

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS
EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE DESTILAÇÃO DE
POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTE TÊXTIL

Felipe Henrique Sachett

Caxias do Sul, 2019

Felipe Henrique Sachett

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE DESTILAÇÃO DE
POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado por Dr^a. Camila Baldasso e co-orientado por Dr. Matheus Poletto

Caxias do Sul, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S121d Sachett, Felipe Henrique

Desenvolvimento de membranas de destilação de polifluoreto de vinilideno (PVDF) para tratamento de efluente têxtil / Felipe Henrique Sachett. – 2019.

86 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2019.

Orientação: Camila Baldasso.

Coorientação: Matheus Poletto.

1. Destilação - Indústria têxtil. 2. Álcool. 3. Calor - Condução. 4. Destilação - Indústria. I. Baldasso, Camila, orient. II. Poletto, Matheus, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 66.048:677

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Carolina Machado Quadros - CRB 10/2236

Felipe Henrique Sachett

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DE DESTILAÇÃO DE
POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientado por Dr^a. Camila Baldasso e co-orientado por Dr. Matheus Poletto

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 13 DE DEZEMBRO DE 2019

Orientador: Dr^a. Camila Baldasso

Coorientador: Dr. Matheus Poletto

Banca Examinadora:

Dr. Alan Ambrosi

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Dr. Ademir José Zattera

Universidade de Caxias do Sul - UCS

Dr^a. Venina dos Santos

Universidade de Caxias do Sul - UCS

AGRADECIMENTOS

À meus pais pelo apoio, ajuda e compreensão durante estes período.

Ao meu irmão Maurício pelas conversas francas e rock and roll.

À minha companheira Gabriela pelo ombro amigo nos momentos difíceis e o sorriso nos momentos de vitória.

À todos meus familiares sempre com palavras de incentivo.

À Prof^a Camila Baldasso pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Prof Matheus Poletto sempre solícito a minhas dúvidas e pedidos de ajuda.

Aos colegas de LAMEM representados pela técnica Jocelei Duarte e ao bolsista Leonardo Costamilan por todo auxílio em todas as etapas experimentais.

Aos meus amigos pela compreensão nos momentos importantes que não pude me fazer presente e pelos momentos de descontração.

A CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Ao Grêmio FBPA pelas alegrias e problemas psicológicos causados neste período.

À todos que de alguma maneira ajudaram neste período.

“...The nation behaves well if it treats the natural resources as assets which it must turn over to the next generation increased; and not impaired in value. Conservation means development as much as it does protection.”

- Theodore Roosevelt, Jr.

RESUMO

O setor têxtil é de vital importância na economia brasileira, sendo o segundo setor que mais empregou no Brasil em 2017. Este segmento de indústria é caracterizado pelo uso intensivo de água em diversas etapas de produção, gerando grande quantidade de efluente aquoso. O efluente apresenta composição complexa, dificultando seu tratamento, pois possui além de uma ampla gama de corantes, compostos tóxicos e carcinogênicos, tornando o processo de tratamento de vital importância. A tecnologia de membranas se mostra uma tecnologia viável para o tratamento de efluentes líquidos, sendo uma boa alternativa a métodos clássicos. Dentro dos processos de separação por membranas, a destilação com membranas vem ganhando importância no século XXI, devido a sua eficiência na purificação de soluções aquosas e fácil operação, sendo os estudos deste processo, mais recentes que outros processos de separação com membranas como, por exemplo, nanofiltração e osmose inversa. Devido ao fato de ser uma tecnologia que somente nos últimos anos vem ganhando espaço no cenário científico, existem poucos estudos sobre o processo e fabricação de membranas específicas para o mesmo. Muito ainda deve ser desenvolvido para se escalar o processo do nível laboratorial para o industrial. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) pelo processo de inversão de fases em não solvente (NIPS) para o processo de destilação com membranas. Água destilada e etanol (em diferentes proporções) foram testados como não solvente e N,N'-dimetilformamida (DMF) como solvente. Ensaio de caracterização de propriedades físicas, químicas, morfológicas e térmicas da membrana foram realizados e testes de retenção de sais e corantes para determinar a capacidade das membranas de realizar o processo proposto. A análise de ângulo de contato descartou a utilização de água destilada pura como não solvente, devido ao caráter hidrofílico obtida pela membrana. A pressão de invasão de líquido mostrou que as amostras produzidas com etanol puro se tornaram excessivamente frágeis, impossibilitando a utilização das mesmas. As amostras obtidas em banhos com misturas de água e etanol foram utilizadas para a sequência dos testes de caracterização e de destilação. A análise de MEV indicou que com o aumento da concentração de etanol houve uma diminuição na ocorrência de macroporos e o aumento da formação de espaços vazios no interior da amostra. As análises de DRX e FTIR indicaram que com a metodologia proposta, as membranas apresentam fases amorfa, α e β . As análises térmicas apontaram que cerca de 7 % da massa de polímero utilizado é na verdade plastificante, e que as amostras apresentaram cristalinidade acima de 62 %. As membranas se mostram efetivas para a retenção dos poluentes testados, sendo a amostra sintetizada com banho de coagulação com 50% v/v de etanol com melhor retenção de sais e a membrana com 25% v/v de etanol a retenção de corantes. Este trabalho atingiu seu objetivo de preparar membranas poliméricas para o processo de destilação com membranas, mostrando o grande potencial futuro da técnica.

