e desempenho em DMCD com água como alimentação (fluxo de permeado (J) e parâmetros energéticos). Na Tabela 11 apresenta-se estes resultados. A espessura é o único parâmetro que se tentou reproduzir, conforme já apresentado. Porém, devido a metodologia de espalhamento ser manual, há uma diferença entre as espessuras das duas membranas. Dos demais parâmetros, o esperado foi que estivessem próximos aos obtidos para a membrana comercial.

Tabela 11 – Comparação de características e desempenho em DMCD tendo água como alimentação das membranas comercial e M0.

Parâmetro	Comercial	M0
δ (mm)	$0,18 \pm 0,00$	$0,14 \pm 0,01$
ε (%)	$74,4 \pm 0,6$	$78,3 \pm 1,8$
$\theta_{\text{água}}$	$92,71 \pm 0,67$	$101,25 \pm 0,01$
J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	23,56	18,00
ET (%)	67,60	77,44
SEC ($\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)	970,0	846,4
GOR	0,2240	0,2323

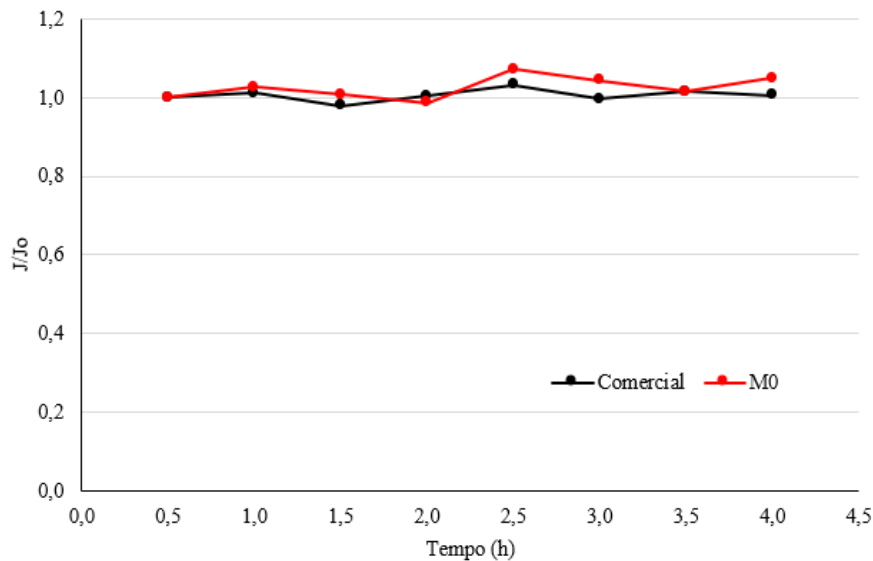
Fonte: O autor (2022).

Os valores de porosidade e ângulo de contato da membrana M0 são superiores aos da comercial, podendo ser considerados próximos. As duas membranas são porosas e hidrofóbicas. A permeabilidade obtida é 30,89% superior para a membrana comercial em relação a membrana M0. No entanto, os parâmetros de eficiência térmica são melhores para a M0: maior eficiência

térmica, menor consumo específico de energia térmica e maior GOR (energia requerida para produzir água destilada sobre a energia fornecida ao sistema).

Variações no fluxo de permeado no início da operação em DM são comuns e ocorrem até que o sistema se estabilize (RAMLOW *et al.*, 2019d), portanto o comportamento do fluxo com o tempo foi avaliado para a membrana comercial e para a membrana M0. Para isso, o fluxo de permeado foi medido de 30 min em 30 min durante 4 h de experimento com água a 60 °C como alimentação para as duas membranas. Na Figura 14 observa-se o perfil do fluxo do permeado normalizado pelo fluxo inicial (J/J_0) com o tempo. Quando se avalia este parâmetro de forma normalizada, observa-se que a membrana M0 e a comercial possuem o mesmo comportamento, inclusive em relação ao tempo, apresentando estabilidade logo no início da operação.

Figura 14 – Comportamento do fluxo normalizado ao longo de 4 h de operação para as membranas comercial e M0.

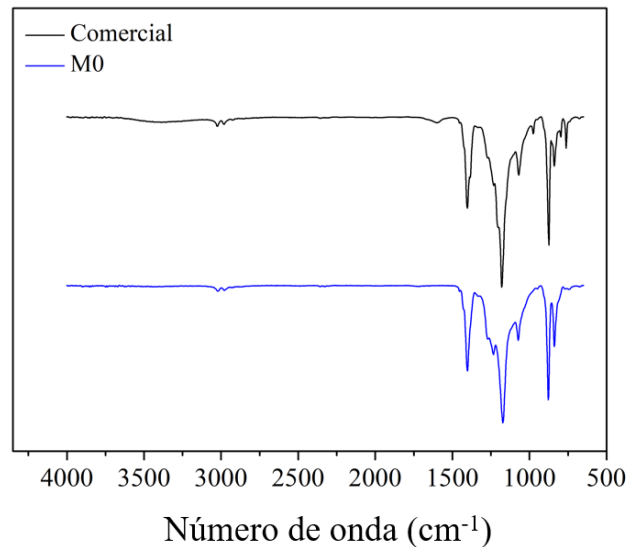


Fonte: O autor (2022).

Espectros de absorvância de FTIR-ATR foram produzidos para as duas membranas (Figura 15). E pode-se concluir, devido a semelhança entre os dois, que a membrana M0 pode ser caracterizada como uma membrana de PVDF. Nesses espectros destacam-se alguns picos característicos de amostras de membranas de PVDF: as bandas em 837 e 1073 cm^{-1} são associadas à fase beta; as bandas em 876 e 1402 cm^{-1} são associadas ao estiramento vibracional C–F e a banda em 1172 cm^{-1} é associada as ligações C–C (MERLINI, 2014). No espectro referente à membrana comercial também é possível observar a presença de uma banda em

762 cm^{-1} que está relacionada à flexão no plano ou vibração de balanço na fase alfa, enquanto que no espectro da membrana M0 essa banda não está presente. O contrário ocorre para a banda em 1232 cm^{-1} característica da fase gama que somente é observada no espectro da membrana M0 (MOHAMADI *et al.*, 2012).

Figura 15 – Espectros de FTIR-ATR das membranas comercial e M0.

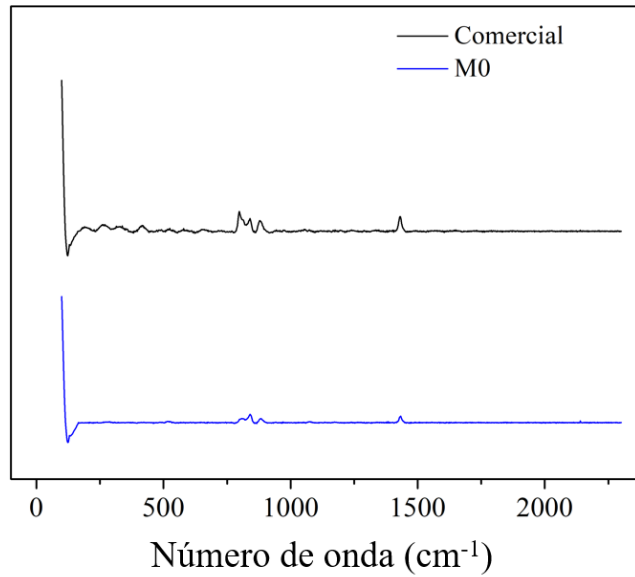


Fonte: O autor (2022).

Espectros de Raman para a membrana comercial e para a membrana M0 também (Figura 16) corroboram a análise realizada dos espectros de FTIR-ATR, ou seja, picos característicos para o PVDF foram obtidos. Os picos observados nesse espectro também foram observados em análise realizada por Chipara *et al.* (2020) em laser de comprimento de 785 nm (vermelho) e estão listados na Tabela 12.

As imagens obtidas por MEV para as membranas comercial e M0 podem ser visualizadas na Figura 17. É possível observar que as duas membranas possuem poros com diferentes tamanhos e formatos, e que os poros estão distribuídos em várias camadas do material. Comparando as imagens com aumento de 3500 vezes pode-se perceber que a membrana comercial tem uma superfície mais rugosa. Comparando as imagens com o aumento de 10000 vezes observa-se que as superfícies das membranas apresentam diferenças, sendo que a membrana comercial apresenta filamentos com retículos enquanto que a superfície da membrana M0 também apresenta retículos ou estruturas granulares, mas não os filamentos.

Figura 16 – Espectro Raman para a membrana comercial de PVDF e membrana M0.



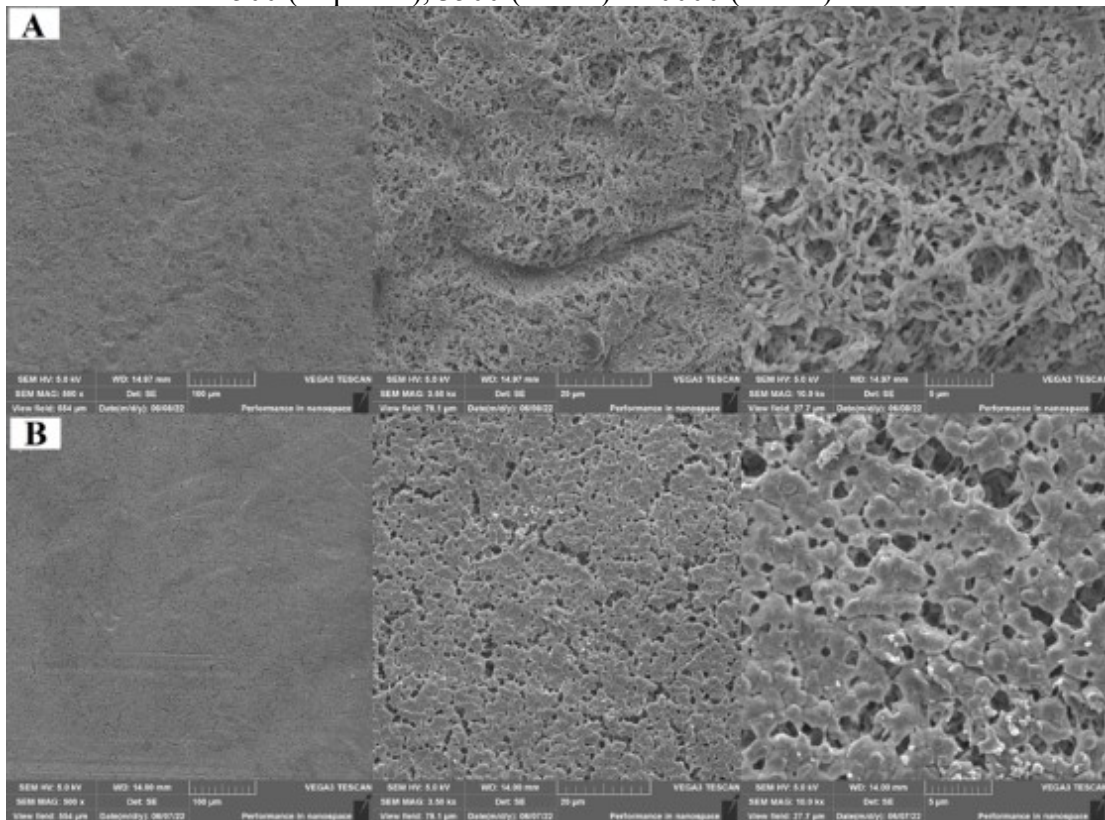
Fonte: O autor (2022)

Tabela 12 – Picos observados no espectro Raman das membranas comercial de PVDF e da membrana M0.

Posição (cm ⁻¹)	Atribuição
286	Torção e abano do CF ₂ .
797	Rotação do CH ₂ ; Alongamento simétrico do CF ₂ para fase alfa.
840	Rotação do CH ₂ ; Combinação do balanço do CH ₂ e alongamento assimétrico do CF ₂ ; Alongamento simétrico do CF ₂ para fase beta.
878	Alongamento simétrico do CC e tesoura do CCC;
1430	Alongamento simétrico do CC e CF ₂ . Deformação e abano CH ₂

Fonte: Adaptado de Chipara *et al.* (2020).

Figura 17 – Imagens de MEV da membrana comercial (a) e membrana M0 (b) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.

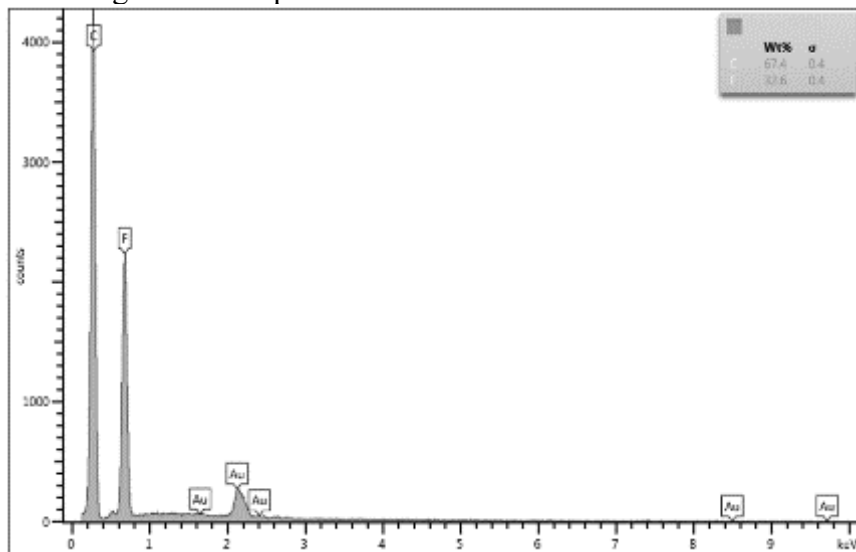


Fonte: O autor (2022).

O tamanho médio de poros da membrana comercial é de $12,612 \pm 10,530 \mu\text{m}$ e a faixa de distribuição de tamanho de poros é de 1,227 a $43,613 \mu\text{m}$. O desvio da média é elevado, porém a maior parte dos poros se encontra na faixa entre 1,227 e $12,612 \mu\text{m}$. A membrana M0 apresenta tamanho de poro igual a $8,418 \pm 7,196 \mu\text{m}$ e a faixa de distribuição de tamanho de poros de 1,790 a $30,142 \mu\text{m}$, sendo que a maior parte dos poros se encontra na faixa de 1,790 a $10,000 \mu\text{m}$.

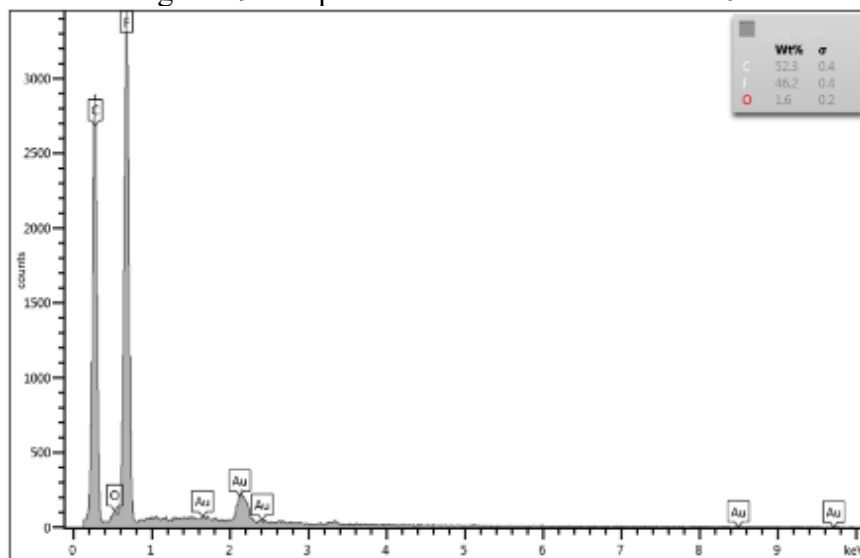
Os espectros de EDS das Figura 18 e Figura 19 são correspondentes a composição química das membranas comercial e M0, respectivamente. As duas membranas apresentam carbono e flúor em suas composições em proporções em massa próximas, sendo mais da metade correspondente ao carbono. O espectro da membrana M0 indica a presença de oxigênio em pequena quantidade nessa membrana o que pode ser devido a presença do PEG em sua composição. A presença de ouro (Au) nos espectros de EDS se deve ao recobrimento feito nas amostras para as análises de MEV-EDS.

Figura 18 – Espectro de EDS da membrana comercial.



Fonte: O autor (2022).

Figura 19 – Espectro de EDS da membrana M0.



Fonte: O autor (2022).

4.2 MEMBRANAS DE PVDF CONTENDO CARVÃO ATIVADO

As membranas contendo CA foram produzidas em seis concentrações diferentes de CA (Tabela 6): 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 3,00 % denominadas, respectivamente, M0; M1C; M2C; M3C; M4C e M5C.

4.2.1 Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado utilizado possui tamanho de partícula na faixa de 0 a 100 nm determinado por Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP) (APÊNDICE B - Distribuição de tamanho de partícula (DTP) do (a) Carvão Ativado e (b) Grafeno). Os picos largos obtidos na análise de DRX (APÊNDICE C – Espectro de Difração de Raio-X (DRX) para o (a) Carvão Ativado e o (b) Grafeno) indicaram que esse é um carvão ativado pouco cristalino (GIRI *et al.*, 2012).

4.2.2 Morfologia e permeabilidade das membranas contendo carvão ativado

Na Tabela 13 estão contidos os resultados obtidos para a espessura (δ), porosidade (ϵ) e ângulo de contato de gotas de água sobre as membranas (θ) medidos para todas as membranas contendo CA, além dos resultados obtidos de tamanho médio de poro d (μm), faixa de distribuição de tamanho de poros (μm) e do fluxo de permeado (J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)) avaliado após 4h de experimentos com água a 60 °C como alimentação.

A espessura obtida para as membranas contendo CA variou de 0,13 a 0,16 mm, estes resultados permitem afirmar que a quantidade de partículas na matriz polimérica não influenciou na espessura das membranas. Devido a este aspecto, a diferença de até 0,03 mm obtida pode ser atribuída a técnica manual de espalhamento das soluções. Também, é importante destacar que a espessura se mostrou uniforme ao longo do material das membranas, o que pode ser concluído devido ao baixo desvio associado às medidas.

Todas as membranas produzidas com CA apresentaram porosidade elevada, também, todas apresentaram valores de porosidade maior que a membrana comercial de PVDF de (74,4 \pm 0,6) %. Porém, vale destacar que todos os valores de porosidade estão próximos entre si, não apresentando uma variação significativa. Segundo Zhao *et al.* (2016), um aumento da porosidade pode ocorrer com a inserção de partículas de CA devido à própria porosidade dessas partículas e também devido aos micro-vazios que se formam entre as partículas e o restante da matriz polimérica. Porém, esse aumento ocorre até certa concentração; após esse ponto, as partículas se aglomeram e a porosidade diminui com a concentração. A porosidade também está relacionada com a metodologia de produção de membranas. Segundo Damtie *et al.* (2018), a porosidade e a estrutura isotrópica das membranas de PVDF são resultado de serem confeccionadas, majoritariamente, pela técnica de inversão de fases.

Tabela 13 – Valores de espessura, porosidade, ângulo de contato, tamanho médio de poros, faixa de distribuição de tamanho de poros e fluxo de permeado obtidos para as membranas contendo CA.

Membrana	δ (mm)	ε (%)	θ (°)	d (μm)	Faixa de distribuição de tamanho de poros (μm)	J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
M0	0,14±0,01	78,3±1,8	101,25±0,01	8,418±7,196	1,790 – 30,142	18,00
M1C	0,13±0,00	80,0±1,0	100,24±0,61	7,808±4,907	1,291 – 20,648	28,04
M2C	0,15±0,01	80,0±1,4	93,08±1,92	9,155±5,165	1,390 – 23,390	25,00
M3C	0,15±0,00	79,0±2,4	111,14±3,98	10,326±6,551	2,031 – 27,777	26,16
M4C	0,14±0,00	82,7±1,8	78,99±2,84	7,733±5,512	1,597 – 21,750	22,99
M5C	0,16±0,00	78,8±0,5	85,35±1,44	8,535±6,604	1,597 – 21,750	16,34

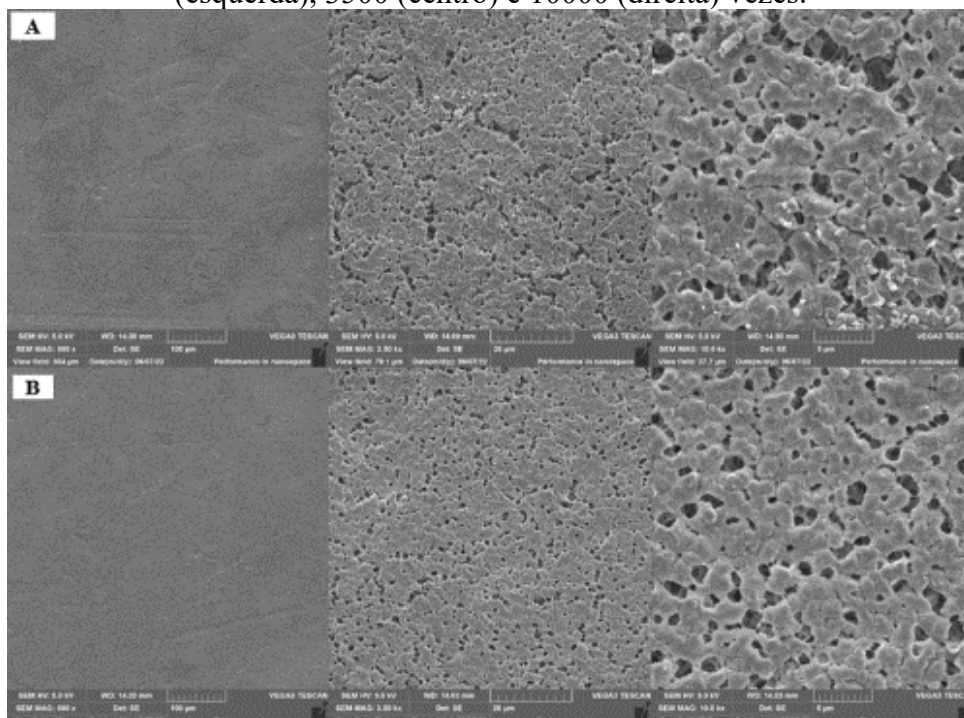
Fonte: O autor (2022).

Observando os resultados de ângulo de contato, a membrana que apresentou maior hidrofobicidade foi a M3C (0,75 % (m/m) de CA), com um aumento de 9,77% em relação a membrana M0 sem o CA e 19,88% em relação a membrana comercial. O esperado era que fosse observada uma relação entre a quantidade de partículas na matriz polimérica e o ângulo de contato, uma vez que a utilização desses materiais altera a rugosidade e provoca protuberâncias que modificam a área de contato da gota (TIJING *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2018). Também, esperava-se que o caráter hidrofílico das partículas influenciasse no valor do ângulo de contato. Porém não foi observado nenhuma relação. Isso pode ter ocorrido devido as partículas de CA não ocuparem totalmente a matriz polimérica, ou seja, é possível que haja regiões com maior e menor rugosidade e nos casos em que foram medidos ângulos de contato menores, a gota pode ter sido posicionada em uma área de menor rugosidade da membrana.

Nas Figura 20 a Figura 22 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para as membranas com CA com aumentos de 500, 3500 e 10000 vezes. As membranas contendo CA apresentam o mesmo aspecto da membrana M0: superfície porosa, tamanhos e formatos de poros irregulares e poros em várias camadas do material. Na Figura 22, observando as imagens com aumento de 10000 vezes das membranas M4C e M5C é possível ver que ocorreu um aumento das estruturas granulares em relação às outras membranas contendo CA. Assim, observou-se um favorecimento de uma superfície mais densa nas membranas com maior quantidade de CA em suas composições o que pode justificar a queda no fluxo de permeado observado. No entanto, apesar de se observar uma superfície com aspecto mais denso para essas membranas, não foi observada diferenças significativas nas porosidades medidas, indicando que há poros ao longo da secção transversal das membranas.