Palavras-chave: NIPS, Etanol, Condutividade, PSM, Hidrofóbica

ABSTRACT

The textile industry is of vital importance in the Brazilian economy, being the second sector with most employees in Brazil in 2017. This industry segment is characterized by the intensive use of water in various stages of production, generating large amount of aqueous effluent. The effluent has a complex composition, making it difficult to treat because it has a wide range of dyes, toxic and carcinogenic compounds, making the treatment process vitally important. Membrane separation technology proves to be a viable technology for the treatment of liquid effluents, being a good alternative to classic methods. Within membrane separation processes, membrane distillation has gained importance in the 21st century due to its efficiency in purifying aqueous solutions and simplicity of operation. Studies of this process are more recent than other membrane separation processes such as nanofiltration and reverse osmosis. Due to the fact that it is a technology that only in recent years has been gaining ground in the scientific scenario, there are few studies on the process and manufacture of specific membranes for it, so much has yet to be developed to scale the process from laboratory level to the industrial one. Thus, this work aims the development of polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the non-solvent phase inversion process (NIPS) for the membrane distillation process. Distilled water and ethanol (in different proportions) were tested as non-solvent and N,N'-dimethylformamide (DMF) as solvent. Characterization tests of physical, chemical, morphological and thermal properties of the membrane were performed and salt retention tests to determine the membranes ability to perform the proposed process. Contact angle analysis ruled out the use of pure distilled water as a non-solvent due to the hydrophilic character of the sample. The pressure of liquid invasion showed that the samples produced with pure ethanol became excessively fragile, making their use impossible. Membrane samples obtained with mixtures of water and ethanol as non-solvent were used for the characterization and distillation testing sequence. SEM analysis indicated that increasing the ethanol concentration there was a decrease in macropore occurrence and increased void formation inside the sample. The XRD and FTIR analyzes indicated that with the proposed methodology, the membranes present amorphous, α and β phases. Thermal analysis indicated that about 7% of the polymer mass used is actually plasticizer, and that the samples presented crystallinity above 62%. The membranes are effective for retention of the pollutants tested, with the sample synthesized with a 50% v/v ethanol coagulation bath with better salt retention and the 25% v/v ethanol membrane with dye retention. This work achieved its goal of preparing polymeric membranes for the membrane distillation process, showing the great future potential of the technique.

Keywords: NIPS, Ethanol, Conductivity, MSP, Hydrophobic

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	16
3.1.1	Histórico da indústria têxtil no Brasil	16
3.1.2	Indústria têxtil brasileira na atualidade	17
3.1.3	Tipos de tecido	17
3.2	Corantes.....	17
3.2.1	Azul de Remazol	19
3.3	efluente têxtil.....	19
3.4	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR Membranas	21
3.4.1	Histórico	21
3.4.2	Definição	21
3.4.3	<i>Fouling</i>	23
3.5	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS.....	24
3.6	PROCESSO DE DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS	24
3.6.1	Destilação com membranas de contato direto (DCMD)	25
3.6.2	Destilação com membranas a vácuo (VMD)	26
3.6.3	Limitações dos processos com membranas de destilação.....	27
3.6.4	Desenvolvimento de membranas de destilação.....	27
3.6.4.1	Materiais de preparo.....	27
3.6.4.2	Métodos de síntese de membranas	29
3.6.5	Estado da arte	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	MATERIAIS	34
4.1.1	Polímero	34
4.1.2	Solvente.....	34
4.1.3	Não-Solvente.....	34

4.2	MÉTODOS.....	34
4.2.1	Confecção das membranas	35
4.2.2	Análises preliminares	37
4.2.2.1	Ângulo de contato	37
4.2.2.2	Espessura.....	38
4.2.2.3	Pressão de invasão de líquido (LEP).....	38
4.2.3	Caracterização das membranas	39
4.2.3.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	39
4.2.3.2	Difração de raio X (DRX).....	39
4.2.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
4.2.3.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	39
4.2.3.5	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão energia (MEV-EDS)	40
4.2.3.6	Densidade e porosidade.....	40
4.2.3.7	Resistência química.....	41
4.2.4	Testes do sistema de VDM	41
4.2.4.1	Montagem do sistema de Destilação com membranas	41
4.2.4.2	Fluxo de destilado	42
4.2.4.3	Retenção de sal.....	43
4.2.4.4	Retenção de corantes.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	ANÁLISES PRELIMINARES	45
5.1.1	Ângulo de contato (θ).....	45
5.1.2	Espessura.....	46
5.2	PRESSÃO DE INVASÃO DE LÍQUIDO (LEP)	47
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	48
5.3.1	Difração de raios X (DRX)	48
5.3.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	49
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
5.3.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	55
5.3.5	Análise termogravimétrica (TGA)	56
5.3.6	Densidade e porosidade.....	58

5.3.7 Resistência química.....	58
5.4 TESTES DO SISTEMA DE VMD	59
5.4.1 Fluxo de destilado	59
5.4.2 Retenção de sais	59
5.4.3 Retenção de corantes.....	62
5.4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) após os testes de retenção com corante	64
6 CONCLUSÃO	68
6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos usuais de separação com membranas, sua força motriz e aplicações	22
Tabela 2. Características desejadas para membranas de destilação	25
Tabela 3. Espessura de facas utilizadas.....	36
Tabela 4. Formulações de banho de coagulação.....	37
Tabela 5. Membrana e ângulo de contato com água resultante.....	45
Tabela 6. Espessura de faca e espessura de membrana resultante	46
Tabela 7. Pressão de invasão de líquido das membranas	47
Tabela 8. Atribuições de onda.....	50
Tabela 9. Temperaturas e entalpia de fusão e temperatura de cristalização das amostras.....	55
Tabela 10. Cristalinidade aparente das amostras.....	56
Tabela 11. Eventos de degradação da amostra durante a análise de TGA.....	57
Tabela 12. Densidade e porosidade das amostras sintetizadas.....	58
Tabela 13. Teste de retenção de sais da membrana Bm 1.....	60
Tabela 14. Teste de retenção de sais da membrana Bm 2.....	61
Tabela 15. Teste de retenção de sais da membrana Bm 3.....	61
Tabela 16. Ensaio de retenção de RBBR pela membrana Bm 1	62
Tabela 17. Ensaio de retenção de RBBR pela membrana Bm 2	63
Tabela 18. Ensaio de retenção de RBBR pela membrana Bm 3	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais classes de corantes e suas características.....	9
---	---

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do azul de remazol.....	19
Figura 2. Representação de membranas simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas)..	23
Figura 3. Configuração de um módulo genérico de DCMD	26
Figura 4. Configuração de um módulo genérico de VMD.....	27
Figura 5. Representação estrutural do polímero.....	28
Figura 6. Configuração estrutural das diferentes fases cristalinas do PVDF.	29
Figura 7. Fluxograma da metodologia	35
Figura 8. Fluxograma de processo	36
Figura 9. Sistema de determinação da LEP.....	38
Figura 10. Sistema de destilação com membranas a vácuo.	42
Figura 11. Gota d'água sobre a superfície das diferentes membranas	45
Figura 12. Difração de Raios X.....	49
Figura 13. FTIR-ATR das amostras de membranas.....	50
Figura 14. Microscopias das superfícies das membranas com diferentes condições de inversão de fases	52
Figura 15. Microscopias transversais das membranas com diferentes condições de inversão de fases	54
Figura 16. Calorimetria exploratória diferencial das amostras	55
Figura 17. Análises termogravimétricas das amostras de membranas e o polímero base.	57
Figura 18. Fluxo de destilado com água ultrapura.....	59
Figura 19. MEV-EDS do corante RBBR utilizado	64
Figura 20. MEV-EDS da membrana Bm 1. A – Superfície; B – Transversal	65
Figura 21. MEV-EDS da membrana Bm 2. A – Superfície; B – Transversal	66
Figura 22. MEV-EDS da membrana Bm 3. A – Superfície; B – Transversal	67

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial tem como consequência uma maior demanda de produtos industrializados. Durante a produção da maioria destes produtos ocorre a geração de resíduos, que são passíveis de ocasionar danos ambientais. Um setor que gera grandes quantidades de resíduos é o da indústria têxtil. O Brasil destaca-se como a quinta maior indústria de produtos têxteis do mundo, tendo faturado 45 bilhões de dólares em 2017 (ABIT, 2018).

A indústria têxtil gera grandes volumes de efluentes, sendo que esses efluentes se caracterizam por apresentarem uma ampla gama de compostos químicos tóxicos e carcinogênicos, além de corantes que impedem a entrada de luz nos meios aquáticos, reduzindo a concentração de oxigênio dissolvido. Devido ao caráter altamente poluidor desses efluentes, a legislação ambiental vem sendo ajustada e ficando cada vez mais rígida sobre o setor (YUKSELER *et al.*, 2017). O tratamento deste efluente é realizado por processos de coagulação e floculação ou lodo ativado. Estes métodos conseguem atingir os parâmetros mínimos exigidos por lei para o descarte da água na natureza, mas apresentam produção de grande quantidade de lodo residual e elevado custo de processo.

Uma técnica que demonstra potencial para o tratamento do efluente têxtil é o processo de destilação com membranas. Na destilação com membranas, diferentemente de métodos usuais de membranas, a força motriz de separação do processo ocorre pela diferença de temperatura nas faces da membrana, gerando uma diferença de pressão de vapor do líquido que está sendo processado. Devido à utilização de membranas hidrofóbicas, somente vapores passam da corrente de alimentação para a corrente de permeado (EYKENS *et al.*, 2017).

Devido a tecnologia de destilação com membranas ser relativamente recente, ainda são necessários estudos sobre as técnicas de preparo de membranas, específicas para este tipo de processo. Os polímeros mais utilizados para a produção destas membranas são os fluoropolímeros, como o fluoreto de polivinilideno (PVDF) e o politetrafluoretileno (PTFE). O método de inversão de fases é muito utilizado para a síntese de membranas poliméricas por ser um método flexível, sendo capaz de sintetizar membranas com características diferentes alterando poucos parâmetros do processo (CUI; DRIOLI; LEE, 2014).

Diante deste contexto, este trabalho visa o desenvolvimento de membranas poliméricas para o processo de destilação com membranas, e a utilização das membranas

sintetizadas para o tratamento de efluentes proveniente da indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar membranas para o processo de destilação com membranas de PVDF pelo método de inversão de fases em não solvente (NIPS), para aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar as características morfológicas, térmicas, químicas e físicas das membranas desenvolvidas.

Avaliar as consequências da mudança de não solvente nas características (morfológicas, térmicas, químicas e físicas) das membranas.

Avaliar as membranas desenvolvidas para o tratamento de soluções sintéticas contendo, separadamente, sais e corante.

Propor dentre as formulações testadas a mais promissora para a aplicação final da membrana.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

3.1.1 Histórico da indústria têxtil no Brasil

No Brasil, desde a época colonial, culturas de algodão se mostravam uma ótima fonte de renda no norte e nordeste do país. Porém, a manufatura em solo brasileiro do mesmo foi proibida por decreto real. Somente com a mudança da corte real portuguesa para o Brasil em 1808 a fabricação de produtos têxteis foi autorizada, mas as altas tarifas da época inviabilizaram grandes negócios (FUJITA; JORENTE, 2015).