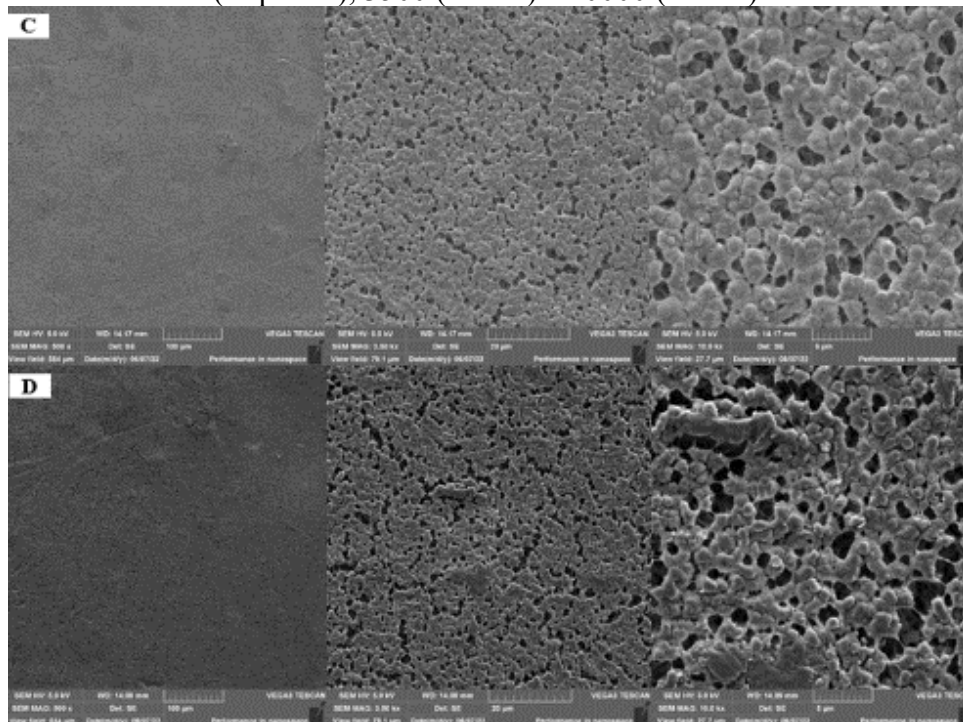
Os valores de tamanho médio e distribuição de tamanho de poros obtidos pelo processamento das imagens de MEV com aumento de 10000 vezes estão resumidos na Tabela 13. Assim como foi observado para a membrana M0, o tamanho médio de poros nas membranas com CA apresenta desvio elevado devido aos poros terem tamanhos que variam conforme a faixa de distribuição de tamanho de poros. Porém a maioria dos poros em todas as membranas se encontra na faixa que vai do valor mínimo de tamanho de poro até 10 μm .

Figura 20 – Imagens de MEV das membranas M0 (a) e M1C (b) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.



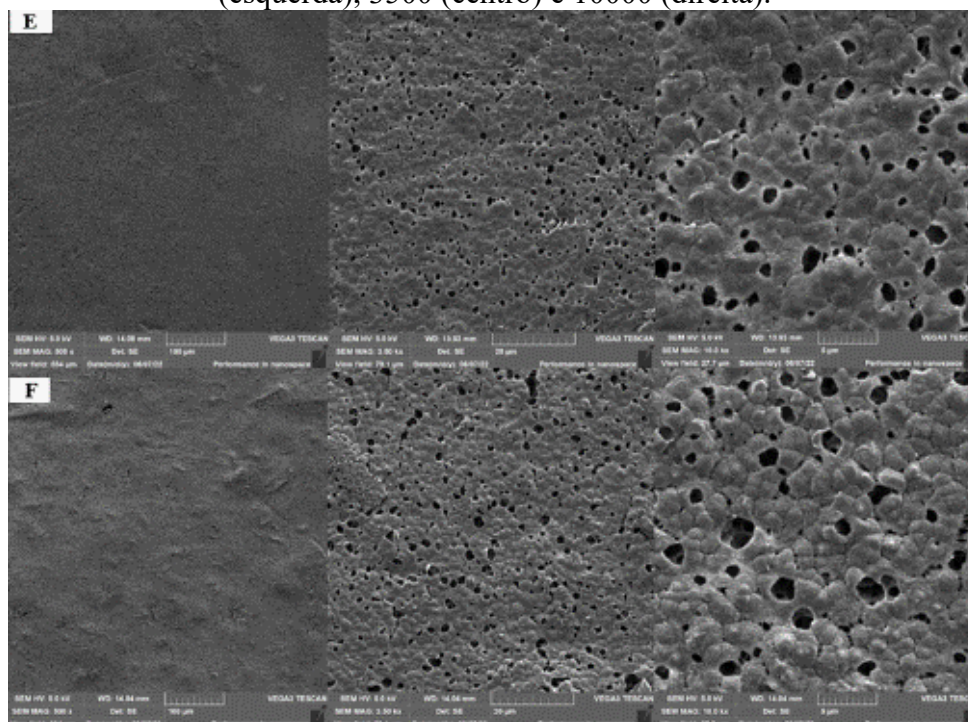
Fonte: O autor (2022).

Figura 21 – Imagens de MEV das membranas M2C (c) e M3C (d) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita).



Fonte: O autor (2022).

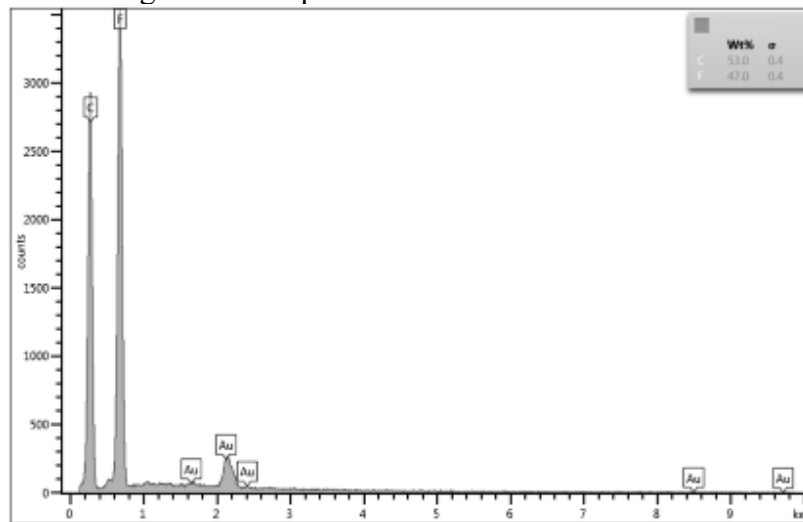
Figura 22 – Imagens de MEV das membranas M4C (e) e M5C (f) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita).



Fonte: O autor (2022).

Na Figura 23 verifica-se o espectro EDS obtido para a membrana M1C. As composições obtidas são semelhantes as obtidas para a membrana M0, porém a análise não acusou a presença de oxigênio na amostra como ocorreu em pequena quantidade para a amostra M0, indicando a ausência de contaminantes ou de traços de PEG na composição das membranas contendo CA. Os espectros de EDS obtidos para as demais membranas contendo CA são semelhantes ao da membrana M1C e são, portanto, apresentados no APÊNDICE D - Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contendo Carvão Ativado.

Figura 23 – Espectro EDS da membrana M1C.

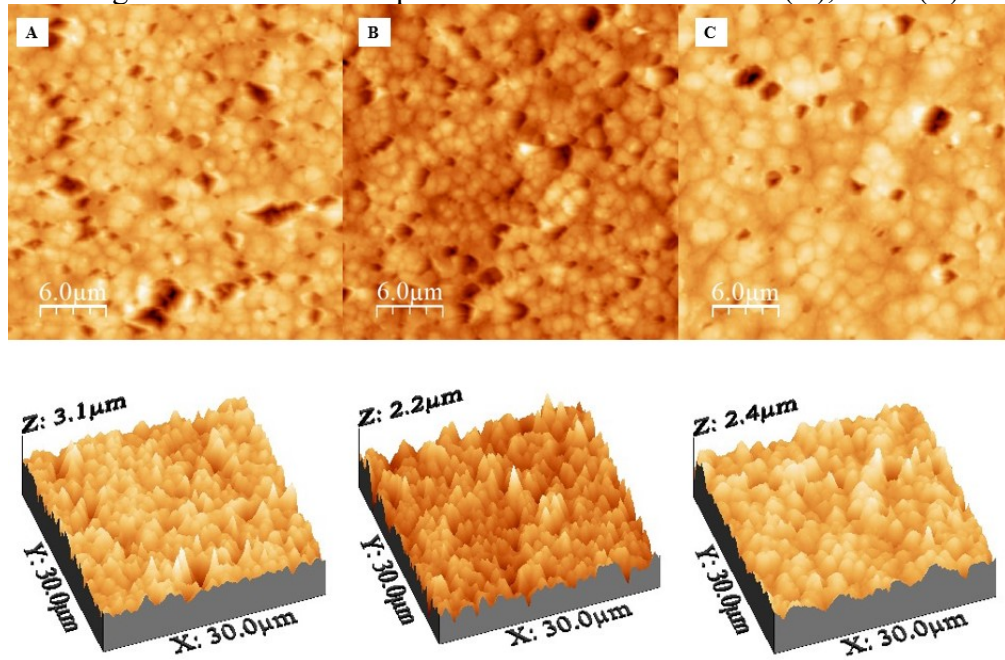


Fonte: O autor (2022).

Uma análise morfológica por AFM foi realizada nas membranas M0, M1C (menor quantidade de CA) e M5C (maior quantidade de CA), na Figura 24 é possível observar imagens 2D e 3D com tamanho de imagem de 30 μm . Embora não se tenha observado diferenças de rugosidade nas membranas, nas imagens de AFM também é possível observar um aumento nas estruturas granulares e um adensamento da superfície na membrana M5G da mesma forma que foi observado na imagem de MEV com aumento de 10000 vezes (Figura 22).

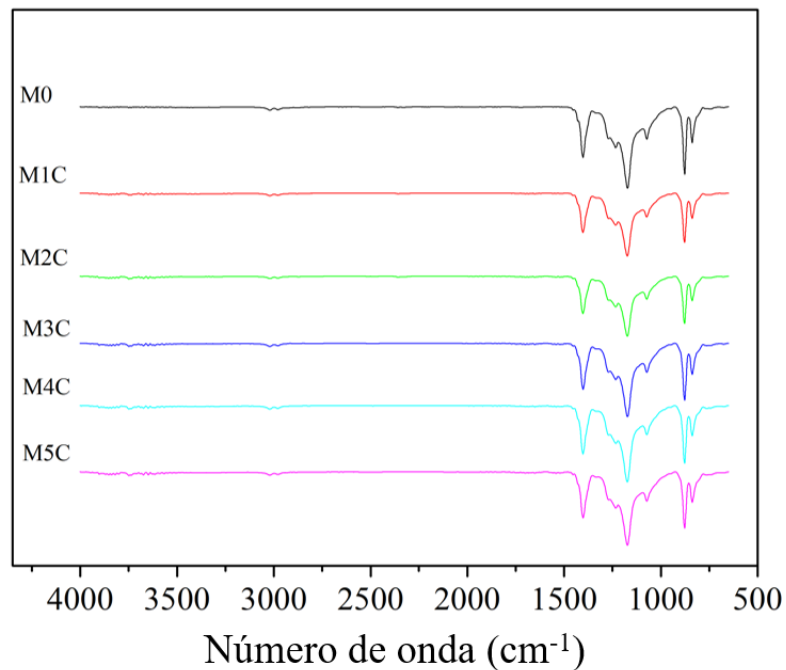
Na Figura 25 é possível visualizar os espectros de FTIR-ATR para as membranas contendo CA. Assim como foi discutido para a membrana M0 em comparação com a membrana comercial, é possível identificar os principais picos característicos de membranas de PVDF. Mudanças com a inserção do CA não eram esperadas uma vez que a espectroscopia de infravermelho se baseia na energia das ligações químicas e nesse caso não ocorreu a formação de um novo tipo de ligação.

Figura 24 – Imagens 2D e 3D obtidas por AFM das membranas M0 (A), M1C (B) e M5C (C).



Fonte: Imagens geradas pelo autor (2022) no software WSxM de Horcas *et al.* (2007).

Figura 25 – Espectro de FTIR-ATR para as membranas contendo CA.



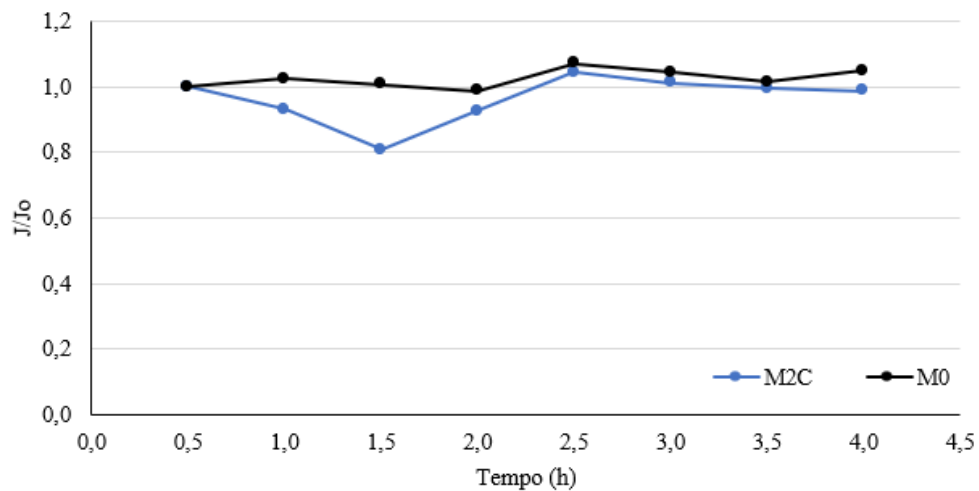
Fonte: O autor (2022).

Para avaliar o comportamento do processo com o tempo quando da inserção de CA nas membranas, o fluxo de permeado com água como alimentação a 60 °C foi medido de 30 em 30 min até 4 h de experimento utilizando a membrana M2C (concentração intermediária de CA

em relação as outras). Para fins de comparação, o mesmo experimento foi realizado com a membrana M0. Os resultados dessa análise podem ser vistos na Figura 26, que relaciona o fluxo de permeado normalizado pelo fluxo inicial (J/J_0) com o tempo de experimento.

Pode-se dizer que o comportamento é similar nos dois casos, com exceção do ponto em 1,5 h, o qual pode ter a diferença explicada por erro experimental.

Figura 26 – Comportamento do fluxo de permeado normalizado ao longo de 4 h de operação com as membranas M0 e M2C.



Fonte: O autor (2022).

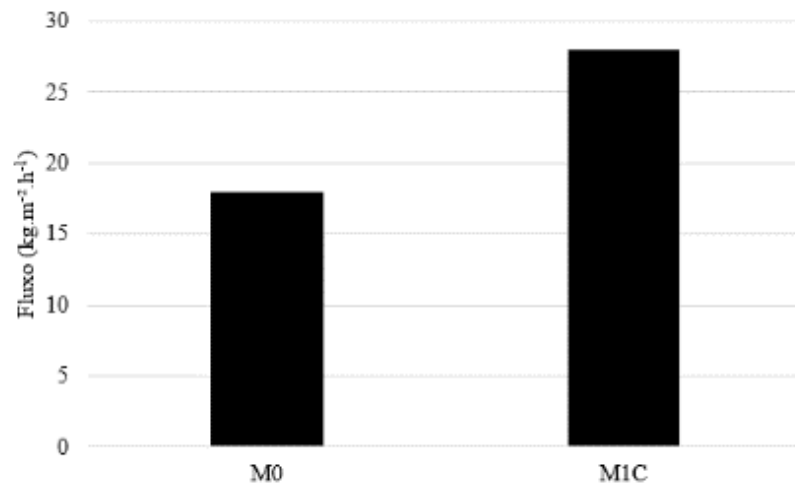
Analisando os valores de fluxo de permeado da Tabela 13, observa-se que a inserção das partículas na matriz polimérica permite o incremento do fluxo de permeado, com exceção da membrana M5C. O aumento do fluxo com a inserção de partículas pode ser resultado de aumento de área superficial com a inserção do CA, transporte de vapor pela superfície das partículas de CA, mecanismos de adsorção/dessorção (Zhao *et al.*, 2018) e a diminuição após certo ponto pode estar relacionada à aglomeração das partículas (Zhao *et al.*, 2016). Neste trabalho, não foi observada uma tendência de aumento de fluxo com o aumento da concentração de CA, conforme citado na literatura. Uma hipótese para explicar este aspecto é que pode ter ocorrido falta de uniformidade na dispersão das partículas na membrana provocada pelo espalhamento manual.

O maior valor de fluxo de permeado foi obtido para a membrana M1C (0,25% (m/m) de CA), 55,78% superior ao obtido pela membrana sem o CA (M0). Este resultado evidencia a influência positiva das partículas de CA na permeabilidade das membranas. A comparação entre esses dois resultados pode ser conferida na Figura 27. Destaca-se que o fluxo da

membrana M1C também foi 19,02% superior ao obtido para a membrana comercial de PVDF ($23,56 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$).

É importante mencionar que as concentrações de aditivos na membrana variaram de 0,25% em 0,25% com exceção da membrana M5C que foi produzida com 3% (m/m) de CA (uma diferença de 2% em relação a membrana M4C). Esse valor maior pode representar o limite citado na literatura onde descreve-se que quando a concentração de partículas se eleva acima de um limite, o fluxo de permeado pode ser reduzido. De fato, o fluxo de permeado da membrana M5C foi 9,22% menor em relação a membrana M0 e 41,73% menor que a membrana M1C.

Figura 27 – Comparativo entre os fluxos de permeado das membranas M0 e M1C.



Fonte: O autor (2022).

Os valores de fluxo apresentados na literatura para membranas com nanopartículas de carbono variam bastante visto que há muitas diferenças que envolvem o tipo de membrana (plana, tubular, etc), técnica de preparo utilizada, polímero utilizado na confecção das membranas, concentrações de polímero e partículas, solvente utilizado, se as partículas de carbono estão em toda a matriz polimérica ou apenas em um filme na superfície, aplicação, condições operacionais e configuração na DM. Por exemplo, Aljumaily *et al.* (2018) produziu membranas planas de MMM de poli(fluoreto de vinilideno-cohexafluorpropileno) (PVDF-HFP) com CA por inversão de fases, e com uma membrana com 3,5% de CA e 100 μm de espessura obteve-se um fluxo de permeado de $102 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ em experimentos de dessalinização com alimentação de solução de concentração 35 g/L de NaCl a 60°C na configuração DMCD. Já Zhang *et al.* (2014), modificou membranas planas comerciais de

PVDF aplicando uma camada de MMM produzida com nanotubos de carbono (CNT) e poli(acetato de vinila) (PVAc) e obteve um fluxo de $20 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ aplicando a membrana em dessalinização com solução de 3,5% de NaCl a 70°C em DMCD. Neste trabalho, os valores obtidos estão de acordo com a literatura, considerando-se que a inserção de partículas na matriz polimérica permite o aumento do fluxo de permeado.

4.2.3 Análise energética térmica

A eficiência térmica (TE), consumo específico de energia térmica (SEC) e o parâmetro GOR (energia requerida para produzir água destilada sobre a energia fornecida ao sistema) foram determinados para os experimentos com água a 60°C como alimentação para todas as membranas contendo CA e estão relacionados na Tabela 14.

Tabela 14 – Desempenho energético das membranas contendo CA em testes com água na alimentação.

Membrana	TE (%)	SEC (kWh.m^{-3})	GOR
M0	77,44	846,4	0,2323
M1C	34,49	1901,6	0,1617
M2C	43,00	1523,5	0,2462
M3C	75,07	873,5	0,2619
M4C	99,04	662,7	0,2606
M5C	15,61	4195,6	0,1065

Fonte: O autor (2022).

Considerando a forma de cálculo, os parâmetros TE e GOR são diretamente proporcionais ao fluxo de permeado, enquanto o parâmetro SEC é inversamente proporcional. Comparando os resultados de desempenho energético (Tabela 14) com os valores de fluxo de permeado (Tabela 13) percebe-se algumas exceções nesta tendência. De fato, os parâmetros energéticos também são dependentes de outras variáveis do sistema como, por exemplo, as temperaturas de entrada e saída da alimentação e também, no caso do GOR, do permeado. Estas variações nos experimentos explicam o comportamento observado. Tendo isso em vista, pode-se perceber que há um comportamento de maximização para a TE e o GOR, ou seja, variando a concentração de CA de 0,25% (m/m) até 3% (m/m) esses parâmetros aumentam com a

concentração até atingirem um valor máximo e após diminuem. Para o parâmetro SEC ocorre um comportamento contrário, de minimização na mesma região.

O maior valor de TE (99,04%) foi obtido para a membrana M4C (1% (m/m) de CA), representando um aumento de 27,89% de eficiência térmica do processo em relação a membrana sem aditivos (M0) e de 46,51% em relação a membrana comercial de PVDF (67,60%). O menor valor de SEC de 662,7 kWh.m⁻³ foi obtido também para esta membrana, representando uma diminuição de 21,70% em relação a membrana M0 e de 31,68% em relação ao consumido no processo pela membrana comercial de PVDF (970,0 kWh.m⁻³).

O maior valor de GOR, parâmetro que indica a razão entre a energia que foi consumida para a produção da água destilada e a energia que foi fornecida no processo, foi de 0,2619 para a membrana M3C (0,75% (m/m) de CA), representando um aumento de 12,74% em relação a membrana M0 e 16,92% em relação ao obtido para a membrana comercial de PVDF (0,2240). Destaca-se a membrana M4C apresentou valor muito próximo ao maior observado.

Assim, obteve-se uma melhora de desempenho energético com a inserção de CA nas membranas, destacando-se a membrana M4C que apresentou uma excelente eficiência térmica, um valor baixo de SEC e um aumento no parâmetro GOR em comparação a membrana M0 e a membrana comercial de PVDF

4.3 MEMBRANAS DE PVDF CONTENDO GRAFENO

Assim como para o CA, as membranas contendo G foram produzidas em seis concentrações diferentes conforme a Tabela 6: 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 e 3,00 %, denominadas, respectivamente, M0; M1G; M2G; M3G; M4G e M5G.

4.3.1 Caracterização do grafeno

O grafeno utilizado possui tamanho de partícula na faixa de 0 a 1000 nm determinado por distribuição de tamanho de partículas (APÊNDICE B - Distribuição de tamanho de partícula (DTP) do (a) Carvão Ativado e (b) Grafeno). Nessa análise foram observados dois picos lado a lado, o que pode ter ocorrido já que o grafeno utilizado possui, segundo o fabricante, formato de lâminas ou *flakes* (flocos), tendo dimensão de espessura e tamanho da folha diferentes (Amazonas Grafeno LTDA, 2020). Na análise de DRX (APÊNDICE C – Espectro de Difração

de Raio-X (DRX) para o (a) Carvão Ativado e o (b) Grafeno) foram obtidos picos estreitos indicando que esse é um material cristalino (GIRI *et al.*,2012).

Análises de MEV e EDS fornecidas pelo fabricante Amazonas Grafeno LTDA realizadas no CTNANO da UFMG (ANEXO A – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafeno (G), ANEXO B – Outras imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafeno (G), ANEXO C – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mapa de elementos obtido por Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDS) para o Grafeno e ANEXO D – Espectro de MEV-EDS para o Grafeno) mostraram que o grafeno possui partículas com diferentes morfologias e tamanhos, e que a amostra tem características de materiais grafiticos, mas que também possui outros elementos além de carbono em sua composição (Alumínio, Ferro, Potássio, Magnésio, Oxigênio, Silício e Titânio).