Somente em 1844 a indústria têxtil nacional começou a crescer, devido a uma nova lei que taxava de 20 a 60% diversos produtos importados, entre eles os tecidos. As primeiras fábricas de tecelagem se estabeleceram na Bahia, migrando para o centro-sul com a construção das primeiras estradas de ferro. A primeira empresa a ser aberta no estado do Rio Grande do Sul foi a Companhia e Fiação e Tecidos Porto Alegre, inaugurada em 1891 (FUJITA; JORENTE, 2015).

Com o início da 1ª Guerra Mundial, muitas das indústrias têxteis do Brasil fecharam e as que não fecharam foram obrigadas a diminuir a carga horária de funcionamento, sendo que a produção somente abastecia o mercado interno. Um cenário diferente aconteceu durante a 2ª Guerra Mundial, período no qual a indústria brasileira, percebendo as dificuldades de produção dos países envolvidos na guerra, ganhou espaço no mercado de exportações, crescendo 15 vezes no número de exportações quando comparando o pré e pós-guerra (FUJITA; JORENTE, 2015).

Na década de 90, com a abertura comercial do Brasil, as indústrias sofreram diversas alterações devido a nova concorrência global. As plantas fabris têxteis se encontravam muito defasadas tecnologicamente, causando a falência de diversas pequenas empresas, e a necessidade de atualização das que sobreviveram. Nesta década, foi verificado um forte movimento das fábricas para a região nordeste, devido aos incentivos fiscais oferecidos pelos governos locais e a mão-de-obra barata (FUJITA; JORENTE, 2015).

3.1.2 Indústria têxtil brasileira na atualidade

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias Têxteis e Confecção (ABIT), a indústria têxtil faturou 45 bilhões de dólares no ano fiscal de 2017. No segmento das indústrias de transformação, foi a segunda que mais empregou com 1,479 milhão de empregados diretos, perdendo somente para indústrias de alimentos e bebidas. Além disso, no ano de 2017, a produção foi de 5,9 bilhões de peças de vestuário, totalizando cerca de 1,7 milhões de toneladas de produtos.

O Brasil é o 5º maior produtor têxtil e 4º maior produtor de malhas do mundo, sendo que a maior parte do consumo ocorre no mercado interno. Além disso, é o único país no ocidente ainda a apresentar a cadeia têxtil completa indo da desde o plantio de algodão, manufatura da matéria-prima, confecção, varejo e desfiles de moda (ABIT, 2018).

3.1.3 Tipos de tecido

As fibras utilizadas para a confecção de tecidos podem ser separadas em dois grandes grupos, as naturais e as sintéticas. As fibras naturais são encontradas em diversas espécies de plantas, e seu principal componente é a celulose. Estas fibras ao serem extraídas da natureza apresentam outros compostos como, por exemplo, gomas, resinas, pigmentos e lignina, sendo este último o principal contaminante encontrado em fibras naturais (TWARDOKUS, 2004). As fibras sintéticas são produzidas principalmente de produtos sintetizados a partir do petróleo como as poliamidas (Nylon) e o poliéster (HOUCK *et al.*, 2015).

3.2 CORANTES

Na indústria têxtil, o processo de tingimento é essencial para a qualidade do produto final. A fim de assegurar propriedades como resistência ao desbotamento e fixação de cor, o corante utilizado deve apresentar alta afinidade com a fibra, uniformidade de cor, ser resistente ao desbotamento e ser viável do ponto de vista econômico. Para atingir estas propriedades em todos os tipos de fibras, diferentes classes de corantes são utilizadas. (GUARATINI; VALNICE; ZANONI, 2000).

Os corantes são classificados de duas maneiras, sendo a primeira delas grupo cromóforo responsável pela cor. Os principais grupos cromóforos são: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e

triazina. A segunda classificação se dá pela forma de aplicação do corante. As classes de corantes mais utilizadas e sua descrição segundo Guaratini, Valnice e Zanoni (2000) são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1. Principais classes de corantes e suas características (Guaratini, Valnice e Zanoni (2000))

Classe de Corante	Descrição
Diretos	Neste grupo de corantes, os compostos são solúveis em água e servem para tingir fibras que contém celulose. Possui como grupo cromóforo sempre mais de um grupo azo. O interesse por essa classe de corantes vem aumentando, pois, os mesmos apresentam alto grau de exaustão durante o processo de tingimento, até 95%, diminuindo custos de tingimento e o tratamento de seu efluente.
Reativos	Os corantes reativos possuem um grupo eletrofílico que reage com grupos hidroxila, presentes em fibras que contenham celulose. Esta classe de corantes tem como grupo cromóforo as funções azo e antraquinona. A fixação da cor na fibra se dá pela substituição do grupo nucleofílico do corante pela hidroxila da fibra. São altamente solúveis em água e apresentam boa estabilidade de cor. Apresenta grau de fixação de 50 a 80%.
Azoicos	São compostos insolúveis em água, e sendo assim, para sua aplicação são sintetizados sobre a fibra durante o tingimento. Um corante precursor é diluído em água, e após a adição de um sal, uma reação ocorre, sendo produzido sobre a fibra o corante desejado. Possui alto grau de fixação e boa resistência a intempéries.
Ácidos	Esta classe de corantes é ionizável em água, e é aplicado em fibras de origem animal, como a seda e a lã. Pelo fato de apresentar uma ampla gama de grupos cromóforos, possui grande faixa de cores e apresenta boa fixação.
À cuba	Os compostos são insolúveis em água, sendo assim sua aplicação em meio alcalino. É muito utilizado para a aplicação em algodão, por apresentar fixação elevada. Sua utilização vem diminuindo com o passar dos anos, devido aos danos ambientais causados para sua produção.
Dispersos	Os corantes dispersos são utilizados em fibras de celulose e hidrofóbicas como, por exemplo, Nylon e poliéster. No processo de tingimento são utilizados agentes dispersantes, para facilitar o contato entre a fibra e o corante.

Dentre os diversos corantes utilizados na indústria têxtil, o azul de remazol se destaca com um corante sintético com elevado potencial poluidor.

3.2.1 Azul de Remazol

O azul de Remazol, também conhecido por sua sigla em inglês RBBR (Remazol Brilliant Blue R), é um corante reativo e um dos corantes mais importantes da indústria têxtil (OSMA; TOCA-HERRERA; RODRÍGUEZ-COUTO, 2010). Este corante é uma antraquinonina vinilsulfona muito resistente a oxidação, devido a estabilização da molécula por ressonância. O RBBR tem um longo tempo de meia vida, sendo de 46 anos em meio aquoso a pH 7 e 25 °C. Ainda este corante apresenta baixa capacidade e fixação a fibras no processo de tingimento, ficando no intervalo de 75 a 80 % do corante utilizado. Devido ao elevado tempo necessário para a degradação natural deste corante e a toxicidade do mesmo para os ambientes aquáticos é importante descobrir novas técnicas para retirar o corante de efluentes (MEMON; MEMON, 2012). Na Figura 1 é apresentado a estrutura química do RBBR.

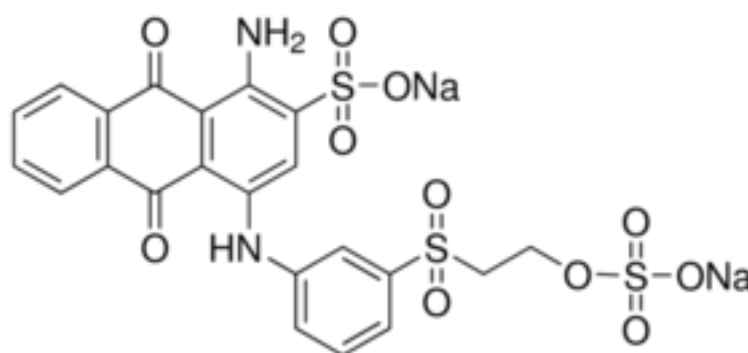


Figura 1. Estrutura química do azul de remazol. (HADIBARATA; KRISTANTI, 2011)

3.3 EFLUENTE TÊXTIL

Na indústria têxtil, o efluente é a preocupação primária quando se fala em danos ambientais, muito à frente de sólidos ou gases nocivos. O problema do efluente aquoso reside no fato dos grandes volumes de água que são utilizados em diversas etapas do processamento, que ao serem descartados carregam consigo ampla gama de componentes químicos como, corantes, metais, compostos fenólicos e outros compostos tóxicos. Sendo assim, devido a heterogeneidade do efluente, tratamentos usuais utilizados em outros resíduos aquosos não surtem o efeito desejado (YUKSELER *et al.*, 2017).

As principais características do efluente têxtil são sua elevada demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Na classe de corantes

reativos, entre 10% e 20% do corante utilizado durante processo de tingimento é descartado como efluente, gerando entre 100 e 150 litros de efluente para cada quilograma de produto (RIERA-TORRES; GUTIÉRREZ-BOUZÁN; CRESPI, 2010).

Os processos mais utilizados pela indústria para realizar o tratamento deste tipo de efluente são a coagulação e a floculação. Neste processo, é adicionado ao efluente um composto coagulante, que desestabiliza as partículas em suspensão, fazendo que as mesmas coagulem. Posteriormente ocorre o processo de floculação. Os particulados aos poucos vão coagulando e formando flocos que com o passar do tempo, e devido a uma agitação constante e de baixa intensidade, vão aumentando de tamanho (SCHOLZ, 2016).

O tratamento microbiológico com lodo ativado é utilizado para a redução da DQO e DBO do efluente. O principal obstáculo na utilização deste método está no fato que os microrganismos utilizados para o tratamento não possuem a capacidade de degradar a grande maioria dos corantes e outros compostos utilizados no processamento das fibras (ALLÈGRE *et al.*, 2006).

Os processos citados anteriormente conseguem atingir os parâmetros mínimos para que a água possa ser descartada na natureza, porém os mesmos apresentam grande quantidade de lodo residual, que deve ser descartado em local apropriado, acarretando em custos para as empresa. Desta forma, processos com menores custos e gerando menos resíduos são pesquisados atualmente pela comunidade científica (RIERA-TORRES; GUTIÉRREZ-BOUZÁN; CRESPI, 2010).

Uma técnica muito pesquisada e que já começa a ser utilizada pela indústria é o tratamento de oxidação avançada. Nesta técnica um composto com forte caráter oxidante como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), é adicionado ao efluente. As principais dificuldades de utilização destes compostos é a instabilidade e a dificuldade de se solubilizar a molécula de ozônio no líquido. Além disso, a grande quantidade de lodo resultante da utilização de peróxido de hidrogênio acarreta na necessidade de se destinar este lodo a um aterro, elevando o custo do processo e criando outro problema ambiental se descartado indevidamente (ZHENG; WANG; WANG, 2015).