4.3.2 Morfologia e permeabilidade das membranas contendo grafeno

Na Tabela 15 estão contidos os resultados obtidos para a espessura (δ), porosidade (ϵ) e ângulo de contato de gotas de água sobre as membranas (θ), tamanho médio de poro d (μm), faixa de distribuição de tamanho de poros (μm) e do fluxo de permeado ($\text{J (kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1})$) avaliado após 4h de experimentos com água a 60 °C como alimentação para as membranas contendo G.

A espessura das membranas contendo G variou de 0,12 a 0,17 mm de forma aleatória, ou seja, não apresentou relação com a quantidade de G na matriz das membranas, conforme pode ser observado na Tabela 15. A diferença de até 0,05 mm na espessura das membranas foi atribuída à técnica manual de espalhamento. Assim como foi observado para as membranas de CA, a espessura se mostrou uniforme ao longo da matriz das membranas de G, o que pode ser verificado pelo baixo erro nos desvios das medidas.

Como foi obtido para as membranas com CA, as porosidades das membranas contendo G também foram elevadas. De forma geral, o comportamento observado foi semelhante ao obtido para as membranas contendo CA. A membrana com 1% (m/m) de G foi a que apresentou maior porosidade, sendo 11,5% superior à porosidade da membrana comercial de PVDF ($74,4 \pm 0,6$ %).

Conforme foi discutido para as membranas com CA, não foi observada uma relação entre a quantidade de partículas e o ângulo de contato e também a membrana contendo G que apresentou menor ângulo de contato, M4G, foi a que apresentou maior porosidade. A membrana que apresentou maior hidrofobicidade foi a M1G (0,25 % (m/m) de G), com um aumento de

15,73% em relação a membrana M0 sem G e 26,39% em relação a membrana comercial que apresentou ângulo de contato igual a $92,71 \pm 0,67$.

Nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30 são apresentadas imagens de MEV obtidas para as membranas contendo G com aumentos de 500, 3500 e 10000 vezes. Observa-se que as membranas possuem poros que não tem uniformidade de tamanhos e formas e que esses poros estão nas várias camadas do material polimérico. Assim como ocorreu para as membranas com maior concentração de CA, observa-se nas imagens com aumento de 10000 vezes na Figura 30 referentes as membranas M4G e M5G estruturas granulares maiores e um maior adensamento da superfície das membranas com maior quantidade de G na composição, adensamento esse que pode ser o responsável pela diminuição de fluxo de permeado observada. Destaca-se que, embora a superfície tenha se mostrado mais densa nas imagens, não foram observadas diferenças significativas nos valores de porosidade determinados para as membranas, indicando que há poros ao longo da seção transversal das membranas. O tamanho médio de poros e a faixa de distribuição de tamanho de poros das membranas contendo G foram determinados por meio do processamento das imagens com aumento de 10000 vezes e os valores encontrados estão na Tabela 15.

Na Figura 30 (f), referente a membrana M5G com aumento de 500 vezes observa-se uma superfície diferente. Esta análise foi realizada com uma parte da membrana que apresentava algumas marcas devido ao armazenamento. Este fato não comprometeu a análise dos poros pois os aumentos de 3500 e 10000 vezes foi realizado em uma região lisa da membrana.

Assim como foi discutido para as membranas contendo CA, o elevado desvio do valor de tamanho de poro médio deve-se à faixa de distribuição de tamanho de poros e, também, a maioria dos poros em todas as membranas se encontra na faixa que vai do valor mínimo de poro até $10 \mu\text{m}$. Destaca-se o resultado obtido para a membrana M4G que apresentou menor tamanho de poro, menor faixa de distribuição de tamanho de poros e também menor ângulo de contato e maior porosidade.

Na Figura 31 observa-se ao espectro EDS obtido para a membrana M1G, onde observa-se que a composição dessa membrana segue o que foi observado para as membranas contendo CA. Ou seja, observa-se a presença de carbono e flúor em proporções em massa próximas, sendo mais da metade correspondente ao carbono. Os espectros EDS das demais membranas contendo G estão apresentadas no APÊNDICE E - Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contendo Grafeno.

Tabela 15 – Valores de espessura, porosidade, ângulo de contato, tamanho médio de poros, faixa de distribuição de tamanho de poros e fluxo de permeado obtidos para as membranas contendo G.

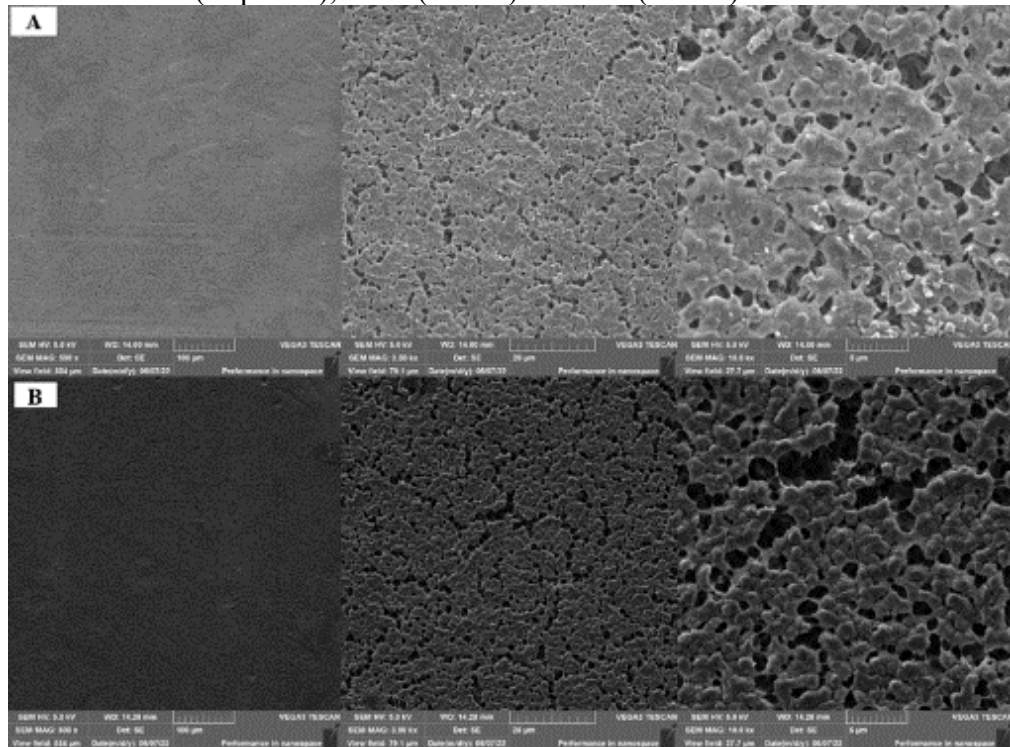
Membrana	δ (mm)	ε (%)	θ (°)	d (μm)	Faixa de distribuição de tamanho de poros (μm)	J ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
M0	0,14±0,01	78,3±1,8	101,25±0,01	8,418±7,196	1,790 – 30,142	18,00
M1G	0,16±0,00	77,2±1,4	117,18±1,50	8,466±7,553	1,655 – 34,781	27,20
M2G	0,12±0,01	78,7±3,6	107,00±1,56	9,216±7,373	1,518 – 29,149	19,58
M3G	0,16±0,01	78,6±1,0	95,69±3,01	8,727±8,535	1,768 – 34,167	26,27
M4G	0,17±0,01	83,0±2,6	81,95±1,36	6,655±4,307	1,307 – 21,132	18,81
M5G	0,15±0,01	78,5±1,1	101,18±1,66	11,273±6,129	1,556 – 25,568	6,48

Fonte: O autor (2022).

Imagens 2D e 3D com tamanho de 30 μm foram obtidas por AFM para as membranas M0, M1G (menor concentração de G) e M5G (maior concentração de G) (Figura 32). Nessa análise não foram observadas diferenças na rugosidade das membranas, mas é possível verificar um aumento das estruturas granulares e um adensamento da superfície na membrana M5G com maior quantidade de G, corroborando com a análise feita da imagem de MEV com aumento de 10000 vezes dessa membrana (Figura 30).

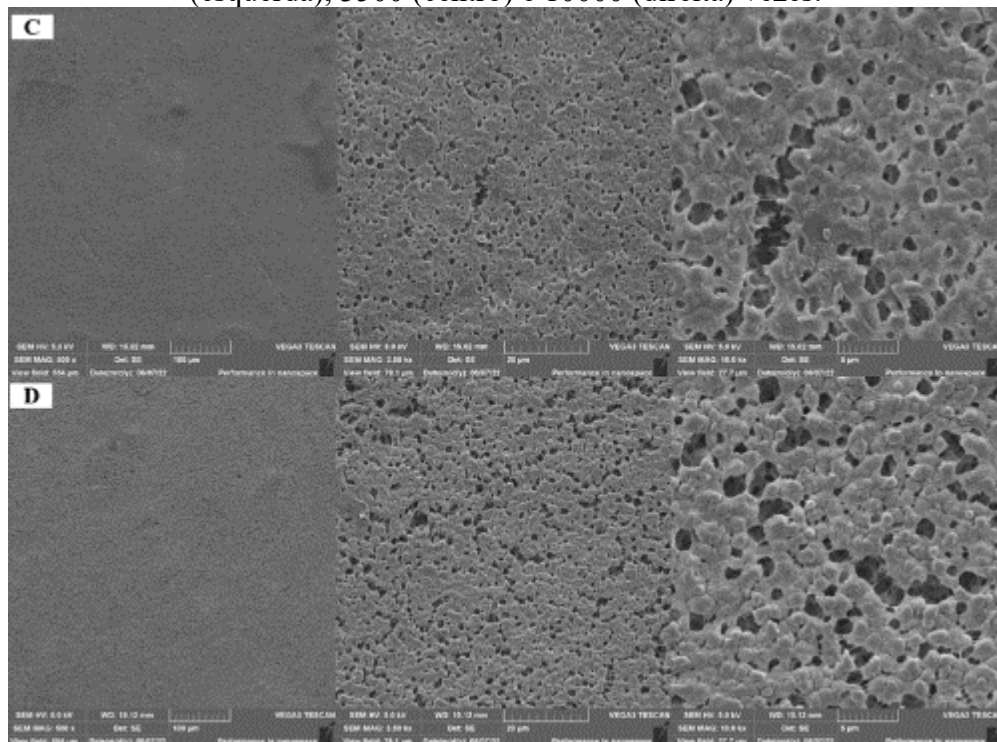
Na Figura 33 são apresentados os espectros de FTIR-ATR para as membranas contendo G. Assim como foi discutido para a membrana M0 em comparação com a membrana comercial de PVDF e também para as membranas contendo CA, é possível observar os principais picos característicos de membranas de PVDF e, também nesse caso, mudanças com a inserção do G não foram observadas.

Figura 28 – Imagens de MEV das membranas M0 (a) e M1G (b) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.



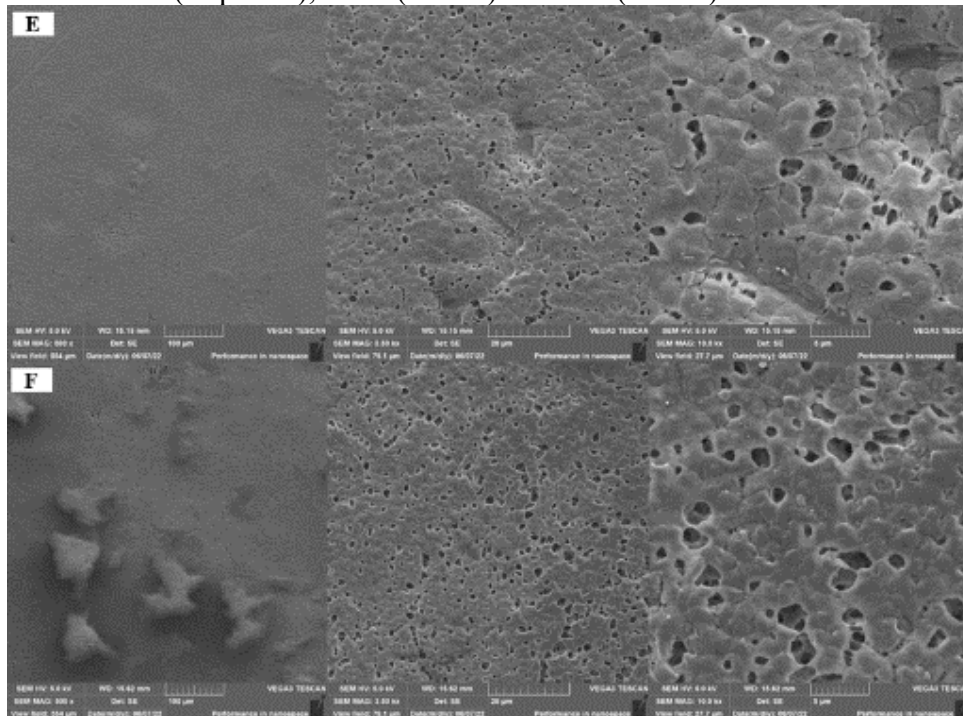
Fonte: O autor (2022).

Figura 29 – Imagens de MEV das membranas M2G (c) e M3G (d) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.



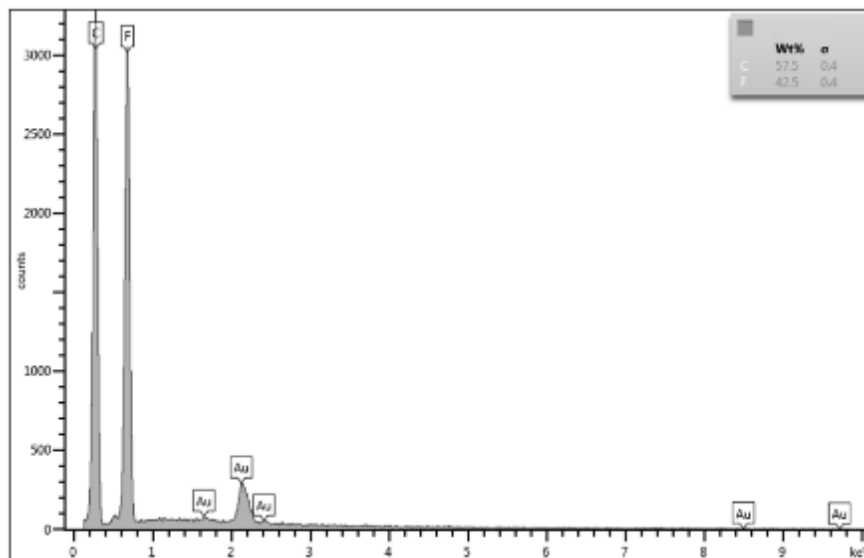
Fonte: O autor (2022).

Figura 30 – Imagens de MEV das membranas M4G (e) e M5G (f) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.



Fonte: O autor (2022).

Figura 31 – Espectro EDS da membrana M1G.

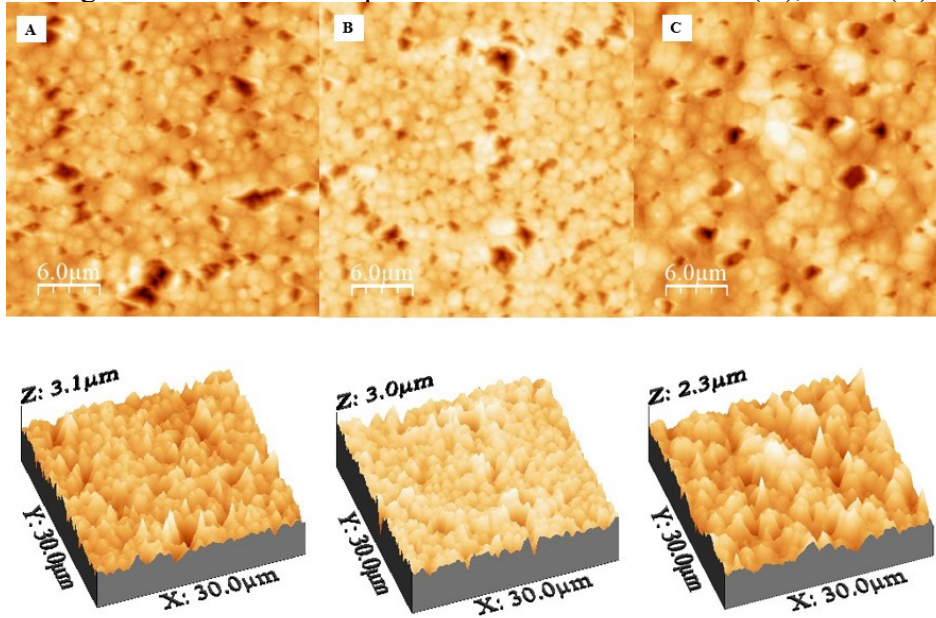


Fonte: O autor (2022).

Para verificar se ocorrem variações no fluxo de permeado em decorrência da estabilização do sistema, foi realizado um experimento com água a 60 °C na alimentação com a membrana M2G que possui concentração intermediária de G dentre as concentrações de G

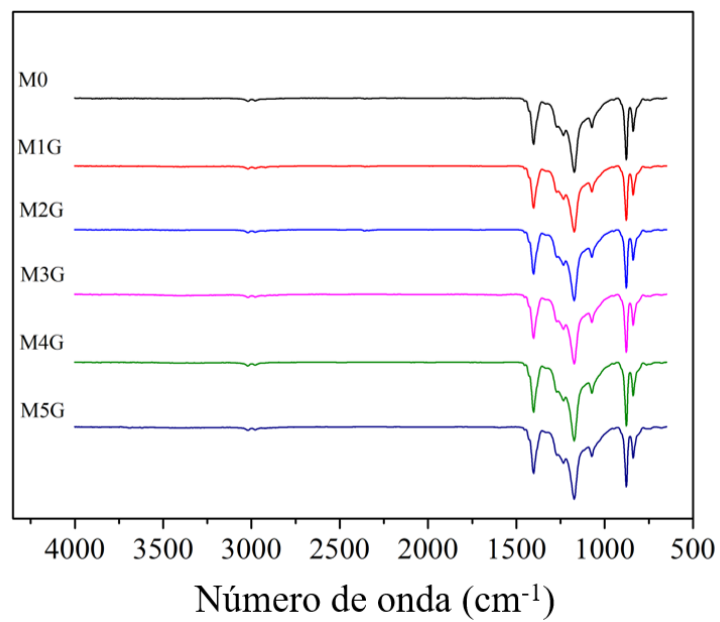
estudadas. O fluxo de permeado foi medido a cada 30 min até 4 h e o comportamento do fluxo normalizado pelo fluxo inicial (J/J_0) com o tempo foi comparado ao obtido para a membrana M0 (Figura 34).

Figura 32 – Imagens 2D e 3D obtidas por AFM das membranas M0 (A), M1G (B) e M5G (C)



Fonte: Imagens geradas pelo autor (2022) no software WSxM de Horcas *et al.* (2007).

Figura 33 – Espectro de FTIR-ATR para as membranas contendo G.

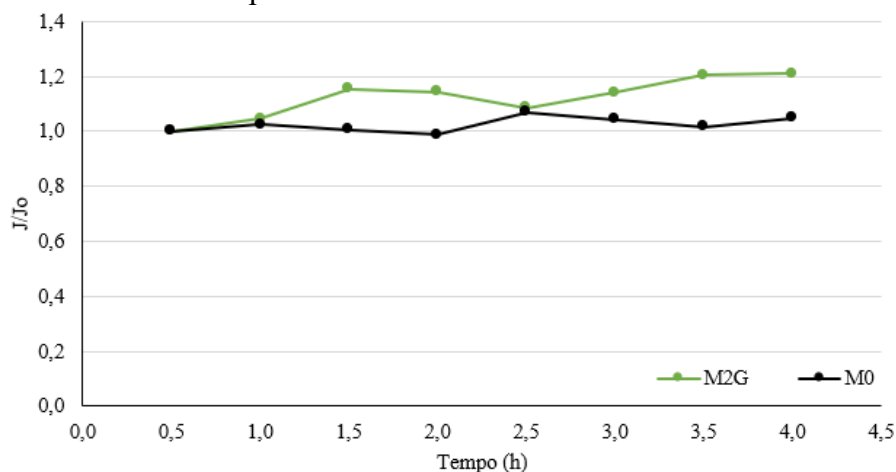


Fonte: O autor (2022).

A membrana contendo G apresentou mais variações no fluxo de permeado que a membrana M0, chegando a apresentar variações positivas de até 20% do valor do fluxo inicial. Destaca-se que não ocorreram quedas nos valores deste parâmetro e que, portanto, não ocorreu nenhuma modificação prejudicial à membrana ou perda de eficiência na operação. Pode-se também dizer que o comportamento do fluxo normalizado de permeado da membrana contendo G é superior ao da membrana M0, mas apresentando uma tendência similar.

O efeito da concentração de G na permeabilidade foi avaliado a partir do fluxo de permeado com as diferentes membranas e os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 15. Assim, como para as membranas contendo CA, o maior fluxo foi obtido para a concentração de 0,25% (m/m) de G. A membrana M1G apresentou um fluxo 51,11% superior ao da membrana sem aditivo M0 (Figura 35) e 15,45% superior ao encontrado para a membrana comercial de PVDF ($23,56 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), evidenciando que o G é capaz de proporcionar um aumento de fluxo de permeado. A membrana M5G confeccionada com 3% (m/m) de G também mostra que ocorre uma diminuição no fluxo com a concentração após certa quantidade de G na matriz polimérica. O fluxo obtido para essa membrana foi 64% menor em relação ao obtido para a membrana sem aditivos M0 e 76,18% menor ao obtido para a membrana M1G.

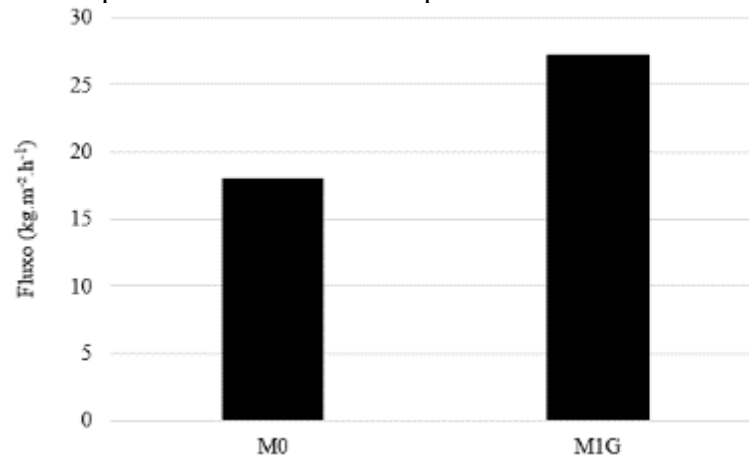
Figura 34 – Comportamento do fluxo de permeado normalizado ao longo de 4 h de operação para as membranas M0 e M2G.



Fonte: O autor (2022).

É importante destacar que, além de não terem sido verificadas diferenças relevantes nas caracterizações das membranas contendo CA e G, os maiores fluxos de permeado obtidos para as membranas confeccionadas com os dois materiais também são próximos, sendo que o obtido para a membrana M1G é 3,00% inferior ao da M1C.

Figura 35 – Comparativo entre o fluxo de permeado da membrana M0 e M1G.



Fonte: O autor (2022).

Assim como foi discutido para as membranas contendo CA, uma comparação com os resultados encontrados na literatura é complexa pois há muitas diferenças nas metodologias utilizadas. Por exemplo, Bhadra *et al* (2016) modificaram a superfície de membranas de PTFE aplicando um filme de MMM composto por PVDF e óxido de grafeno (OG) para dessalinização de uma solução de NaCl a 35 g/L e 80°C na configuração DMCD obtendo fluxo de permeado de 97 kg.m⁻².h⁻¹. Grasso *et al* (2020) produziram membranas de PVDF funcionalizado com estireno e grafeno (PVDF-f-G) e obtiveram um fluxo de 3 kg.m⁻².h⁻¹ em experimentos de dessalinização com alimentação a 70°C e 0,05 mol/L de NaCl e configuração DMCD.

4.3.3 Análise energética térmica

Os parâmetros energéticos TE, SEC e GOR foram determinados para as membranas contendo G aplicadas na DMCD com água a 60°C como alimentação e estão disponíveis na Tabela 16.

Comparando-se os fluxos de permeado (Tabela 15) com os parâmetros energéticos percebe-se que, com exceção dos valores obtidos para a membrana M2G, as tendências observadas são análogas as observadas para as membranas contendo CA. Ou seja, a TE e o GOR apresentaram uma proporcionalidade linear com o fluxo de permeado e o SEC apresentou uma proporcionalidade inversa com esse parâmetro. Os resultados de desempenho energético

obtidos para a membrana M2G diferem dos outros devido ao baixo fluxo de permeado obtido com esta membrana

Tabela 16 – Desempenho energético das membranas contendo G em testes com água na alimentação.

Membrana	TE (%)	SEC (kWh.m ⁻³)	GOR
M0	77,44	846,4	0,2323
M1G	78,05	840,1	0,3252
M2G	28,11	2334,2	0,1454
M3G	75,41	869,9	0,2951
M4G	40,42	1619,8	0,1972
M5G	7,96	8228,6	0,0498

Fonte: O autor (2022).

O maior valor de TE (78,05%) foi obtido para a membrana M1G (0,25% (m/m) de G), o que representa um aumento de 15,46% em relação a TE de 67,60% obtida para a membrana comercial de PVDF. O menor valor de SEC de 840,1 kWh.m⁻³ também foi obtido para a membrana M1G (0,25% (m/m) de G), representando uma diminuição de 0,75% em relação ao observado para a membrana M0 e de 15,46% em relação ao consumido no experimento realizado com a membrana comercial de PVDF (970,0 kWh.m⁻³).

As melhoras observadas nos valores de TE e SEC para a membrana M1G em relação a membrana M0 e a membrana comercial de PVDF são consideravelmente inferiores aos obtidos para a membrana contendo CA que apresentou os melhores resultados referentes a esses parâmetros (M4C).

O maior valor de GOR (0,3252) também foi obtido para a membrana M1G, representando um aumento de 39,99% em relação ao obtido para a membrana M0 e 45,18% em relação ao obtido para a membrana comercial de PVDF (0,2240). Dessa forma, destaca-se o desempenho energético da membrana M1G por apresentar a maior TE e maior GOR e a menor SEC.

4.4 TESTES EM DMCD COM ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS SINTÉTICAS

As membranas de CA e G foram utilizadas na DMCD com efluentes têxteis simulados compostos de duas soluções: solução de corante reativo com concentração de 30 mg.L⁻¹ (CR)

e solução de corante reativo a 30 mg.L^{-1} e surfactante aniônico a 30 mg.L^{-1} (CRS). O ângulo de contato das membranas intactas foi medido com água e as soluções de CR e CRS, mas não foi observada tendência de variação da hidrofobicidade com o tipo de solução.

4.4.1 Aplicação em membranas contendo Carvão Ativado

As membranas com diferentes concentrações de CA na composição foram aplicadas na DMCD e comparadas considerando a permeabilidade, rejeição e parâmetros energéticos.

4.4.1.1 Permeabilidade

Os fluxos de permeado obtidos nos testes com água e com as soluções de CR e CRS são comparados na Tabela 17.

Tabela 17 – Fluxos de permeado obtidos para diferentes quantidades de CA na matriz polimérica com água, corante reativo e corante reativo com surfactante aniônico na alimentação.

Membrana	J, água ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	J, CR ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	J, CRS ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
M0	18,00	18,85	16,59
M1C	28,04	28,25	20,53
M2C	25,00	22,97	19,04
M3C	26,16	27,64	19,19
M4C	22,99	21,57	17,90
M5C	16,34	12,96	10,45

Fonte: O autor (2022).

Referente aos ensaios realizados com a solução de CR observa-se a presença de corante na alimentação parece não mudar significativamente o desempenho e o padrão da permeabilidade das membranas. Apesar de seguir o mesmo comportamento, com a membrana M5C (3,00 % (m/m) de CA) observou-se maior declínio no fluxo de permeado, de 20,69%, em relação ao ensaio realizado com água. A membrana M5C é a membrana com a maior quantidade de partículas incorporadas e apresentou o menor valor de fluxo quando testada em água e também com solução de corante. Com isso, acredita-se que a presença de corante na alimentação maximizou o efeito da alta quantidade de partículas de CA presentes em sua matriz.

Nos testes realizados com solução de CR, a membrana que apresentou melhor desempenho de permeabilidade foi a M1C (0,25 % (m/m) de CA), a mesma que em testes realizados com água. A permeabilidade desta membrana nos testes com solução de corante foi 49,87% superior à da membrana M0 produzida sem adição de CA e 11,35% superior em relação ao fluxo de 25,37 kg.m⁻².h⁻¹, obtido para a membrana comercial de PVDF.

Por outro lado, pode-se perceber que o fluxo de permeado é bastante influenciado pela presença do tensoativo na alimentação, apresentado valores menores em relação à água e a solução CR. Ainda assim, o maior fluxo de permeado obtido com a alimentação de CRS, bem como para a água e CR, foi da membrana M1C (0,25% (m/m) de CA), sendo 23,75% superior ao obtido para a membrana M0 sem aditivos, porém inferior ao fluxo obtido para a membrana comercial de PVDF (23,92 kg.m⁻².h⁻¹).

4.4.1.2 Rejeição de corante

A rejeição de corante foi avaliada após as 4 h de operação e os valores obtidos para cada membrana estão na Tabela 18. Todas apresentaram excelentes valores de rejeição de corante, sendo essa rejeição sempre superior a rejeição de 96,9% obtida quando testada a membrana comercial de PVDF. No caso dos testes com CR, observa-se que as membranas que contêm CA apresentaram rejeição superior a membrana M0 produzida sem CA. As variações observadas nos demais casos é pequena e está relacionada a erros experimentais.

Tabela 18 – Rejeição de corante obtida para membranas contendo diferentes quantidades de CA na matriz polimérica.

Membrana	Rejeição, CR (%)	Rejeição, CRS (%)
M0	98,9	100
M1C	99,2	100
M2C	100	100
M3C	100	99,6
M4C	99,7	100
M5C	99,1	100

Fonte: O autor (2022).

Os testes de adsorção estática realizados com solução de CR resultaram em valores de rejeição de corante baixos (Tabela 19), ou seja, revelaram que o mecanismo principal de rejeição de corante é a destilação por membranas

Tabela 19 – Rejeição de corante obtida em testes de adsorção estática realizados com as membranas contendo CA.

Membrana	Rejeição (%)
M0	1,69
M1C	1,38
M2C	1,12
M3C	0,61
M4C	1,60
M5C	1,51

Fonte: O autor (2022).

4.4.1.3 Análise energética térmica

A influência da composição da alimentação no desempenho energético do processo pode ser avaliada comparando os parâmetros TE, SEC e GOR obtidos nos testes com água, nos testes com solução de corante e nos testes com solução de corante e surfactante conforme a Tabela 20.

Tabela 20 – Desempenho energético das membranas contendo CA em testes com água, corante reativo e corante reativo e surfactante na alimentação.

Parâmetro	Solução	Membrana					
		M0	M1C	M2C	M3C	M4C	M5C
TE (%)	Água	77,44	34,49	43,00	75,07	99,04	15,61
	CR	54,10	48,65	65,82	79,31	92,84	5,31
	CRS	15,88	88,35	54,65	82,67	38,50	29,97
SEC (kWh.m⁻³)	Água	846,4	1901,6	1523,5	873,5	662,7	4195,6
	CR	1212,3	1348,2	994,9	826,8	706,3	12342,9
	CRS	4132,4	742,1	1200,2	793,9	1702,2	2186,8
GOR	Água	0,2323	0,1617	0,2462	0,2619	0,2606	0,1065
	CR	0,2117	0,2786	0,2932	0,2926	0,2785	0,0451
	CRS	0,1122	0,1779	0,2139	0,1298	0,1777	0,1249

Fonte: O autor (2022).

Assim como foi observado com água como alimentação, nos testes realizados com a solução de corante, a membrana M4C (1,00 % (m/m) de CA) apresentou a maior eficiência térmica (TE) e o menor consumo específico de energia térmica (SEC). Porém, a membrana M2C (0,50 % (m/m) de CA) foi a que apresentou maior GOR.

Nos testes com solução de corante, a TE obtida para a membrana M4C foi 71,61% superior à da membrana M0 e 112,64% superior a TE para a membrana comercial de PVDF (43,66%). A SEC para a membrana M4C é 41,74% inferior à da membrana M0 e 52,95% inferior ao da membrana comercial de PVDF (1501,3 kWh.m⁻³). O GOR da membrana M2C foi 38,50% superior ao da membrana M0 e 29,73% superior ao da membrana comercial de PVDF (0,2260).

Comparando os parâmetros obtidos para os testes conduzidos com água e com solução de corante não é possível ter clareza sobre tendências em relação a eficiência térmica do processo, pois para algumas membranas ocorreu uma mudança positiva e para outras negativa quando avaliado o mesmo parâmetro. Com exceção dos resultados para a membrana M5C (3,00 % (m/m) de CA), que assim como foi observado para o fluxo de permeado, a presença das partículas de corante acentua o efeito negativo da elevada quantidade de partículas na matriz da membrana. Neste caso, foi observada uma queda de 65,98% na TE, um aumento de 194,19% na SEC e uma diminuição de 57,65% no parâmetro GOR em relação aos testes com água.

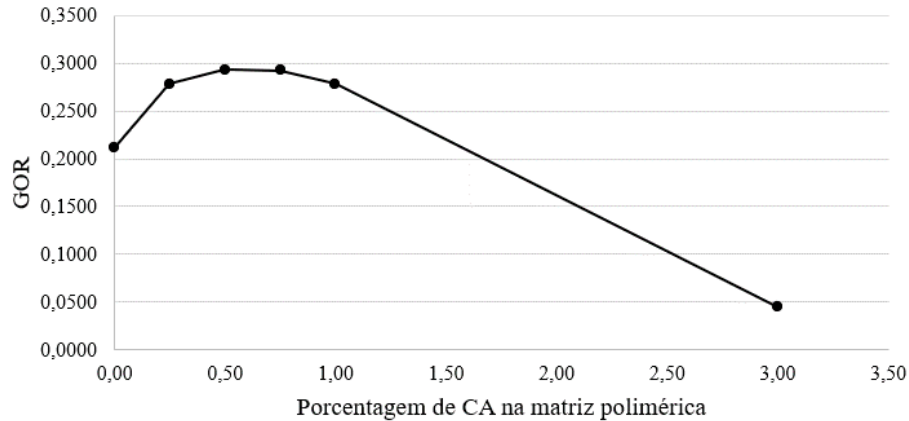
No entanto, quando se analisa apenas os resultados dos parâmetros térmicos nos testes com CR, pode-se concluir que a presença de CA na matriz das membranas é benéfica termicamente para o processo também para soluções com corantes e que, no caso do GOR conforme pode ser observado na Figura 36, há uma tendência de maximização com pequenas quantidades de CA na matriz polimérica.

Para uma mesma membrana, comparando os parâmetros dos testes realizados com a alimentação composta de CRS com os realizados com água e/ou CR só é possível encontrar uma relação de influência do surfactante no caso do parâmetro GOR que, salvo algumas exceções, diminuiu com a presença do surfactante na solução de alimentação.

Analisando os resultados obtidos para diferentes quantidades de CA nas membranas nos testes com CRS, a maior TE de 88,35% foi obtida para membrana M1C (0,25% (m/m) de CA) que é 456,36% superior a obtida para a membrana M0 e 28,90% superior a obtida para a membrana comercial de PVDF (68,54%). A menor SEC, 742,1 kWh.m⁻³, também foi obtida para a membrana M1C e é 82,04% inferior em relação a requerida pela membrana M0 e 22,33% inferior a necessária pela membrana comercial de PVDF (955,4 kWh.m⁻³). O maior valor de

GOR foi de 0,2139, obtido para a membrana M2C (0,50% (m/m) de CA) e é 90,64% superior ao da membrana M0, porém inferior ao obtido para a membrana comercial de PVDF (0,2391).

Figura 36 – Variação do parâmetro energético GOR nos testes realizados com solução de CR em relação a quantidade de CA na matriz polimérica.



Fonte: O autor (2022).

4.4.1.4 Reutilização das membranas de CA

Para demonstrar a capacidade de reutilização das membranas de CA, a membrana M4C foi selecionada para ser testada por dois ciclos para o tratamento da solução de CR, entre esses dois ciclos foi realizada a limpeza química da membrana conforme descrito no item 3.2.3.14. A rejeição de corante após o segundo ciclo foi de 100% indicando que as membranas de CA podem ser reutilizadas por mais de um ciclo sem prejuízo na qualidade do permeado, também não foi observada diminuição no fluxo de permeado entre o primeiro e o segundo ciclo.

4.4.2 Aplicação em membranas contendo Grafeno

As membranas com diferentes concentrações de G também foram testadas na DMCD com as soluções de CR e CRS a 60°C na alimentação.

4.4.2.1 Permeabilidade

Os valores de fluxo de permeado obtidos para os testes com água e as soluções de CR e CRS estão disponíveis na Tabela 21.

O comportamento do fluxo de permeado com a quantidade de partículas na matriz da membrana é similar nos testes com água e com solução de corante, com exceção dos resultados

obtidos para a membrana M5G (3,00% (m/m) de G). A queda no fluxo de permeado entre o resultado obtido para a membrana M4G (1,00% (m/m) de G) e a membrana M5G é maior para o teste com água do que para o com corante reativo. Porém, não se atribui este comportamento às interações entre a alimentação e a membrana, mas sim a, possivelmente, erros experimentais.

Tabela 21 – Fluxos de permeado obtidos para diferentes quantidades de G na matriz polimérica com água e soluções de CR e CRS na alimentação.

Membrana	J, água (kg.m⁻².h⁻¹)	J, CR (kg.m⁻².h⁻¹)	J, CRS (kg.m⁻².h⁻¹)
M0	18,00	18,85	16,59
M1G	27,20	28,79	19,90
M2G	19,58	18,20	12,51
M3G	26,27	27,97	21,66
M4G	18,81	18,96	18,10
M5G	6,48	11,23	10,98

Fonte: O autor (2022).

A maior permeabilidade com solução de corante foi obtida para a membrana M1G (0,25% (m/m) de G) e é 52,73% superior a obtida para a membrana M0 e 13,48% superior ao obtido para a membrana comercial de PVDF (25,37 kg.m⁻².h⁻¹).

Assim como foi observado para as membranas de CA, também ocorreu uma diminuição do fluxo de permeado quando as membranas de G foram testadas com solução de CRS. O maior fluxo nos testes com a solução de CRS foi obtido para a membrana M3G (0,75% (m/m) de G) sendo esse 30,56% superior ao obtido para a membrana M0, porém é inferior ao obtido para a membrana comercial de PVDF.

4.4.2.2 Rejeição de corante

Os resultados de rejeição de corante obtidos para as membranas contendo G nos testes com as soluções de CR e CRS estão resumidos na Tabela 22.

Foram obtidos elevados resultados de rejeição de corante e, com exceção do resultado obtido no teste com CR para a membrana M5G, que apresenta elevada quantidade de G na matriz polimérica, todos os valores são superiores aos 96,9% obtidos para a membrana comercial de PVDF. Assim como foi observado para as membranas de CA (Tabela 18), ocorre um aumento de rejeição nos testes com CRS em relação aos testes com CR.

Tabela 22 – Rejeição de corante obtida para membranas contendo diferentes quantidades de G na matriz polimérica.

Membrana	Rejeição, CR (%)	Rejeição, CRS (%)
M0	98,9	100
M1G	99,2	100
M2G	99,5	99,8
M3G	98,8	100
M4G	99,0	100
M5G	95,3	99,7

Fonte: O autor (2022).

Todos os resultados obtidos podem ser considerados elevados e validam a aplicação das membranas produzidas nesse estudo na aplicação de remoção de corante de água. Além disso, para as membranas contendo G o mecanismo predominante de rejeição de corante também pode ser considerado como o de destilação por membranas pois os resultados de rejeição de corante obtidos nos testes de adsorção estática são baixos (Tabela 23).

Tabela 23 – Rejeição de corante obtida nos testes de adsorção estática realizados com as membranas contendo G.

Membrana	Rejeição (%)
M0	1,69
M1C	0,61
M2C	0,48
M3C	1,43
M4C	0,95
M5C	0,74

Fonte: O autor (2022).

4.4.2.3 Análise energética térmica

Os parâmetros TE, SEC e GOR obtidos para os testes com água e com as soluções CR e CRS estão disponíveis na Tabela 24.

Comparando os resultados obtidos para uma mesma membrana nos testes com água com os testes com solução de CR pode-se perceber, de forma geral, uma diminuição da TE, um aumento da SEC e uma diminuição do parâmetro GOR. Dessa forma, pode-se concluir que a

presença das moléculas de corante prejudica o desempenho térmico das membranas contendo G em suas matrizes.

A membrana com a maior valor de TE nos testes com CR foi a membrana M1G (0,25% (m/m) de G), 14,36% superior a obtida para a membrana M0 e 41,71% superior a membrana comercial de PVDF (43,66%). A membrana M1G também apresentou a menor SEC sendo essa 12,70% inferior a SEC requerida pela membrana M0 e 29,51% inferior ao requerido pela membrana comercial de PVDF (1501,3 kWh.m⁻³). A membrana M3G (0,75% (m/m) de G) apresentou o maior valor de GOR sendo esse 46,95% superior ao obtido para a membrana M0 e 37,65% superior ao obtido para a membrana comercial de PVDF (0,2260).

Comparando os resultados obtidos nas análises energéticas térmicas das membranas contendo CA e G nos testes com solução de CR, o melhor valor de TE foi de 92,84% obtida dentre as membranas contendo CA - 50,06% superior ao maior valor obtido dentre as membranas de G (61,87%). A menor SEC de 706,3 kWh.m⁻³ obtida dentre as membranas de CA foi 33,26% inferior a menor SEC de 1058,3 kWh.m⁻³ obtida dentre as membranas contendo G. Porém a maior GOR de 0,3111 obtida dentre as membranas de G é 6,11% superior a maior GOR de 0,2932 obtida dentre as membranas contendo CA.

Tabela 24 – Desempenho energético das membranas contendo G em testes com água e as soluções CR e CRS na alimentação.

Parâmetro	Solução	Membrana					
		M0	M1G	M2G	M3G	M4G	M5G
TE (%)	Água	77,44	78,05	28,11	75,41	40,42	7,96
	CR	54,10	61,87	9,22	60,15	7,76	12,08
	CRS	15,88	85,66	21,54	93,31	51,90	31,52
SEC (kWh.m ⁻³)	Água	846,4	840,1	2334,2	869,9	1619,8	8228,6
	CR	1212,3	1058,3	7115,1	1089,4	8436,9	5426,4
	CRS	4132,4	765,6	3044,5	703,4	1262,5	2081,2
GOR	Água	0,2323	0,3252	0,1454	0,2951	0,1972	0,0498
	CR	0,2117	0,2710	0,0739	0,3111	0,0659	0,0736
	CRS	0,1122	0,1576	0,1233	0,2799	0,2163	0,1404

Fonte: O autor (2022).

Nos testes realizados com CRS, assim como foi observado com as membranas de CA, quando se analisa os resultados obtidos para uma mesma membrana não é possível observar se

há uma mudança positiva ou negativa em algum parâmetro devido à presença do tensoativo. No caso do parâmetro GOR foi observado uma diminuição em seu valor até o teste com a membrana M4G (1,00% (m/m) de G).

Nos testes com CRS, o maior valor de TE de 93,31% foi obtido para a membrana M3G (0,75% (m/m) de G) sendo esse 487,59% superior ao obtido para a membrana M0 e 36,14% superior ao obtido para a membrana comercial de PVDF. O menor valor de SEC de 703,4 kWh.m⁻³ também foi obtido para a membrana M3G e é 82,98% inferior aos 4132,4 kWh.m⁻³ requeridos pela membrana M0 e 26,38% inferior aos 955,4 kWh/m³ requeridos pela membrana comercial de PVDF. O maior valor de GOR de 0,2799 também foi obtido para a membrana M3G e é 149,46% superior ao obtido para a membrana M0 e 17,06% superior ao GOR de 0,2391 obtido para a membrana comercial de PVDF.

4.4.2.4 Reutilização das membranas de G

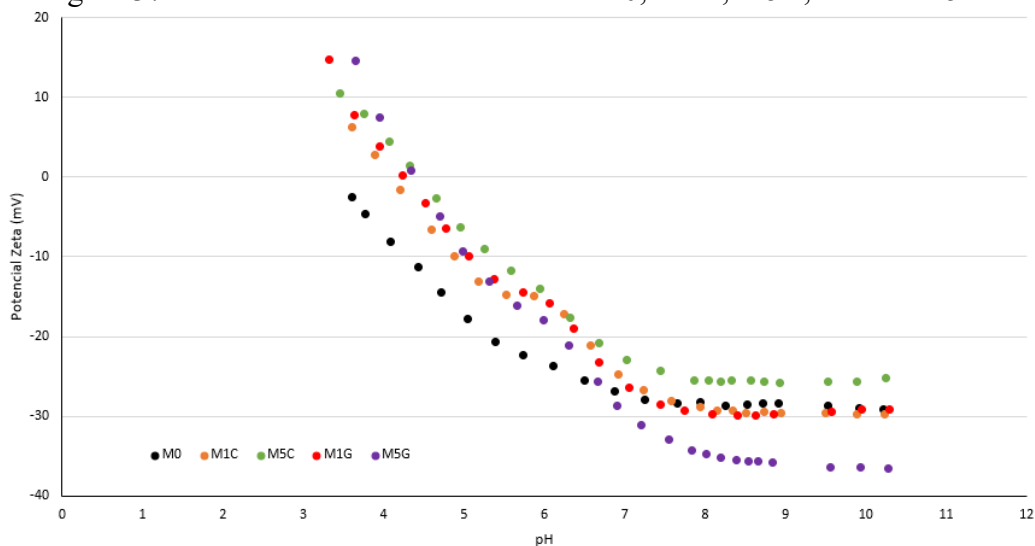
Assim como foi feito para a membrana M4C, a membrana M1G foi selecionada e testada por dois ciclos para o tratamento da solução de CR, entre os quais foi feita a limpeza química da membrana. A rejeição de corante observada após o segundo ciclo foi de 100% indicando que as membranas de G podem ser reutilizadas sem prejuízo na qualidade de permeado, também não foi observada diminuição significativa no fluxo de permeado do primeiro para o segundo ciclo.

4.4.3 Potencial Zeta

Medir o Potencial Zeta das superfícies das membranas e das soluções utilizadas no processo de DM é uma forma de justificar os resultados de rejeição ou fenômeno de incrustação que possa ter ocorrido. Nesse estudo, as soluções utilizadas apresentaram pH na faixa de 6 a 7, e a solução de CR apresentou Potencial Zeta a 25 °C de $-0,85 \pm 0,66$ mV e a solução de CRS apresentou Potencial Zeta a 25 °C de $-4,73 \pm 0,16$ mV, ou seja, ambos negativos. O Potencial Zeta das membranas M0 e das membranas com maior e menor quantidade de CA e G foram medidos entre os pH 3 e 11, os resultados constam na Figura 37. Todas as membranas apresentaram pontos isoelétrico, ou seja, pH em que a carga superficial da membrana é zero, entre 3,5 e 5. Uma elevação do ponto isoelétrico foi observada para as membranas contendo as cargas de CA e G em relação a membrana M0.