A adsorção em carvão ativado é outra alternativa viável para o tratamento de diversos efluentes industriais. Isso se deve a sua alta eficiência de remoção de contaminantes, elevada área superficial e boa velocidade de adsorção. Este método tem como problemas o elevado custo e os danos ambientais causados na obtenção de carvão ativado, que é produzido do carvão mineral (DJILANI *et al.*, 2015). Outra técnica que se mostra viável para o tratamento de efluentes são os processos de separação por

membranas, que apresentam a vantagem de não necessitarem a utilização de reagentes durante o processo e apresenta elevada rejeição de compostos do efluente têxtil como corantes e outros compostos poluentes.

3.4 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

3.4.1 Histórico

O processo de separação por membranas é uma tecnologia considerada recente quando comparada aos processos clássicos de separação. O conceito do processo foi definido no final do século XVIII por biólogos e bioquímicos. Estes profissionais observavam o funcionamento das paredes celulares, percebendo que as mesmas somente permitiam a passagem dos compostos de interesse para o funcionamento celular (MULDER, 1996).

O estudo de membranas sintéticas teve início na década de 1920, com o fim da 1ª Guerra Mundial. O primeiro processo desenvolvido foi de microfiltração para a filtração de bactérias em águas laboratoriais. O grande avanço nos estudos da área de membranas foi na década de 50, com a confecção das primeiras membranas de diálise na Holanda, que começaram a ser utilizadas na medicina para filtração de sangue como um rim artificial em pacientes com problemas renais (MULDER, 1996).

3.4.2 Definição

Segundo Mulder (1996), membranas são definidas como barreiras semipermeáveis e seletivas que separam duas fases de uma mistura em um nível microscópico. As membranas podem ser divididas em membranas naturais, como as encontradas nas paredes celulares, e membranas sintéticas, de polímeros, metais ou cerâmicas, sendo que os materiais mais amplamente utilizados são os poliméricos.

Existem diversos processos de separação por membranas, e cada um utiliza uma membrana com características e propriedades específicas. Uma das formas de classificar os processos é segundo a força motriz utilizada para a separação dos compostos da solução (MULDER, 1996).

Na Tabela 1 encontra-se, resumido, alguns processos mais comuns de separação por membranas, sua força motriz e utilizações comuns para cada processo. Quanto a morfologia das membranas, é possível dividir as membranas baseadas em sua porosidade e simetria dos poros.

No quesito de porosidade das membranas, elas podem ser classificadas como densas ou porosas. As membranas porosas realizam a separação dos compostos da solução por tamanho do composto, como é o caso da microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. As membranas de destilação também são classificadas como porosas, porém seu mecanismo de separação ocorre devido a incapacidade de o líquido permear a membrana. As membranas densas são utilizadas na separação de gases e pervaporação, sendo que a separação ocorre devido a afinidade dos compostos com o material da membrana (MULDER, 1996).

Tabela 1. Processos usuais de separação com membranas, sua força motriz e aplicações. Adaptado de Mulder (1996) e Thürmer (2010)

Processo	Força motriz	Aplicação
Microfiltração	Diferença de pressão	- Clarificação de vinhos e cervejas - Concentração de células
Ultrafiltração	Diferença de pressão	- Concentração de proteínas - Recuperação de óleos
Nanofiltração	Diferença de pressão	- Purificação de enzimas - Concentração de lactose
Osiose inversa	Diferença de pressão	- Dessalinização de águas
Separação de gases	Diferença de pressão Diferença de concentração	- Fracionamento do ar
Diálise	Diferença de concentração	- Rim artificial
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico	- Concentração de soluções salinas - Purificação de águas
Pervaporação	Diferença de concentração	- Separação de isômeros - Purificação de fármacos
Destilação com membranas	Diferença de temperatura	- Dessalinização de águas - Tratamento de efluentes

Em relação à simetria de poro, as membranas são subdivididas em simétricas e assimétricas. As membranas simétricas, ou isotrópicas, apresentam mesma morfologia por toda a extensão da membrana, sendo porosa ou densa. No caso da assimétricas, ou anisotrópicas, a membrana usualmente apresenta uma fina camada na superfície que pode ou não apresentar poros, sendo suportada por outra camada de maior porosidade

(HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). Uma representação das membranas simétricas e assimétricas pode ser vista na Figura 2.

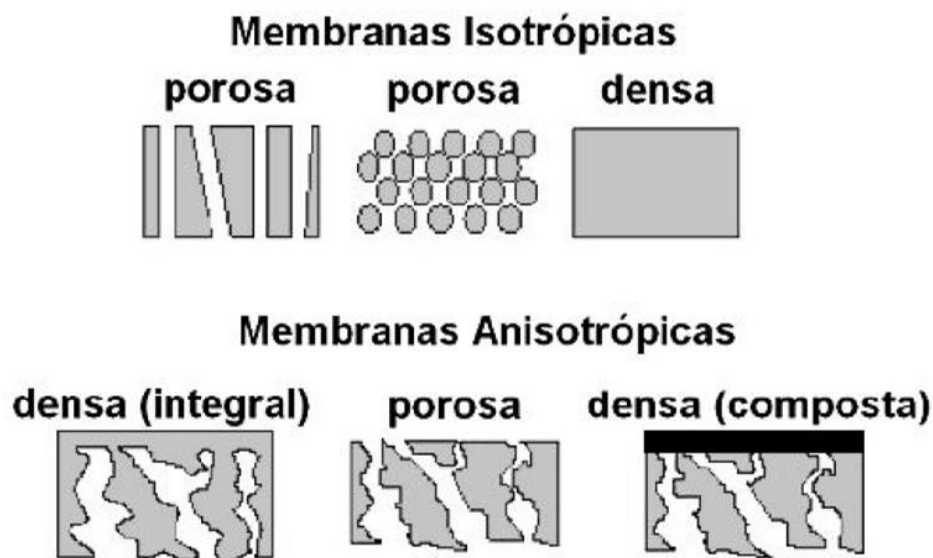


Figura 2. Representação de membranas simétricas (isotrópicas) e assimétricas (anisotrópicas). (Adaptado de Habert; Borges; Nobrega (2006)).