Na faixa de pH das soluções utilizadas nesse estudo (6 a 7) todas as membranas apresentaram Potencial Zeta negativo o que justifica os excelentes resultados de rejeição obtidos uma vez que ocorre a repulsão das cargas negativas presentes na superfície das membranas e nas soluções de CR e CRS.

Figura 37 – Potencial Zeta das membranas M0, M1C, M5C, M1G e M5G.



Fonte: O autor (2022).

4.4.4 Caracterização das membranas contaminadas

O ângulo de contato das membranas usadas foi medido com gotas de água, solução de CR e CRS, mas não foi observada tendência de variação da hidrofobicidade com o tipo de solução ou com o uso das membranas. A espessura das membranas foi medida antes e depois do uso para avaliar se ocorreu incrustação de material, porém não foram observadas alterações significativas na espessura. Também não foi observada tendência de variação na porosidade das membranas após a utilização das mesmas.

Análises de MEV-EDS foram realizadas nas membranas M0, M4C e M1G para avaliar alguma mudança em suas morfologias ou se ocorreu a deposição de corante nas membranas com o seu uso. A membrana M4C foi selecionada dentre as membranas contendo CA devido ao melhor desempenho energético, e a M1G dentre as membranas contendo G por ter apresentado os melhores resultados de fluxo e também o melhor desempenho energético. A membrana M0 foi selecionada para fins de comparação por não ter CA ou G. As imagens de MEV com aumento de 10000 vezes das membranas contaminadas foram utilizadas para

determinar o tamanho médio e a faixa de distribuição de tamanho de poros conforme descrito no item 3.2.3.11. Os valores obtidos com o processamento das imagens das membranas contaminadas estão na Tabela 25 junto aos valores para as respectivas membranas intactas.

Tabela 25 – Tamanho médio (d) e faixa de distribuição de tamanho de poros obtidos para as membranas M0, M4C e M1G intactas e contaminadas com CR e CRS

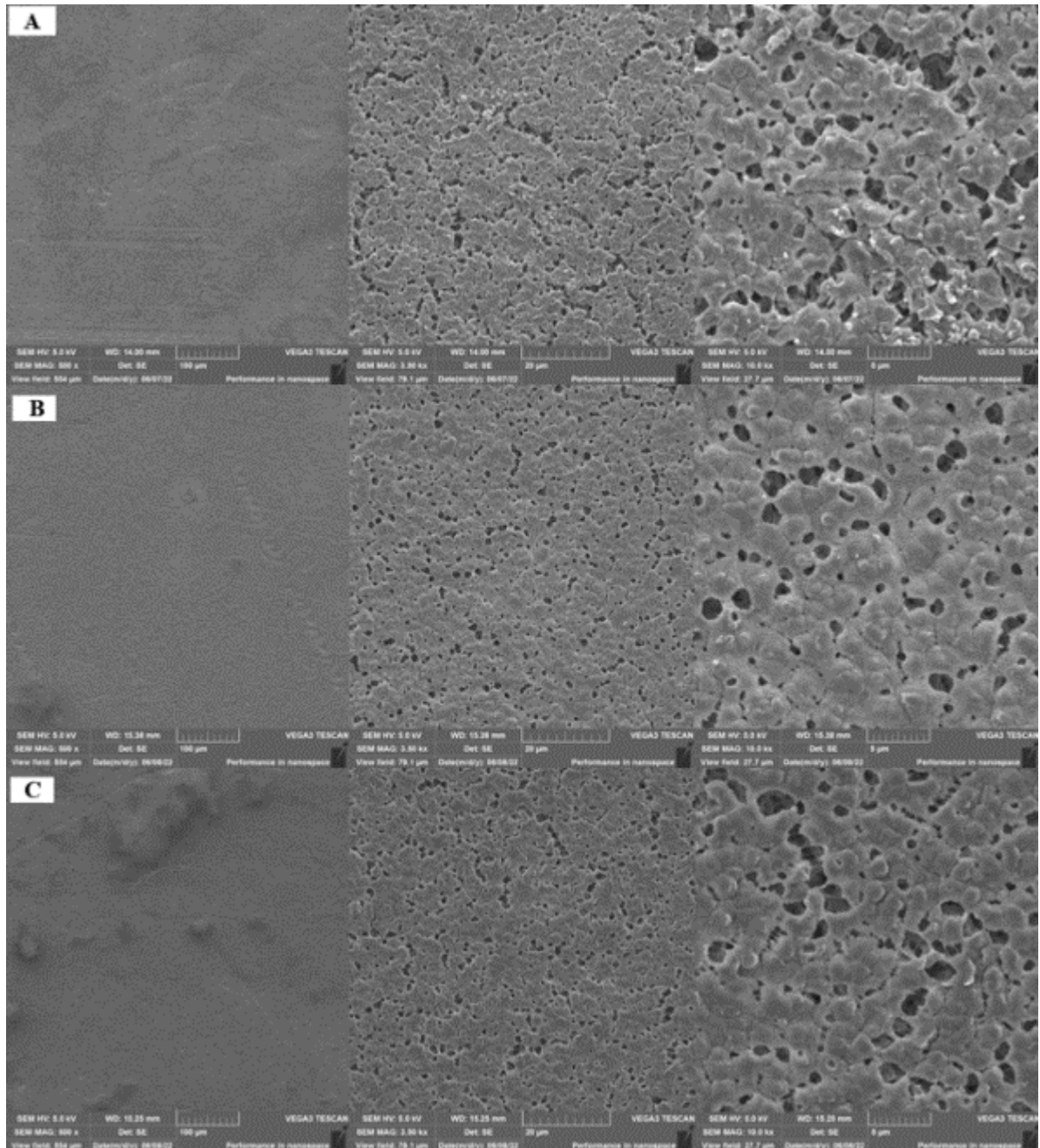
Membrana	d (µm)	Faixa de distribuição de tamanho de poros (µm)
M0	8,418 ± 7,196	1,790 – 30,142
M0-CR	6,420 ± 5,180	0,718 – 19,061
M0-CRS	7,864 ± 6,676	1,519 – 24,925
M4C	7,733 ± 5,512	1,597 – 21,750
M4C-CR	7,024 ± 5,809	1,266 – 25,233
M4C-CRS	7,839 ± 5,951	1,597 – 26,659
M1G	8,466 ± 7,553	1,655 – 34,781
M1G-CR	8,251 ± 7,374	0,858 – 26,030
M1G-CRS	8,169 ± 8,452	0,916 – 36,766

Fonte: O autor (2022).

Analisando os resultados da Tabela 25 e as imagens de MEV das Figura 38, Figura 39 e Figura 40 pode-se dizer que a membrana M0 contaminada com a solução de CR foi a única que apresentou mudança no tamanho de poros, ocorrendo um estreitamento da faixa de distribuição de tamanhos e uma diminuição no tamanho médio de poros.

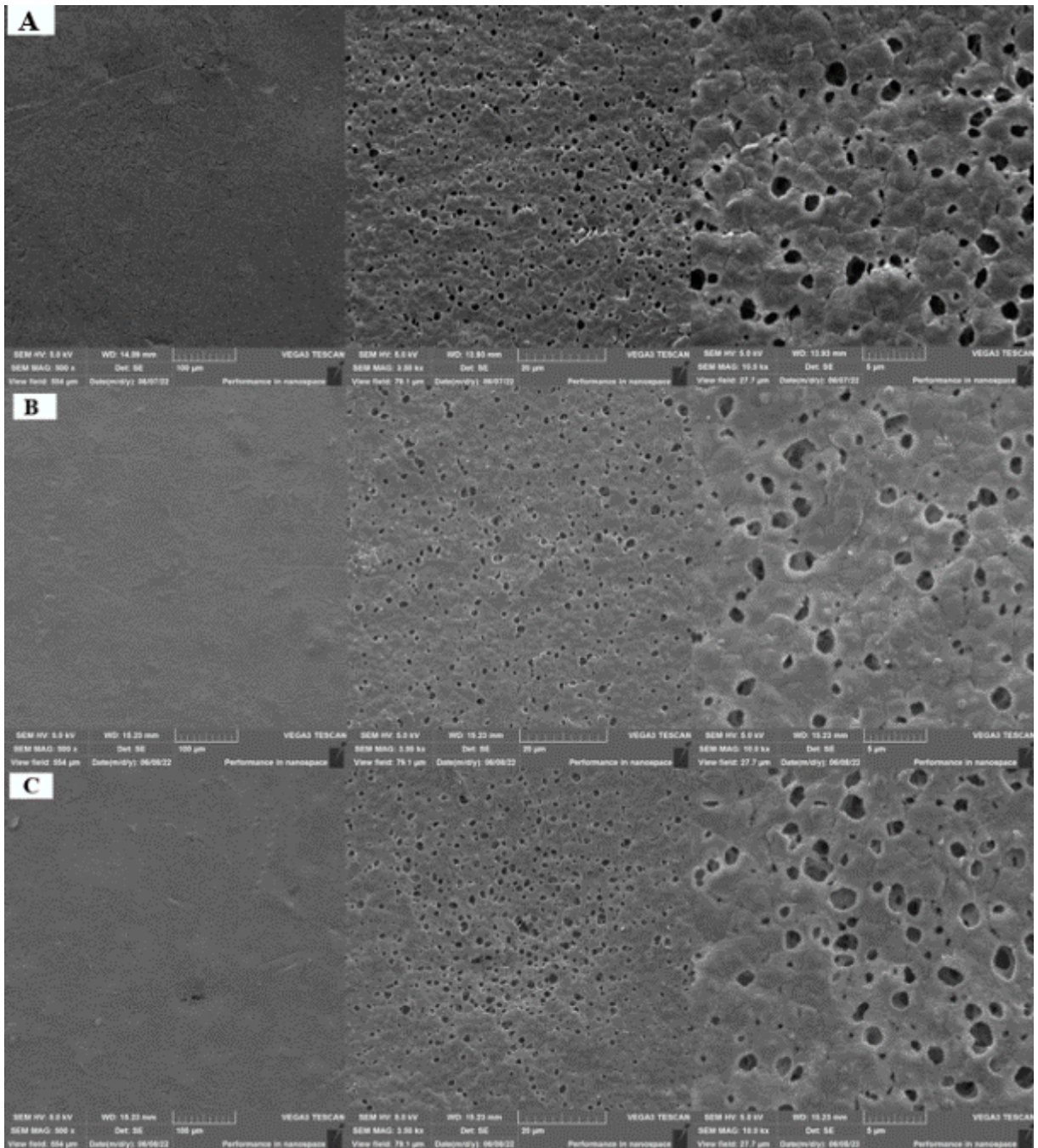
Os espectros de EDS obtidos para as membranas contaminadas são semelhantes aos das membranas intactas e podem ser vistos no APÊNDICE F – Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contaminadas. O espectro de EDS obtido para a membrana M1G contaminada com solução de CR (Figura 41) também é bastante semelhante ao obtido para a membrana intacta (Figura 31), porém o da mesma membrana contaminada referente a um aumento maior (Figura 42) apontou a presença de sódio em pequena quantidade o que indica a presença da contaminação pelo corante preto reativo cuja fórmula química é $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ (Ramlow, 2018).

Figura 38 – Imagens de MEV da membrana M0 intacta (a), contaminada com CR (b) e contaminada com CRS (c) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.



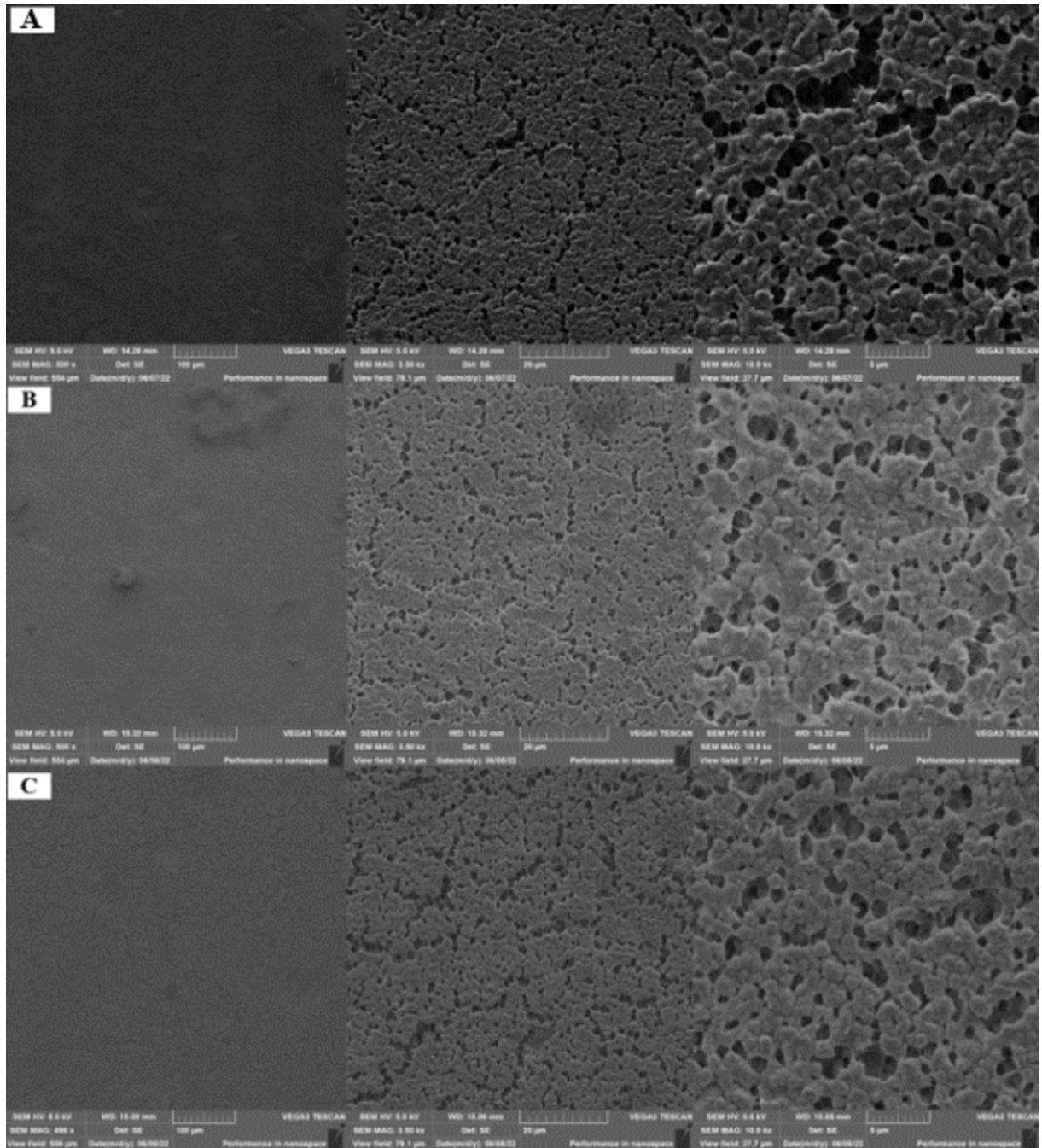
Fonte: O autor (2022).

Figura 39 – Imagens de MEV da membrana M4C intacta (a), contaminada com CR (b) e contaminada com CRS (c) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centro) e 10000 (direita) vezes.



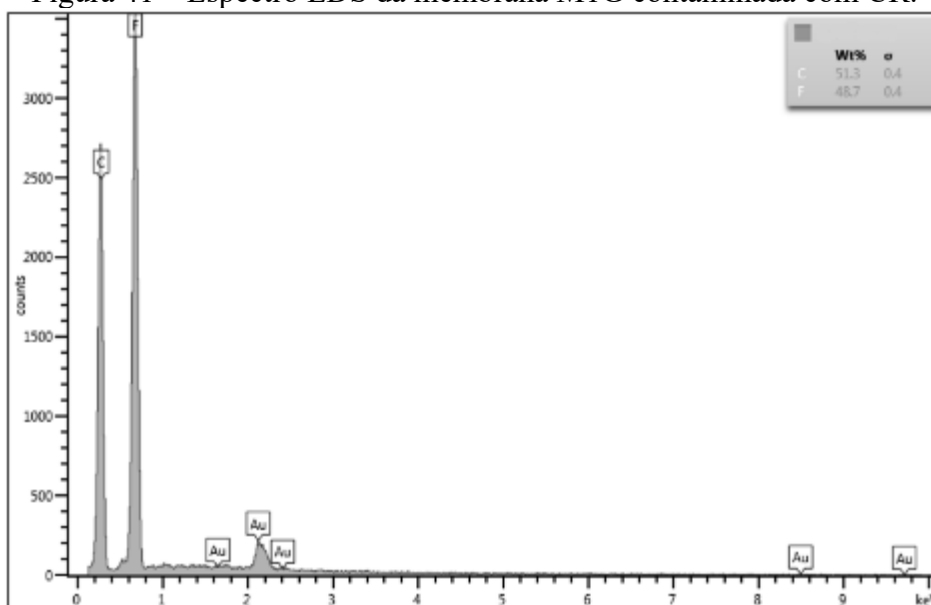
Fonte: O autor (2022).

Figura 40 – Imagens de MEV da membrana M1G intacta (a), contaminada com CR (b) e contaminada com CRS (c) com aumentos de 500 (esquerda), 3500 (centra) e 10000 (direita) vezes.



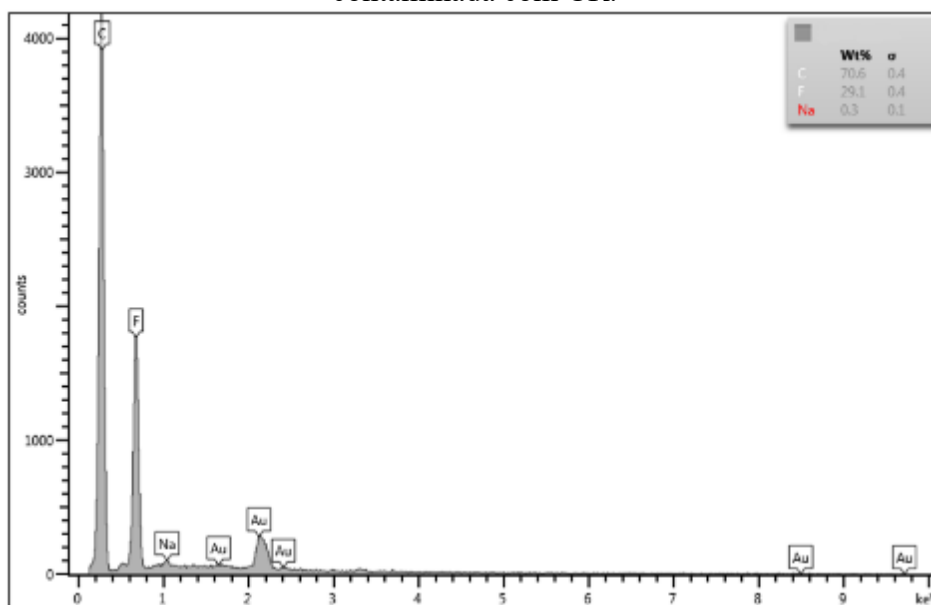
Fonte: O autor (2022).

Figura 41 – Espectro EDS da membrana M1G contaminada com CR.



Fonte: O autor (2022).

Figura 42 – Espectro EDS de uma região mais com aumento maior da membrana M1G contaminada com CR.



Fonte: O autor (2022).

4.5 TESTES DE DESSALINIZAÇÃO

Visto que a dessalinização é a aplicação mais estudada para membranas contendo CA e G, as membranas M4C e M1G foram selecionadas para serem testadas também em DMCD para dessalinização de água (alimentação de $\text{NaCl}_{(aq)}$ a 35 g/L) Estas foram as membranas que

apresentaram os resultados mais atrativos dentre as membranas de CA e G, respectivamente. Ressalta-se que soluções salinas também são frequentes dentre os efluentes têxteis. Os resultados obtidos estão disponíveis na Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados obtidos nos testes de dessalinização utilizando as membranas M4C e M1G.

Propriedade	Membrana	
	M4C	M1G
J (kg.m⁻².h⁻¹)	19,84	27,13
Rejeição (%)	100	100
TE (%)	12,14	12,24
SEC (kWh.m⁻³)	5375,31	5334,66
GOR	0,121	0,089

Fonte: O autor (2022).

Com as duas membranas observou-se a rejeição ao sal da água e, portanto, estão aptas a serem utilizadas tanto na remoção de corante de efluentes quanto em dessalinização. A presença do sal na solução pouco impactou no fluxo de permeado uma vez que nos testes com água foram obtidos valores de 22,99 kg.m⁻².h⁻¹ e 27,20 kg.m⁻².h⁻¹ para as membranas M4C e M1G, respectivamente. A leve queda no fluxo de permeado está de acordo com os estudos de Eykens *et al.* (2016c) que atribui essa redução ao fenômeno de polarização por concentração. Porém o desempenho energético apresentou-se menos favorável em todos os parâmetros. Segundo Khayet e Matssura (2011), isso ocorre devido ao aumento da viscosidade na alimentação com a utilização de soluções com maior concentração como a solução de NaCl 35 g/L o que afeta o coeficiente de transferência de calor na camada limite de alimentação.

5 CONCLUSÃO

Membranas com boas características morfológicas para aplicação em DM podem ser produzidas pela técnica de inversão de fases através do preparo de uma solução com 15% (m/m) de PVDF e 1% (m/m) de PEG (plastificante) em DMF, com espessura de espalhamento nivelada em 0,36 mm e banho de coagulação de água deionizada.

A inserção de Carvão Ativado (CA) ou Grafeno (G) na composição das membranas resulta em membranas mais porosas em relação a confeccionada sem esses componentes (porosidade de 78,3%) e em relação a membrana comercial (porosidade de 74,4%), obtendo-se porosidades de até 82,7% (com 1,00% (m/m) de CA) e 83,0% (com 1,00% de G).

A presença de CA e G em maior quantidade como na membrana com 3,00% (m/m) prejudica o fluxo e o desempenho térmico do processo devido a um maior adensamento da superfície das membranas, porém em concentrações menores ocorre a melhoria desses parâmetros. Foi observado o aumento da permeabilidade do processo de DMCD nos experimentos com água de 18,00 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para membrana sem CA ou G para até 28,04 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para as membranas de CA (0,25% (m/m) de CA) e até 27,20 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para as membranas de G (0,25% (m/m) de G), representando um aumento de 55,77% e 51,11%, respectivamente. O desempenho energético das membranas também foi avaliado e foi observada uma melhora nesse quesito representada pelo aumento da eficiência térmica (TE), diminuição do consumo específico de energia térmica (SEC) e aumento do *Gained output ratio* (GOR), destacando-se a membrana de 1,00% de CA (TE = 99,04%, SEC = 662,7 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, GOR = 0,2606) e 0,25% de G (TE=78,05%, SEC = 840,1 $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, GOR = 0,3252).

Quando aplicadas para o tratamento de solução de corante reativo a 30 mg/L, as membranas contendo CA e G apresentaram excelentes rejeições de corante superiores a 98,8% devido a repulsão de cargas da superfície das membranas e da solução de corante, exceto para a membranas contendo 3,00% (m/m) de G. Foi demonstrado que o mecanismo predominante na rejeição de corante é a destilação por membranas e não a adsorção. Nesses experimentos o fluxo obtido para a membrana sem CA ou G foi de 18,85 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, o maior fluxo dentre as membranas contendo CA foi de 28,25 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ para a membrana de 0,25% (m/m), o maior fluxo dentre as membranas contendo G foi 28,79 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ também para a membrana com 0,25% (m/m). Assim, foram obtidos aumentos de até 49,87% e 52,73% para as membranas de CA e G, respectivamente. As membranas de CA e G tiveram desempenho semelhantes na rejeição e permeabilidade para o tratamento da solução de corante reativo. Bons parâmetros de

desempenho energético foram obtidos para os experimentos realizados com a solução de corante reativo. Foi demonstrado que é possível utilizar as membranas por mais de um ciclo sem prejuízo ao permeado obtido realizando uma limpeza química das membranas entre os ciclos.