3.4.3 *Fouling*

Fouling consiste no acúmulo de matéria na membrana durante a operação, resultando em uma diminuição na transferência de massa e, conseqüentemente, a diminuição do fluxo de permeado. Este acúmulo pode ocorrer na superfície ou no interior dos poros da membrana, ou ainda das duas formas. O *fouling* é quantificado medindo-se o fluxo de água pura pré e pós utilização da membrana com alguma solução (MILLER *et al.*, 2017).

Segundo Mulder (1996), é possível classificar o tipo de *fouling* levando em conta o agente causador e modo de retenção desse agente. Três diferentes agentes são observados, sendo eles particulados em geral, precipitado orgânico como células e precipitado inorgânico como carbonatos. Esses agentes podem causar *fouling* de quatro diferentes maneiras, por formação de torta (“cake layer”), precipitação, bloqueio de poro e adsorção.

Ainda existe o *biofouling*, que acontece quando microrganismos se depositam e, conseqüentemente, se desenvolvem e metabolizam sobre a superfície ou nos poros das membranas. Esta categoria de *fouling* é a mais preocupante entre todas, pois os microrganismos que ali estão podem vir a degradar a membrana, fazendo-se necessário a substituição da membrana, acarretando maiores custos ao processo (CHANG; LEE; LEE, 2019).

3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Devido às características do efluente têxtil, o tratamento do mesmo é passível de ser realizado por permeação em membranas. O processo de membranas mais utilizado para o tratamento do efluente têxtil é o de nanofiltração. A separação dos compostos é realizada por retenção de compostos maiores que o poro da membrana e repulsão eletrostática. Um fator limitante deste método é a alta taxa de *fouling* (LIN *et al.*, 2015).

A fim de minimizar o problema de *fouling* ocorrido nas membranas de nanofiltração, pré-tratamentos são utilizados, sendo comum a coagulação e floculação (RIERA-TORRES; GUTIÉRREZ-BOUZÁN; CRESPI, 2010), e o tratamento biológico do efluente (SAHINKAYA; YURTSEVER; ÇINAR, 2017). Mesmos estes processos sendo efetivos para o tratamento de efluente têxtil, novas tecnologias são pesquisadas, dentre elas a destilação com membranas.

A destilação com membranas vem mostrando potencial para o tratamento do efluente têxtil, destacando-se dois pontos: (i) Os corantes e outros químicos presentes no efluente têxtil são em sua maioria compostos não voláteis, sendo assim não passariam para a corrente de permeado; (ii) usualmente o líquido sai entre 70 e 80 °C do ambiente fabril, sendo assim, o mesmo não necessitaria ser aquecido, diminuindo os custos de operação (LI *et al.*, 2018).

3.6 PROCESSO DE DESTILAÇÃO COM MEMBRANAS

A força motriz de separação no processo de destilação com membranas é a diferença de temperatura entre os dois fluidos que estão em contato com a membrana. A corrente de alimentação é aquecida, enquanto a corrente de permeado é resfriada. Esta diferença de temperatura ocasiona uma diferença de pressão de vapor entre os dois lados. Desta maneira, o vapor passa da corrente de alimentação para o permeado. Devido à natureza da força motriz, macromoléculas e a totalidade dos compostos não voláteis ficam retidos na corrente do concentrado (ALKHUDHIRI; DARWISH; HILAL, 2012; EYKENS *et al.*, 2017).

Segundo Eykens *et al.* (2017), atualmente são utilizadas membranas de microfiltração para a realização do processo, porém isso não é o mais indicado, pois estas membranas não são sintetizadas especificamente para o processo. Sendo assim, pesquisadores têm focado seus estudos nos últimos anos para produzir membranas

específicas para o processo de destilação com membranas (EYKENS *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2018; KHUMALO *et al.*, 2019a). As principais características desejadas para as membranas de destilação estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características desejadas para membranas de destilação. Adaptado de Eykens *et al.* (2017)

Parâmetro	Efeito no processo	Valores da literatura	Recomendado
Ângulo de contato com água	Resistência à infiltração de líquido	80° - 160°	> 90° Maior possível
Pressão de invasão de líquido	Resistência à infiltração de líquido	0,5 - 4,6 bar	> 2,5 bar
Diâmetro de poro	Fluxo e eficiência energética	0,012 - 1,2 µm	0,1 - 1 µm
Porosidade	Fluxo, resistência mecânica e eficiência energética	38% - 90%	80%
Espessura	Fluxo, resistência mecânica e eficiência energética	10 - 200 µm	Salinidade da alimentação Baixa: 30 - 60 µm Alta: 2 - 700 µm
Condutividade térmica	Fluxo e eficiência energética	0,031-0,057 W/(m.K)	Menor possível

Existem quatro configurações de processo para conduzir a destilação com membranas: destilação com membranas com gás de arraste (SGMD), destilação com membranas com *air gap* (AGMD), destilação com membranas de contato direto (DCMD) e destilação com membranas a vácuo (VMD), sendo as configurações em DCMD e VMD amplamente utilizadas e pesquisadas (ABU-ZEID *et al.*, 2015).