As membranas foram também aplicadas em testes com solução de corante reativo a 30 mg/L e surfactante aniônico a 30 mg/L, e não foi observada mudança na rejeição de corante, porém a presença do surfactante teve um impacto negativo no fluxo de permeado, mas sem provocar o molhamento das membranas.

Além disso, as membranas de 1,00% (m/m) de CA e 0,25% (m/m) de G foram aplicadas na dessalinização de solução de 35 g/L e apresentaram rejeição de 100% de sal e fluxos de permeado no mesmo nível dos obtidos nos experimentos realizados com corante reativo.

As membranas desenvolvidas nesse estudo apresentaram possibilidade de aplicação para o tratamento de efluentes têxteis, uma vez que oferecem elevada rejeição de corante com bons parâmetros de processo como fluxo de permeado, eficiência térmica e consumo específico de energia térmica, além da possibilidade da reutilização por mais de um ciclo e da utilização na dessalinização de água por apresentarem excelente rejeição de sal. As membranas com concentrações entre 0,25% e 1,00% de CA e G apresentaram resultados melhores que as membranas de 3,00% de CA e G. Não foram observadas diferenças significativas de desempenho ao se comparar as membranas de CA e G, porém as membranas de CA podem ter um menor custo de fabricação, pois o CA adicionado pode ser produzido a partir de subprodutos de outros processos tais como subprodutos agrícolas, cascas de frutas e restos de madeira.

Assim sugestões para trabalhos futuros são:

- i. Aplicação das membranas para o tratamento de outras classes de corantes (disperso, direto, ácido);
- ii. Aplicação das membranas com efluentes têxtil real;
- iii. Realização de um estudo econômico da aplicação das membranas de PVDF-CA e PVDF-G para aplicação no tratamento de efluente têxtil;
- iv. Avaliação do desempenho do processo em configuração DMCD multiestágio;
- v. Avaliação do desempenho do processo com outras configurações de DM como a DMV;

REFERÊNCIAS

- ABDI e Unicamp. **Relatório de Acompanhamento Setorial – Têxtil e confecção**. Volume 1, junho de 2008.
- ABIT. Associação Brasileira da indústria têxtil e de confecção. **Perfil do setor**. São Paulo, dezembro de 2020. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 17 jun. 2022.
- AGHILI, F. *et al.* Coating of mixed-matrix membranes with powdered activated carbon for fouling control and treatment of dairy effluent. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 107, p. 528-539, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.013>.
- ALAWAD, Suhaib M. *et al.* Performance analysis of multistage water gap membrane distillation system with economic evaluation. **Applied Thermal Engineering**, [S.L.], v. 184, p. 116297, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.116297>
- ALJUMAILY, M. M.; *et al.* PVDF-co-HFP/superhydrophobic acetylene-based nanocarbon hybrid membrane for seawater desalination via DCMD. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 138, p. 248-259, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.08.032>
- ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: a comprehensive review. **Desalination**, [S.L.], v. 287, p. 2-18, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027>.
- Amazonas Grafeno LTDA. **Boletim FISPQ/ Aditivo de Grafeno**. Julho de 2020
- AZIMI, H.; TEZEL, F H.; THIBAUT, J.. Effect of embedded activated carbon nanoparticles on the performance of polydimethylsiloxane (PDMS) membrane for pervaporation separation of butanol. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 92, n. 12, p. 2901-2911, 2 jun. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5306>.
- BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- BHADRA, Madhuleena *et al.* Desalination across a graphene oxide membrane via direct contact membrane distillation. **Desalination**, [S.L.], v. 378, p. 37-43, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.026>.
- CALVETE, Tatiana. **Casca de pinhão – In Natura e Carvão Ativo – Adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. 2011. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

CARMO, Juliana do. **Membranas compósitas de Poliacrilonitrila e Carvão ativado em pó superfino: preparação, caracterização e avaliação da eficiência de rejeição do Diclofenaco.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

CHAKRABARTY, B. *et al.* Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 309, n. 1-2, p. 209-221, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.027>.

CHIPARA, Dorina *et al.* Spectroscopic investigations on PVDF-Fe₂O₃ nanocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 137, n. 30, p. 48907, 6 jan. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.48907>.

CNI. Confederação Nacional da Indústria. **Perfil da indústria dos estados. A importância da indústria para Santa Catarina. Região Sul**, 19 maio 2021.

CNI. Confederação Nacional da Indústria. **Nota econômica nº 19.** Brasília, ano 7, n. 19, p. 3, 28 abril. 2021.

CTNANO (Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno) - UFMG. Relatório de prestação de caracterização para Amazonas Grafeno LTDA. Julho de 2021.

DAMTIE, Mekdimu Mezemir *et al.* Membrane distillation for industrial wastewater treatment: studying the effects of membrane parameters on the wetting performance. **Chemosphere**, [S.L.], v. 206, p. 793-801, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.070>.

DECHNIK, Janina *et al.* Mixed-Matrix Membranes. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 56, n. 32, p. 9292-9310, 7 jul. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201701109>.

DIEL, Jefferson Luís. **Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltração.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

DUMÉE, L. *et al.* The impact of hydrophobic coating on the performance of carbon nanotube bucky-paper membranes in membrane distillation. **Desalination**, [S.L.], v. 283, p. 64-67, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.046>.

EL-BOURAWI, M.s.; DING, Z.; MA, R.; KHAYET, M.. A framework for better understanding membrane distillation separation process. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 285, n. 1-2, p. 4-29, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.002>.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **A new textile economy: Redesigning fashion's future.** 2017

- EYKENS, L. *et al.* How To Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 55, n. 35, p. 9333-9343, 29 ago. 2016a. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02226>.
- EYKENS, L. *et al.* Influence of membrane thickness and process conditions on direct contact membrane distillation at different salinities. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 498, p. 353-364, jan. 2016b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.037>.
- EYKENS, L. *et al.* How to select a membrane distillation configuration? Process conditions and membrane influence unraveled. **Desalination**, [S.L.], v. 399, p. 105-115, dez. 2016c. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2016.08.019>.
- EYKENS, L. *et al.* Membrane synthesis for membrane distillation: a review. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 182, p. 36-51, jul. 2017a. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.035>.
- EYKENS, L. *et al.* Wetting Resistance of Commercial Membrane Distillation Membranes in Waste Streams Containing Surfactants and Oil. **Applied Sciences**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 118-130, 25 jan. 2017b. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app7020118>.
- FOLGADO, Enrique *et al.* Towards permanent hydrophilic PVDF membranes. Amphiphilic PVDF-b-PEG-b-PVDF triblock copolymer as membrane additive. **European Polymer Journal**, [S.L.], v. 131, p. 109708, maio 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109708>.
- FREITAS, Kátya Regina de. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- GIRI, A. K. *et al.* Removal of Cr (VI) from aqueous solution by Eichhornia crassipes root biomass-derived activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, p 71-81, jan 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.025>
- GRASSO, G. *et al.* Development of graphene-PVDF composite membranes for membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 604, p. 118017, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118017>.
- GRYTA, M. Effect of flow-rate on ethanol separation in membrane distillation process. **Chemical Papers**, v. 67, n 9, p. 1201-1209, fev 2013. Versita.
<http://dx.doi.org/10.2478/s11696-013-0382-0>
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71– 78, 2000.
- HORCAS, I., FERNÁNDEZ, R., GÓMEZ-RODRÍGUEZ, J.M., COLCHERO, J., GÓMEZ-HERRERO, J., BARÓ, A., 2007. WSxM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Rev. Sci. Instrum.** 78.

HU, Ningen *et al.* Preparation and Characterization of Hydrophilically Modified PVDF Membranes by a Novel Nonsolvent Thermally Induced Phase Separation Method. **Membranes**, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 47, 18 nov. 2016. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes6040047>.

HUANG, Lei-Ti *et al.* Pore size control of PTFE membranes by stretch operation with asymmetric heating system. **Desalination**, [S.L.], v. 233, n. 1-3, p. 64-72, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.028>.

HUSSAIN, Tanveer *et al.* A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 198, p. 806-819, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.051>.

ILYAS, Hafsa *et al.* PEG functionalized graphene oxide-silver nano-additive for enhanced hydrophilicity, permeability and fouling resistance properties of PVDF-co-HFP membranes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 579, p. 123646, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123646>.

IZQUIERDO-GIL, M.A.; FERNÁNDEZ-PINEDA, C.; LORENZ, M.G.. Flow rate influence on direct contact membrane distillation experiments: different empirical correlations for nusselt number. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 321, n. 2, p. 356-363, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.018>.

JULIANO, L. N.; PACHECO, S. M. V. **Estamparia e beneficiamento têxtil**. Centro federal de educação tecnológica de Santa Catarina, Unidade de ensino de Araranguá, 1. Ed, 2008.

KHAYET, M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: a review. **Advances In Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 164, n. 1-2, p. 56-88, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.005>.

KHAYET, M. ; MATSSURA, T. **Membrane Distillation Principles and Applications**. 1st ed. Elsevier B.V, 2011.

KRAINER, Sarah; HIRN, Ulrich. Contact angle measurement on porous substrates: effect of liquid absorption and drop size. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 619, p. 126503, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126503>

LEAPER, Sebastian *et al.* Flux-enhanced PVDF mixed matrix membranes incorporating APTS-functionalized graphene oxide for membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 554, p. 309-323, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.013>.

LI, Xianfeng *et al.* Morphology changes of polyvinylidene fluoride membrane under different phase separation mechanisms. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 320, n. 1-2, p. 477-482, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.033>.

LU, Kang-Jia *et al.* Novel PVDF membranes comprising n-butylamine functionalized graphene oxide for direct contact membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 539, p. 34-42, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.064>.

LUO, A; LIOR, N. Study of advancement to higher temperature membrane distillation. **Desalination**, [S.L.], v. 419, p.88-100, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.05.020>.

LUSIANA, Retno Ariadi *et al.* The Effect of Temperature, Sulfonation, and PEG Addition on Physicochemical Characteristics of PVDF Membranes and Its Application on Hemodialysis Membrane. **Indonesian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 942, 22 jul. 2021. Universitas Gadjah Mada. <http://dx.doi.org/10.22146/ijc.63740>

MADALOSSO, Heloísa Bremm. **Modification of commercial polymeric membranes via electrospaying for membrane distillation applications aiming to water recovery from textile wastewater**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.

MADALOSSO, Heloísa Bremm *et al.* Modeling and experimental validation of direct contact membrane distillation applied to synthetic dye solutions. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 96, n. 4, p. 909-922, 10 nov. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.6599>.

MADALOSSO, Heloísa Bremm *et al.* Membrane Surface Modification by Electrospinning, Coating, and Plasma for Membrane Distillation Applications: a state of the art review. **Advanced Engineering Materials**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 2001456, 9 mar. 2021. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.202001456>.

MARBELIA, Lisendra *et al.* Preparation of patterned flat-sheet membranes using a modified phase inversion process and advanced casting knife construction techniques. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 597, p. 117621, mar. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117621>.

MERLINI, Claudia. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de Poli(fluoreto de vinilideno) com Polipirrol para aplicação em sensores de compressão**. 2014. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

MOHAMADI, Somayeh *et al.* Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering And Technology**, [S.L.], v. 1, n. 10, p. 213-232, 25 abr. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/36497>.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5 th. John Wiley & Sons, 2006.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. 564 p.

NEJATI, Siamak *et al.* Engineering flat sheet microporous PVDF films for membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 492, p. 355-363, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.033>.

NTHUNYA, Lebea N *et al.* A review of nanoparticle-enhanced membrane distillation membranes: membrane synthesis and applications in water treatment. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 94, n. 9, p. 2757-2771, 25 mar. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5977>.

OLIVEIRA, Robson Moreira de. **O setor de manutenção de uma indústria de beneficiamento têxtil: análise e sugestão de melhorias**. 2017. TCC. Curso de Engenharia Têxtil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

PAL, P.; MANNA, A. K.. Removal of arsenic from contaminated groundwater by solar-driven membrane distillation using three different commercial membranes. **Water Research**, [S.L.], v. 44, n. 19, p. 5750-5760, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.031>.

QTAISHAT, M. *et al.* Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. **Desalination**, [S.L.], v. 219, n. 1-3, p. 272-292, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.019>.

RAMLOW, Heloisa. **Destilação por membrana aplicada ao tratamento de águas residuais da indústria têxtil**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

RAMLOW, Heloisa *et al.* Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: a state of the art review. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 76, n. 10, p. 2565-2579, 3 ago. 2017. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2017.449>.

RAMLOW, Heloisa *et al.* Dye synthetic solution treatment by direct contact membrane distillation using commercial membranes. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 41, n. 17, p. 2253-2265, 2 jan. 2019a. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2018.1561758>.

RAMLOW, Heloisa *et al.* Direct Contact Membrane Distillation Applied to Colored Reactive or Disperse Dye Solutions. **Chemical Engineering & Technology**, [S.L.], v. 42, n. 5, p. 1045-1052, 12 mar. 2019b. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201800468>.

RAMLOW, Heloisa *et al.* Influence of dye class on the comparison of direct contact and vacuum membrane distillation applied to remediation of dyeing wastewater. **Journal Of Environmental Science And Health, Part A**, [S.L.], v. 54, n. 13, p. 1337-1347, 30 jul. 2019c. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2019.1647059>.

RAMLOW, Heloisa *et al.* Potencialidade de uma membrana plana comercial de PVDF aplicada à recuperação de água do efluente do tingimento têxtil contendo corante disperso no processo de destilação por membrana. *In: Congresso Brasileiro de Polímeros*, 15., 2019d. Bento Gonçalves, RS. **Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros (15 CBPOL)**. p. 1643-1647

RAMLOW, Heloisa *et al.* Intensification of water reclamation from textile dyeing wastewater using thermal membrane technologies – Performance comparison of vacuum membrane distillation and thermopervaporation. **Chemical Engineering And Processing - Process Intensification**, [S.L.], v. 146, p. 107695, dez. 2019e. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2019.107695>.

REZAEI, M. *et al.* Wetting phenomena in membrane distillation: mechanisms, reversal, and prevention. **Water Research**, [S.L.], v. 139, p. 329-352, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.058>.

SACHETT, Felipe Henrique. **Desenvolvimento de membranas de destilação de Polifluoreto de vinilideno (PVDF) para tratamento de efluente têxtil**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias). Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2019.

SALEHI, E. *et al.* Carbon nanostructures for advanced nanocomposite mixed matrix membranes: a comprehensive overview. **Reviews In Chemical Engineering**, [S.L.], v. 36, n. 6, p. 723-748, 26 ago. 2020. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/revce-2017-0073>.

SANTOS, Alexandre Machado dos. **Estudo de filmes finos de carbono amorfo fluorado, etilenodiamino e hexametildisiloxano depositados a plasma em aço inoxidável**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, Bianca Castro. **Configurações multiestágio de destilação por membrana de contato direto para recuperação de água residual de tingimento têxtil**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2021.

SANTOS, Bianca Castro *et al.* Configurações de destilação por membranas e processos multiestágio: uma revisão direcionada para aplicação em efluentes têxteis. *In: Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia*, 1, 2020. Evento Online. **Anais do I CoBICET**.

SARACENO, Alessandra da Silva Pinelli. **Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.

SILVA, Regilene de Sousa. **Condições ótimas para tratamento de efluente têxtil usando destilação por membrana por contato direto**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

SILVA, Regilene de Sousa *et al.* Steady state evaluation with different operating times in the direct contact membrane distillation process applied to water recovery from dyeing wastewater. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 230, p. 115892, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115892>.

SILVA, Regilene de Sousa *et al.* Understanding the effects of operational conditions on the membrane distillation process applied to the recovery of water from textile effluents. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 145, p. 285-292, jan. 2021a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.022>.

SILVA, Regilene de Sousa *et al.* Membrane Distillation: experimental evaluation of liquid entry pressure in commercial membranes with textile dye solutions. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 44, p. 102339, dez. 2021b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102339>.

SIMONE, S. *et al.* Preparation of hollow fibre membranes from PVDF/PVP blends and their application in VMD. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 364, n. 1- 2, p. 219-232, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.013>.

SPAHIS, N.; DELLALI, M.; MAHMOUDI, H. Synthesis and Characterization of Polymeric/Activated Carbon Membranes. **Procedia Engineering**, [S.L.], v. 33, p. 47-51, 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1175>.

STERLITECH CORPORATION. Membrane Chemical Cleaning: Why Is It Required and How Is It Performed? **Sterlitech**. Disponível em: <<https://www.sterlitech.com/blog/post/membrane-chemical-cleaning>>. Acesso em: 10 out. 2022

THOMAS, Rinku *et al.* Pore structure control of PVDF membranes using a 2-stage coagulation bath phase inversion process for application in membrane distillation (MD). **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 452, p. 470-480, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.036>.

TIJING, L. D. *et al.* Recent progress of membrane distillation using electrospun nanofibrous membrane. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 453, p. 435-462, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.022>.

TIJING, L. D. *et al.* Superhydrophobic nanofiber membrane containing carbon nanotubes for high-performance direct contact membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 502, p. 158-170, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.014>.

TOLENTINO FILHO, Carlos Magno. **Influência da composição de águas residuais de tingimento de fibras têxteis no desempenho do processo de destilação por membranas.** 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

TOLENTINO FILHO, Carlos Magno *et al.* Influence of multi-component composition of dyeing bath in the membrane distillation performance. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 156, p. 184-195, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.011>.

VELOSO, Luana de Andrade. Dossiê técnico – Corantes e pigmentos. Serviço brasileiro de respostas técnicas e Instituto de Tecnologia do Paraná, edição atualizada, 2021.

WANG, P.; CHUNG, T. Recent advances in membrane distillation processes: membrane development, configuration design and application exploring. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 474, p. 39-56, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.016>.

WARSINGER, D. M *et al.* Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: a review. **Desalination**, [S.L.], v. 356, p. 294-313, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.031>.

WINTER, D. *et al.* Comparative analysis of full-scale membrane distillation contactors - methods and modules. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 524, p. 758-771, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.080>.

WOO, Yun Chul *et al.* Graphene/PVDF flat-sheet membrane for the treatment of RO brine from coal seam gas produced water by air gap membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 513, p. 74-84, set. 2016a. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.014>.

WOO, Yun Chul *et al.* Water desalination using graphene-enhanced electrospun nanofiber membrane via air gap membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 520, p. 99-110, dez. 2016b. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.049>.

XIAO, Tonghu *et al.* Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) method for membrane distillation applications. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 489, p. 160-174, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.081>.

XIONG, Zhu *et al.* Flexible PVDF membranes with exceptional robust superwetting surface for continuous separation of oil/water emulsions. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-12, 26 out. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-14429-2>.

YANG, X.; WANG, R.; FANE, A. G. Novel designs for improving the performance of hollow fiber membrane distillation modules. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 384, n. 1-2, p. 52-62, nov. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.09.007>.

ZAHIRIFAR, Jafar *et al.* Fabrication of a novel octadecylamine functionalized graphene oxide/PVDF dual-layer flat sheet membrane for desalination via air gap membrane distillation. **Desalination**, [S.L.], v. 428, p. 227-239, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2017.11.028>.

ZHANG, B. *et al.* Built-up superhydrophobic composite membrane with carbon nanotubes for water desalination. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 4, n. 32, p. 16561-16566, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3ra47436d>

ZHAO, L. *et al.* Flux enhancement in membrane distillation by incorporating AC particles into PVDF polymer matrix. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 500, p. 46-54, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.010>.

ZHAO, L. *et al.* Activated carbon enhanced hydrophobic/hydrophilic dual-layer nanofiber composite membranes for high-performance direct contact membrane distillation. **Desalination**, [S.L.], v. 446, p. 59-69, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.09.002>.

APÊNDICE A -Quantidades de cada componente na solução de preparo das membranas

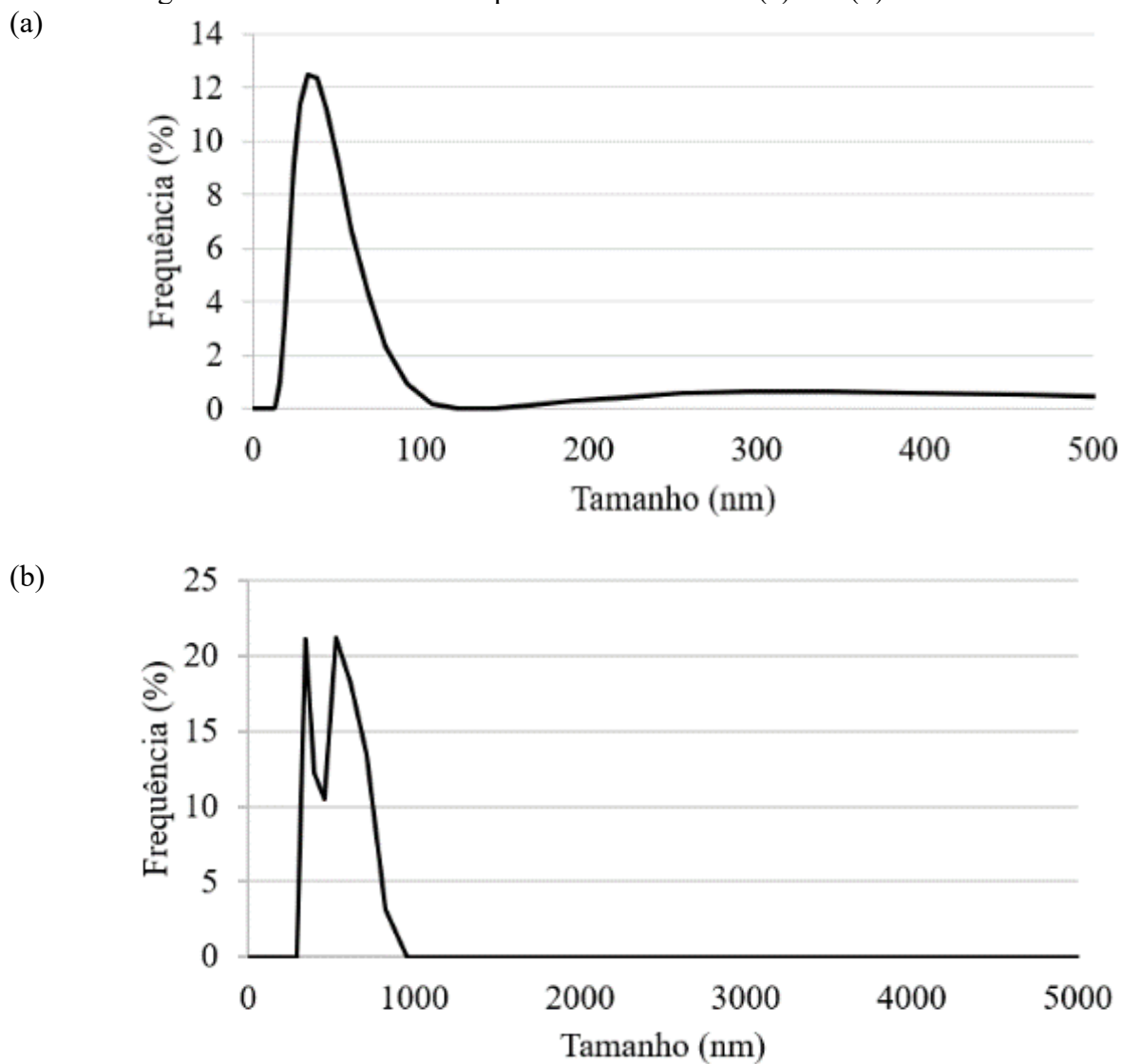
Tabela 27 – Quantidade de cada componente pesada (g) para compor os 15g da solução final de preparo das membranas.

Membrana	PVDF (g)	PEG (g)	CA/G (g)	DMF (g)	Solução (g)
M0	2,25	0,15	0	12,6000	15
M1C/G	2,25	0,15	0,0375	12,5625	15
M2C/G	2,25	0,15	0,0750	12,5250	15
M3C/G	2,25	0,15	0,1125	12,4875	15
M4C/G	2,25	0,15	0,1500	12,4500	15
M5C/G	2,25	0,15	0,4500	12,1500	15

Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE B - Distribuição de tamanho de partícula (DTP) do (a) Carvão Ativado e (b) Grafeno

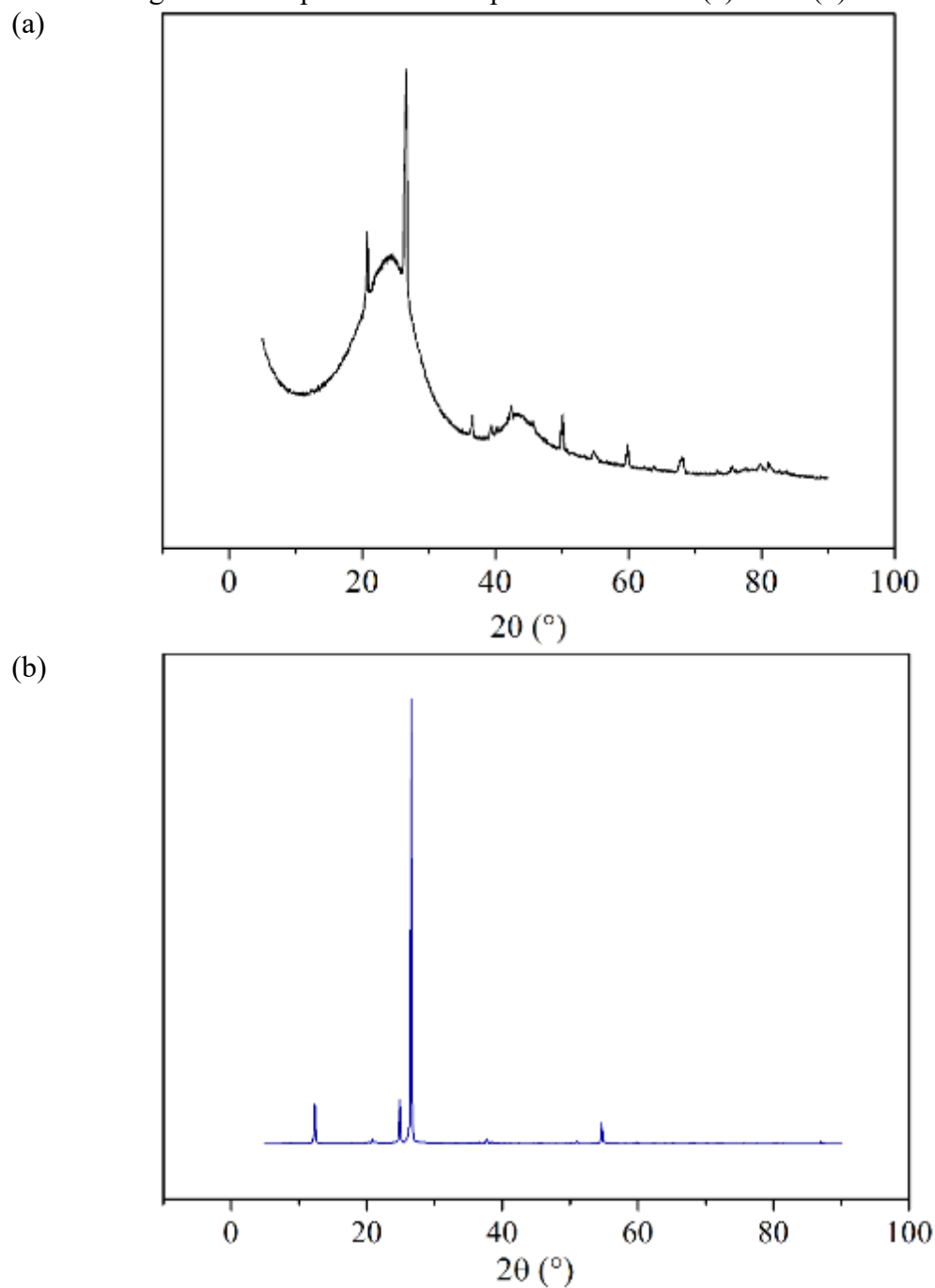
Figura 43 – Gráficos de DTP para amostras do CA (a) e G (b) utilizados.



Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE C – Espectro de Difração de Raio-X (DRX) para o (a) Carvão Ativado e o (b) Grafeno

Figura 44 – Espectro de DRX para amostras do (a) CA e (b) G utilizados.

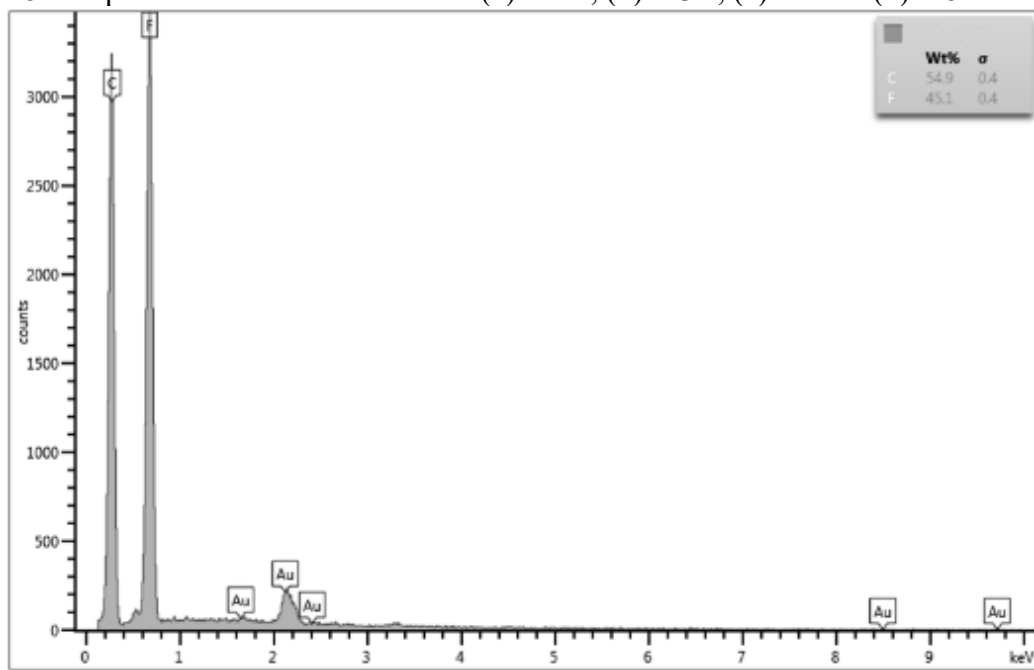


Fonte: O autor (2022).

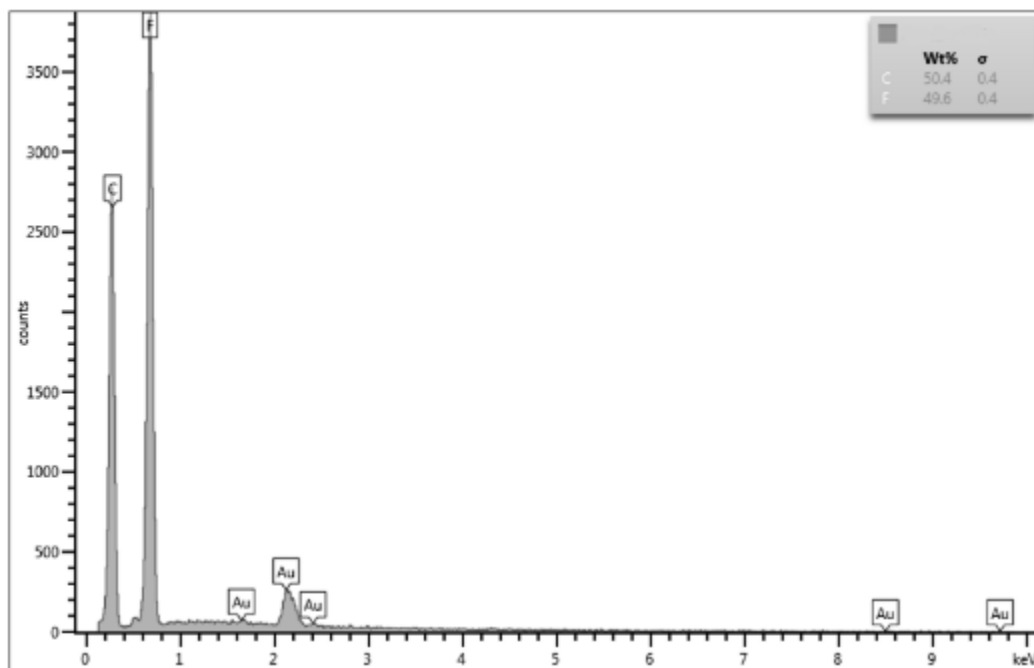
APÊNDICE D - Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contendo Carvão Ativado.

Figura 45 – Espectros EDS das membranas (a) M2C, (b) M3C, (c) M4C e (d) M5C.

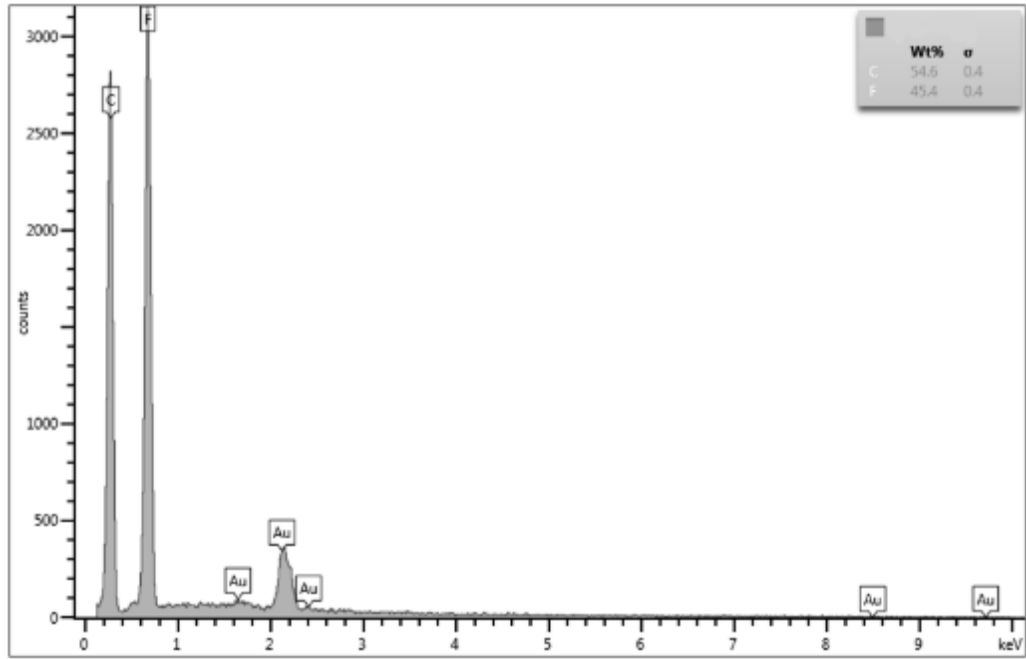
(a)



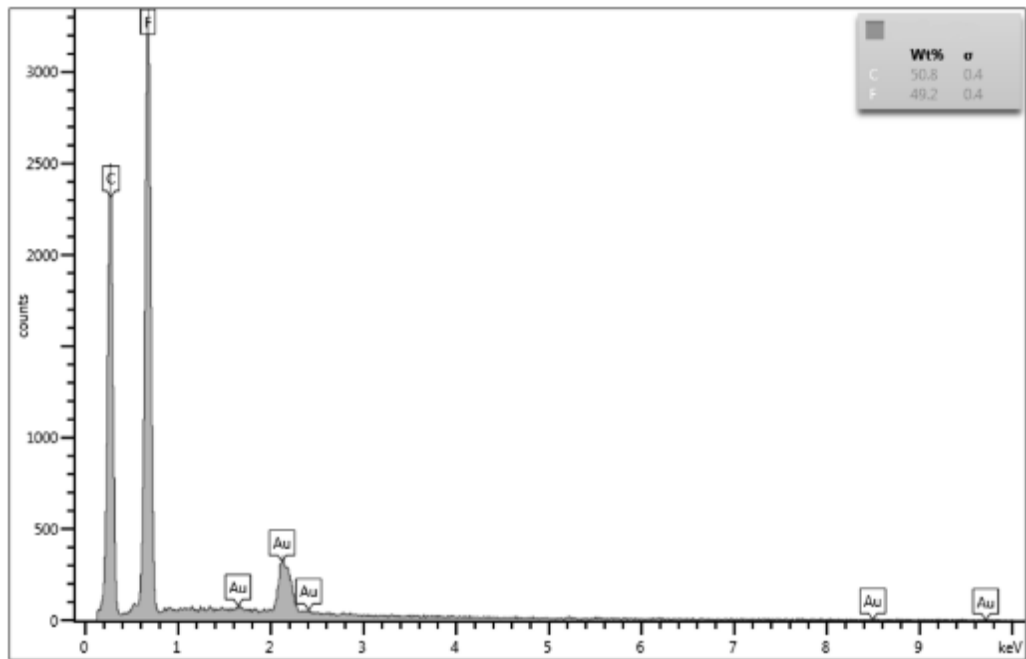
(b)



(c)



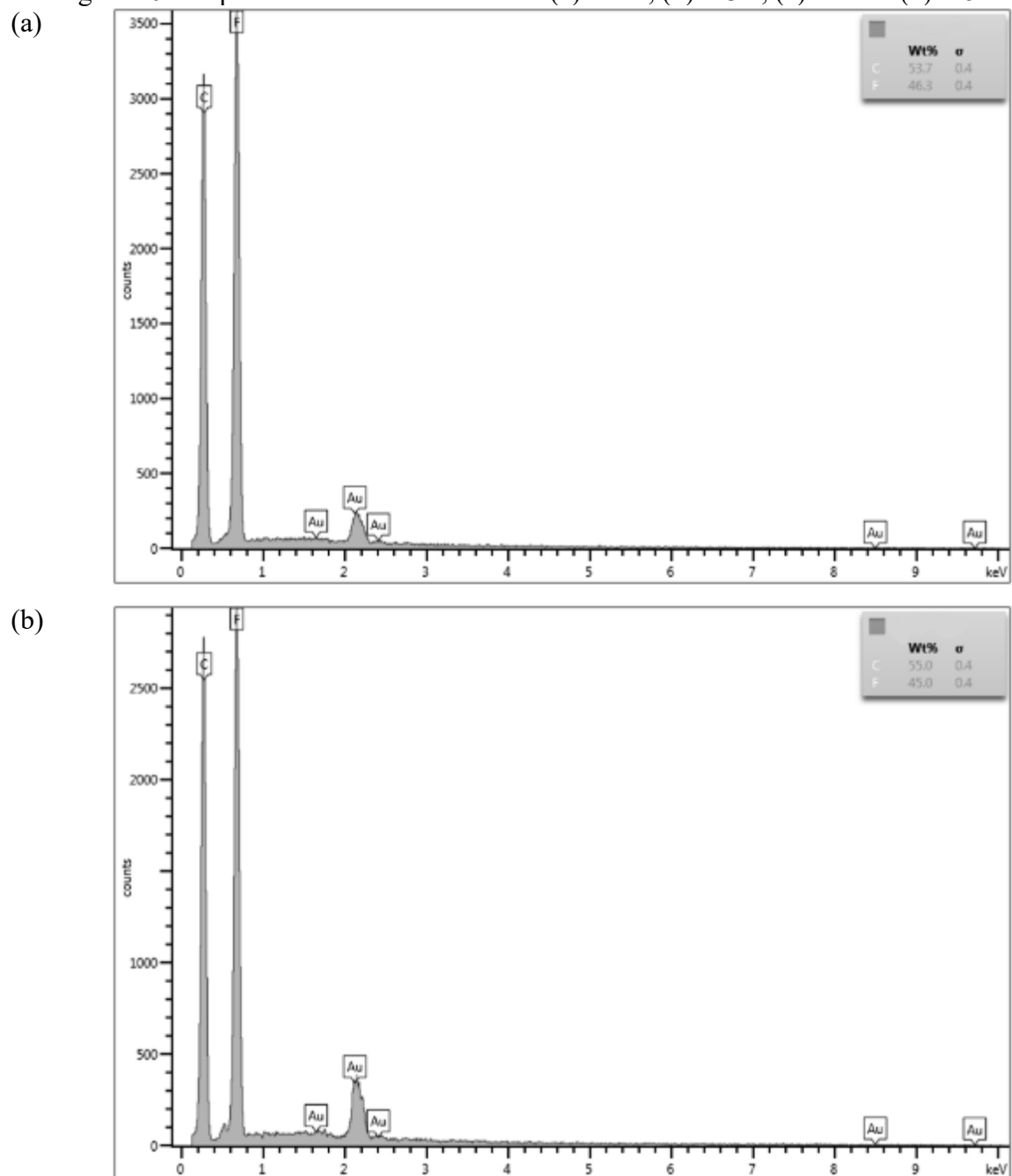
(d)



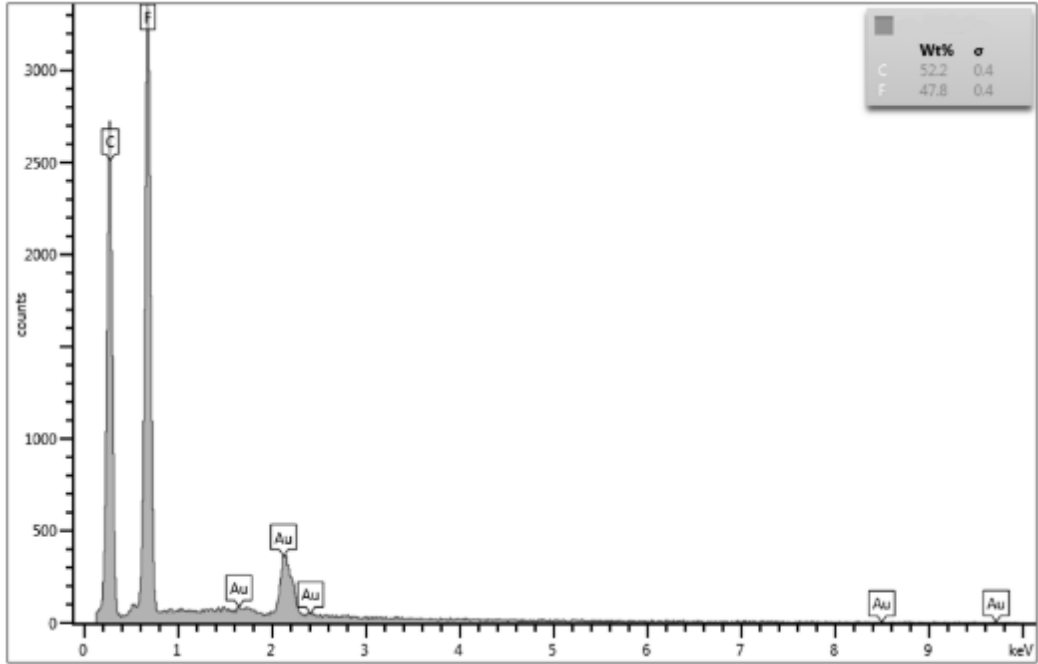
Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE E - Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contendo Grafeno.

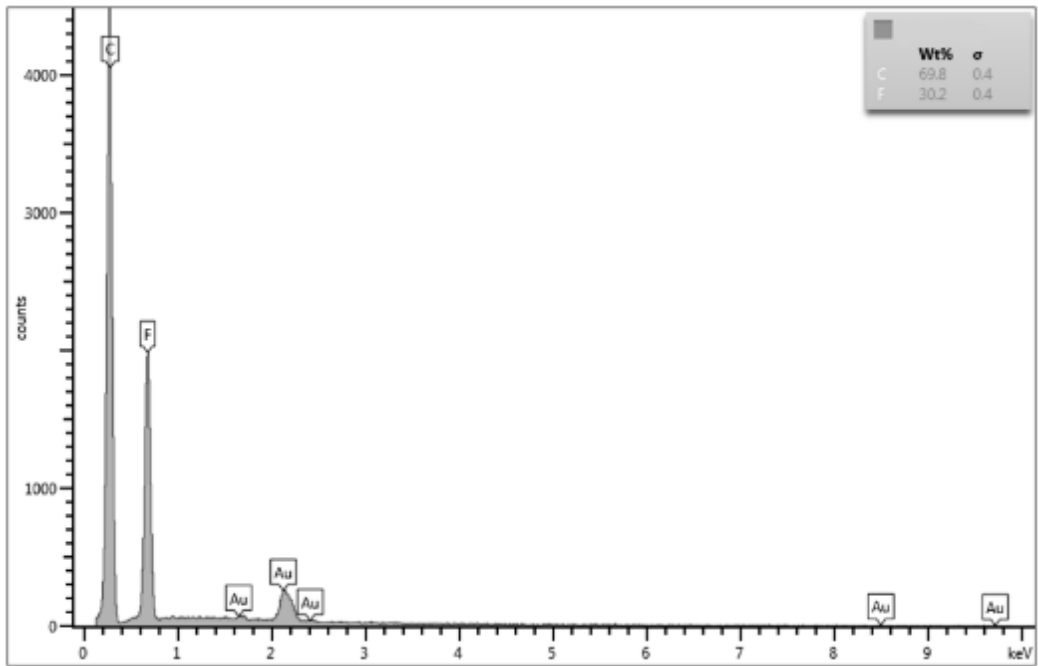
Figura 46 – Espectros EDS das membranas (a) M2G, (b) M3G, (c) M4G e (d) M5G.



(c)



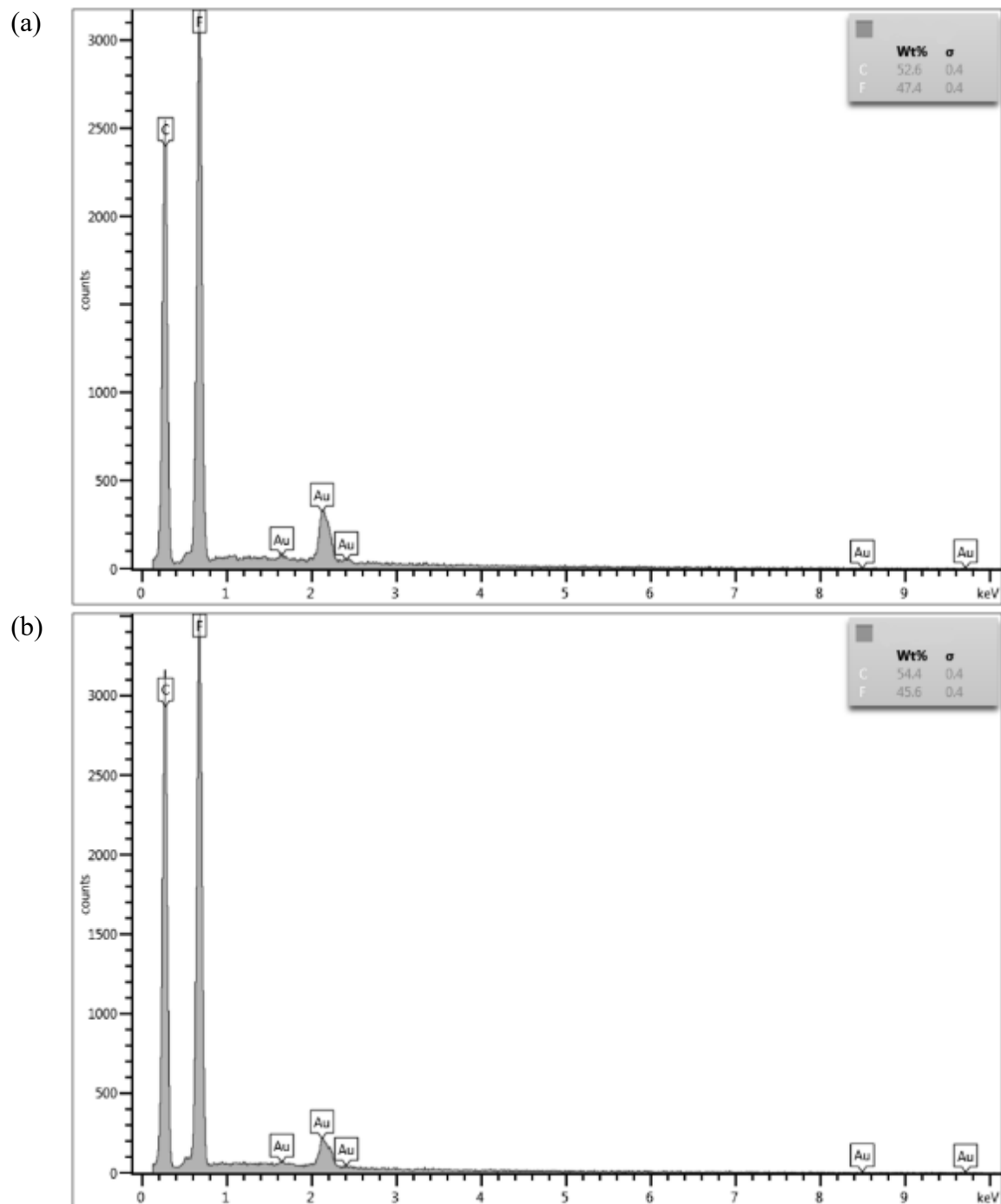
(d)



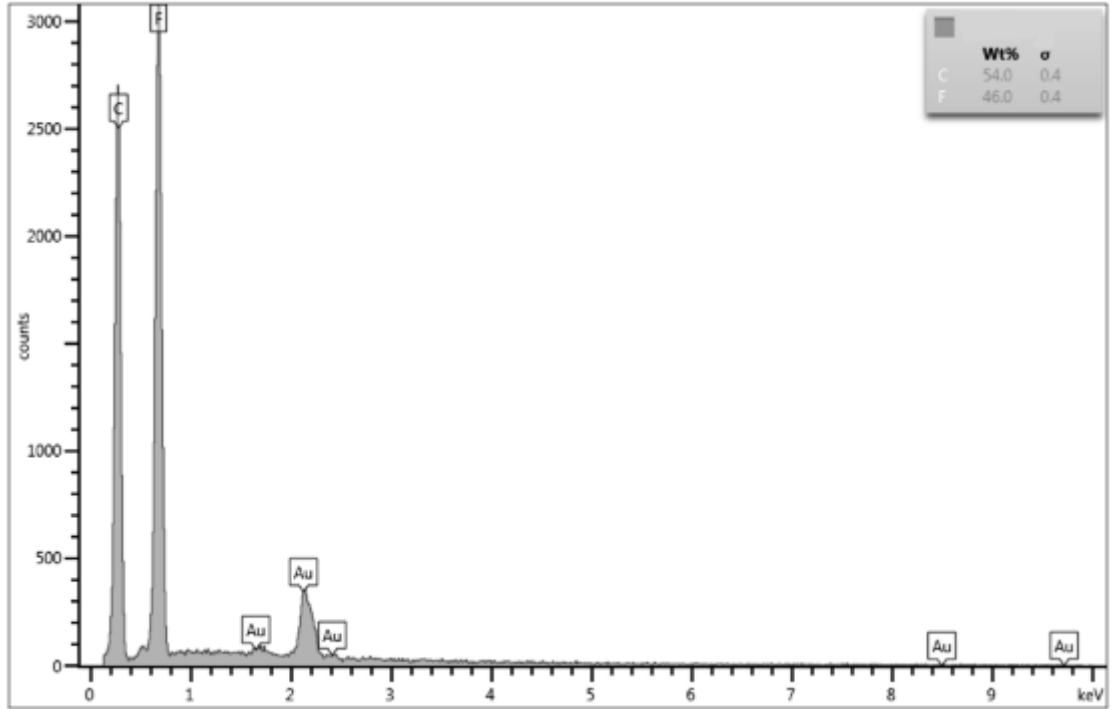
Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE F – Espectros de Raio-X por energia dispersiva (EDS) obtidos para as membranas contaminadas

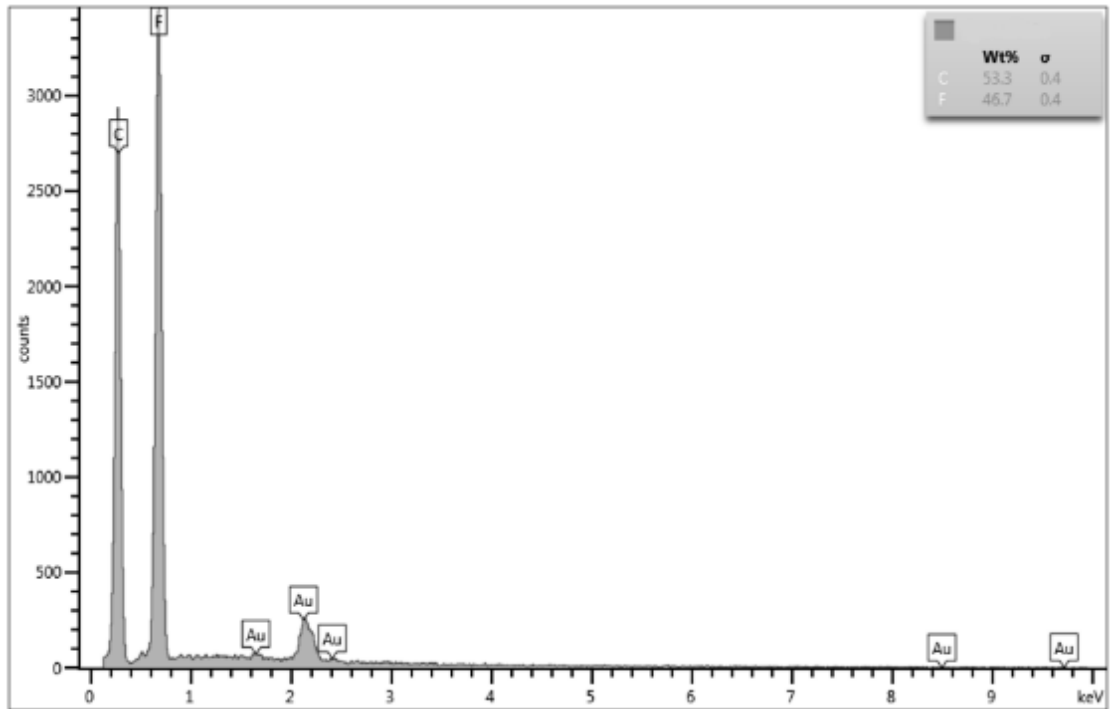
Figura 47 – Espectros EDS das membranas (a) M0 contaminada com CR, (b) M0 contaminada com CRS, (c) M4C contaminada com CR, (d) M4C contaminada com CRS e (e) M1G contaminada com CRS.

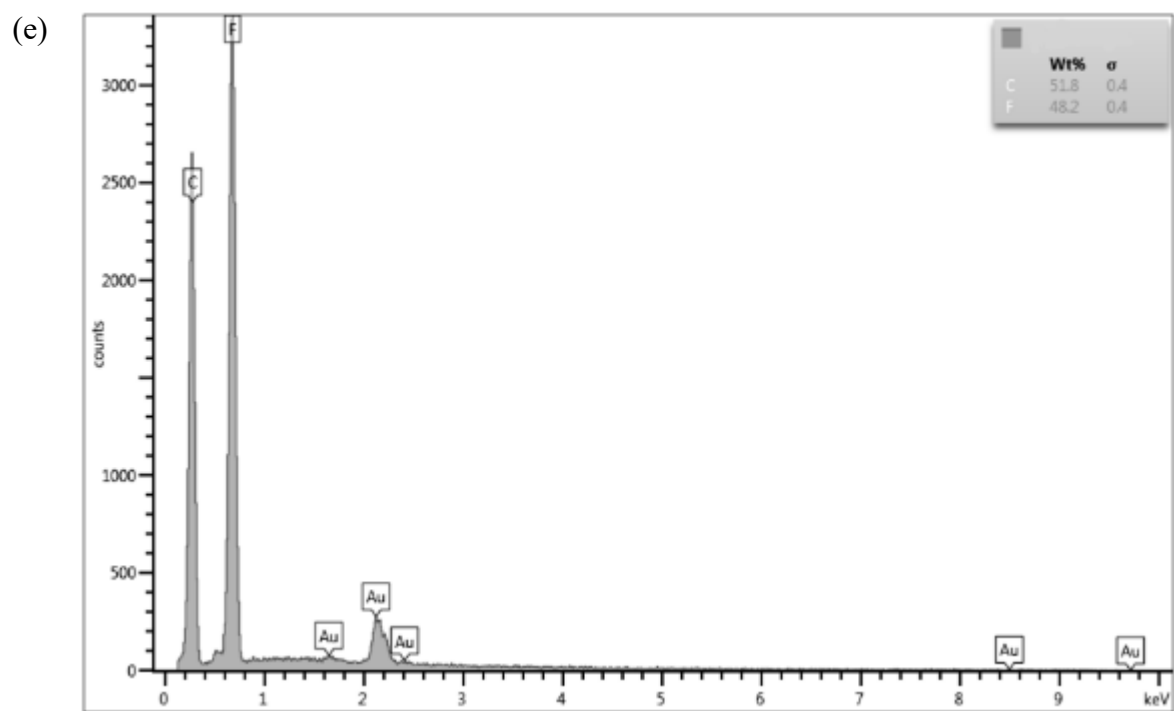


(c)



(d)

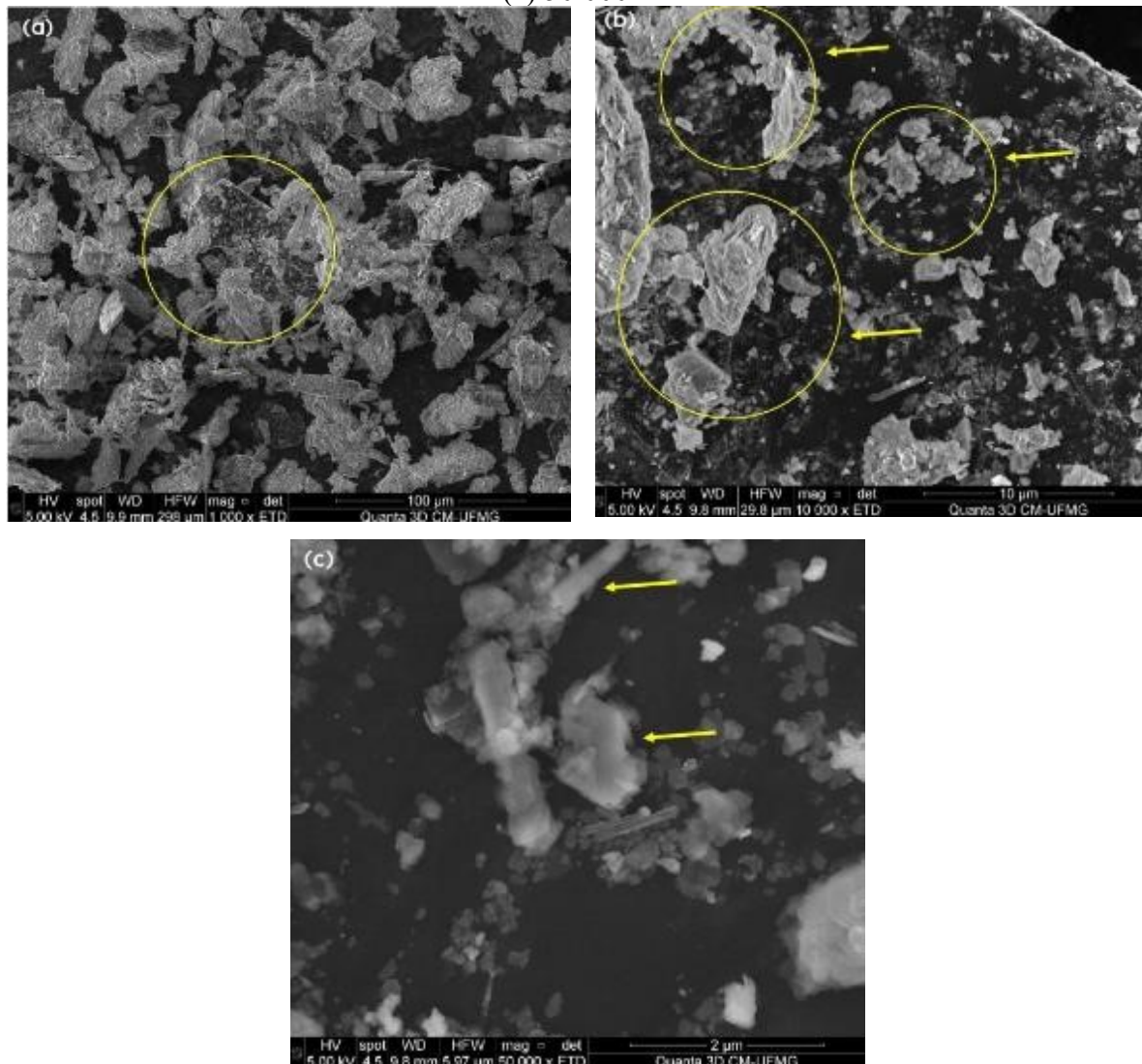




Fonte: O autor (2022).

ANEXO A – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafeno (G)

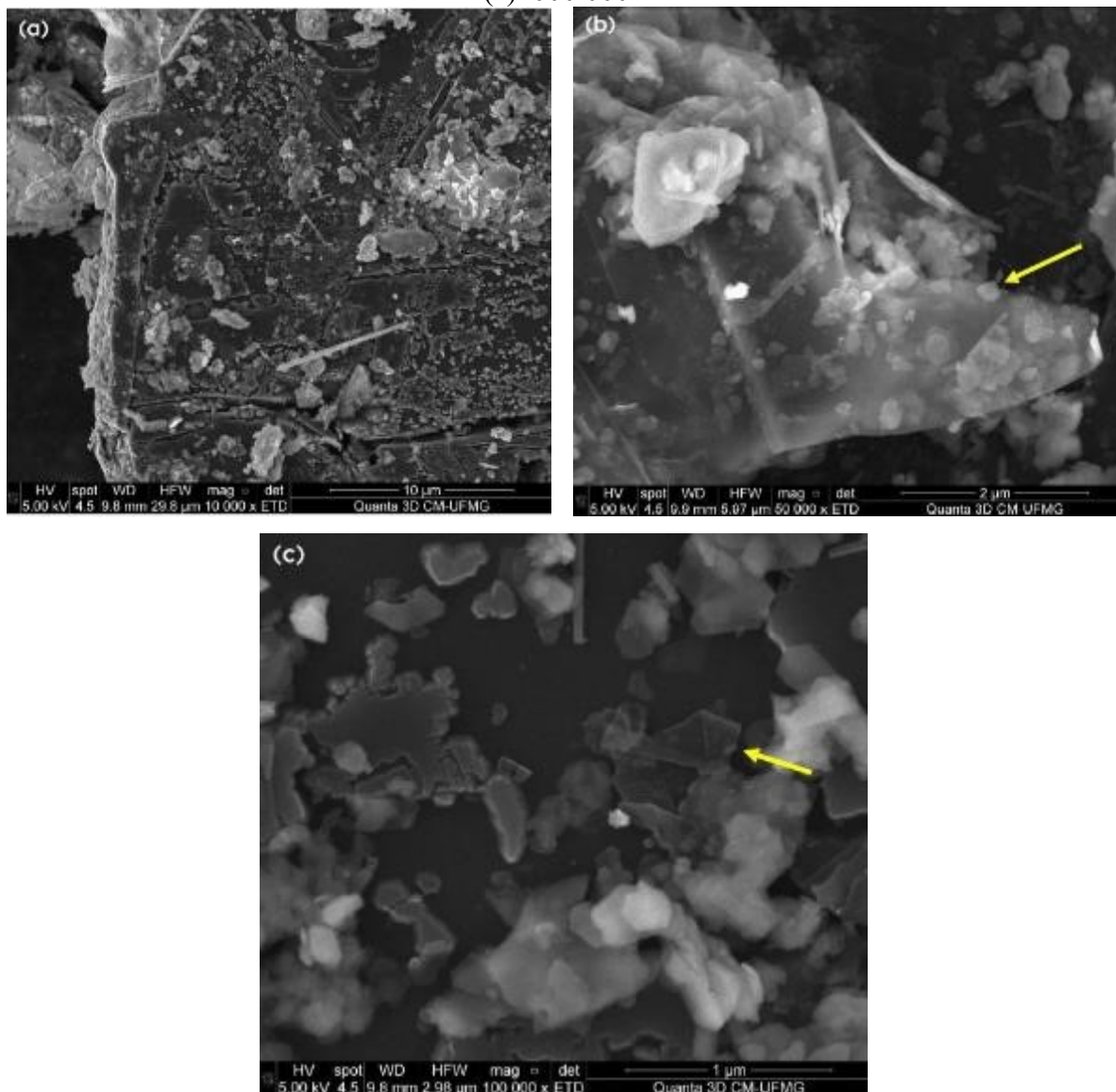
Figura 48- Micrografias MEV de amostra do G com ampliações de (a)1.000x, (b)10.000x e (c) 50.000x.



Fonte: Relatório de Análise de Qualidade disponibilizado pelo fabricante (Amazonas Grafeno LTDA) e conduzido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNANO) da UFMG (2021).

ANEXO B – Outras imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Grafeno (G)

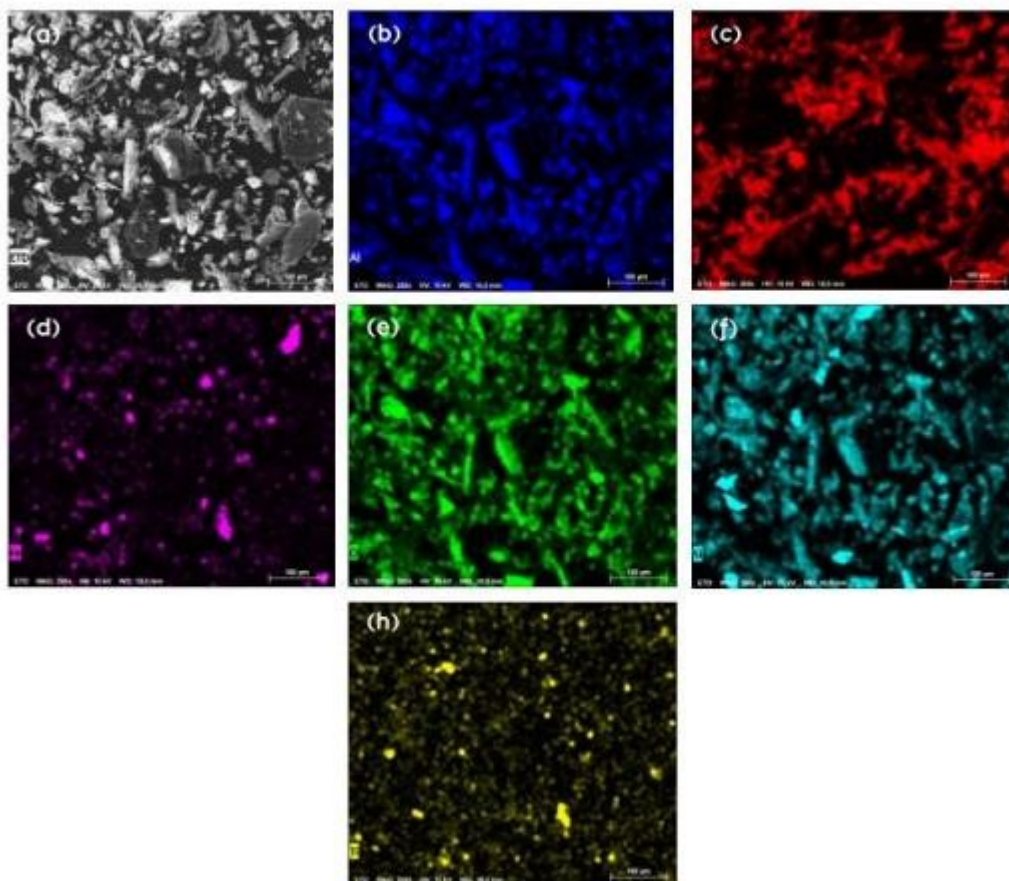
Figura 49 – Micrografias de MEV do G com ampliações de (a)10.000x, (b)50.000x e (c)1000.000x



Fonte: Relatório de Análise de Qualidade disponibilizado pelo fabricante (Amazonas Grafeno LTDA) e conduzido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNANO) da UFMG (2021).

ANEXO C – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mapa de elementos obtido por Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDS) para o Grafeno

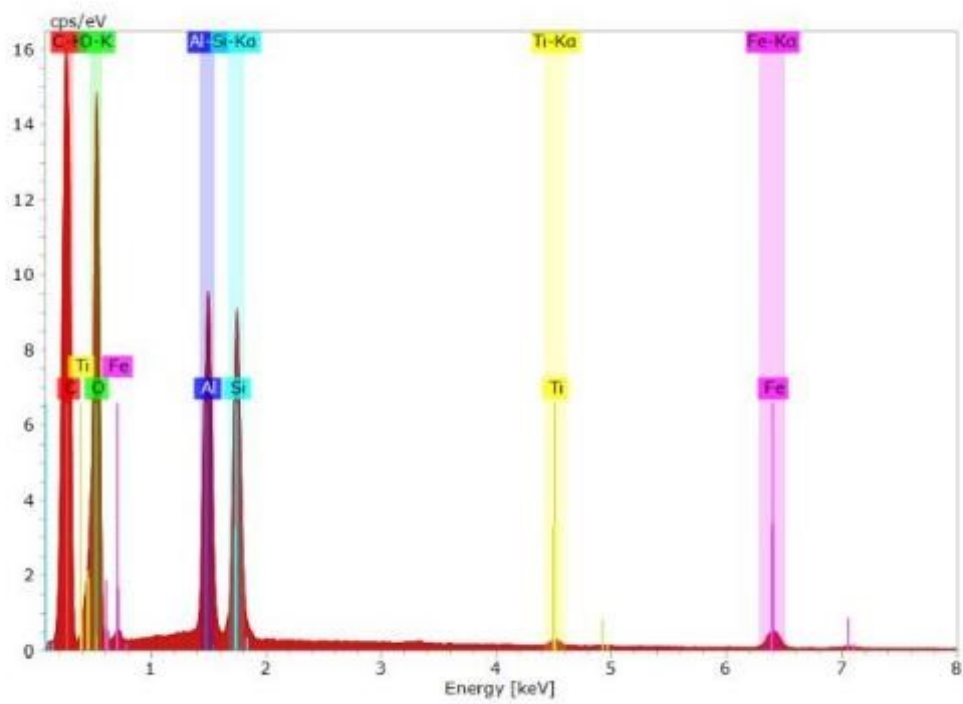
Figura 50 – Imagem de MEV da amostra de G com ampliação de 250x (a) e mapa de elementos obtidos por EDS (Al (b), C (c), Fe (d), O (e), Si (f), Ti (h))



Fonte: Relatório de Análise de Qualidade disponibilizado pelo fabricante (Amazonas Grafeno LTDA) e conduzido pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNANO) da UFMG (2021).

ANEXO D – Espectro de MEV-EDS para o Grafeno

Figura 51 – Espectro de MEV-EDS da amostra de G.



Fonte: Relatório de Análise de Qualidade disponibilizado pelo fabricante (Amazonas Grafeno LTDA) e conduzido pelo Centro de Tecnologia em Nanomaterias e Grafeno (CTNANO) da UFMG (2021).