3.6.1 Destilação com membranas de contato direto (DCMD)

A DCMD é um processo muito utilizado para dessalinização de água. Trata-se da configuração de destilação com membranas mais pesquisada entre as citadas, principalmente por apresentar facilidade de operação do processo e baixo custo de manutenção. Apresenta como principal limitação a elevada quantidade de calor transferido da corrente de alimentação para a corrente de permeado por condução,

diminuindo a diferença de temperatura entre as correntes e diminuindo conseqüentemente o fluxo de permeado (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017).

A destilação com membranas de contato direto ocorre com a membrana em contato somente com fases líquidas. A corrente de alimentação aquecida entra em contato com a membrana em um dos lados, e no outro lado o permeado entra em contato com a membrana a temperatura menor do que a alimentação, criando-se um gradiente de temperatura (RAMLOW; MACHADO; MARANGONI, 2017). Uma representação do módulo da membrana nesta configuração é apresentado na Figura 3.

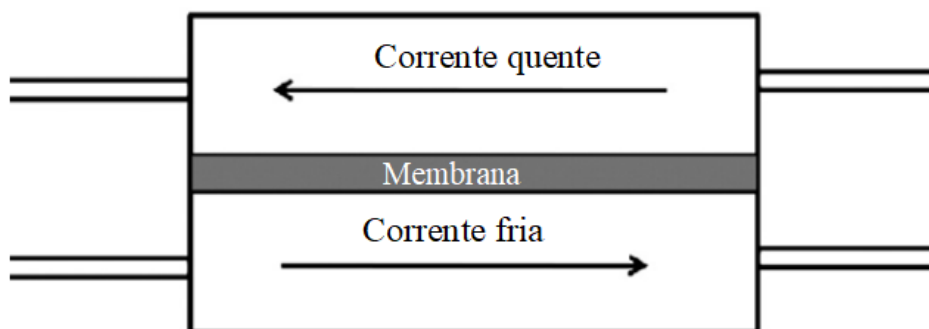


Figura 3. Configuração de um módulo genérico de DCMD (Adaptado de Alkhudhiri; Darwish; Hilal (2012))

3.6.2 Destilação com membranas a vácuo (VMD)

O processo de destilação com membranas a vácuo tem como característica uma menor temperatura de operação, menor exigência de propriedades mecânicas das membranas e alcançam maiores valores de rejeição de sais não voláteis quando comparado a outras técnicas. Tem vantagem sobre as outras configurações de destilação com membranas ao apresentar maior gradiente de pressão parcial entre o lado da alimentação e permeado. Sendo assim, maiores fluxos de permeado são alcançados e, apresenta melhor eficiência energética (ABU-ZEID *et al.*, 2015).

Nesta configuração, a alimentação quente entra em contato com a membrana, e no outro lado da membrana aplica-se vácuo para gerar o gradiente de pressão de vapor necessário para que a separação ocorra. É necessária a utilização de um condensador na corrente de permeado, que é uma desvantagem em comparação a DCMD (ABU-ZEID *et al.*, 2015). Uma representação do módulo da membrana nesta configuração é apresentada na Figura 4.

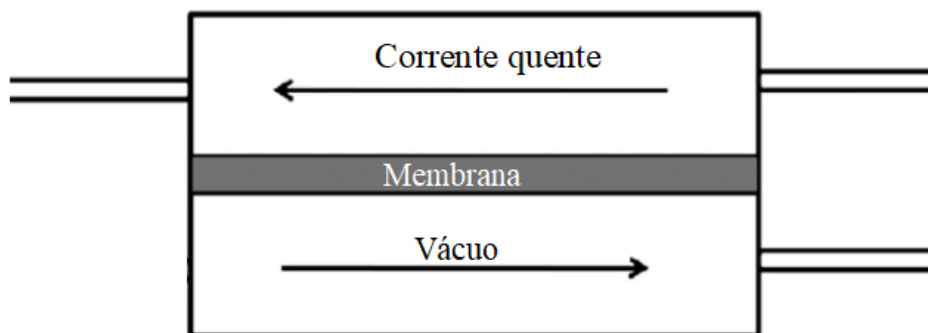


Figura 4. Configuração de um módulo genérico de VMD (Adaptado de Alkhudhiri; Darwish; Hilal (2012))

3.6.3 Limitações dos processos com membranas de destilação

A redução de eficiência no processo de destilação por membranas pode ser causada principalmente por dois fenômenos: o *fouling* e a infiltração de líquido nos poros da membrana. O *fouling*, neste tipo de membranas, ocorre quando compostos hidrofóbicos, como óleos ou outros compostos orgânicos hidrofóbicos, se aderem à superfície ou poros da membrana, que é hidrofóbica, reduzindo assim o fluxo de permeado (WANG; LIN, 2017).

Quanto à infiltração de líquido os poros da membrana, o processo perde eficiência na retenção de solutos. Uma vez que são utilizadas membranas hidrofóbicas para que somente o vapor passe de um lado para o outro, no momento que um poro é preenchido pelo líquido, o mesmo cria um caminho por onde o líquido e todos os compostos contidos no mesmo consigam passar para o outro lado (WANG; LIN, 2017).

3.6.4 Desenvolvimento de membranas de destilação

3.6.4.1 Materiais de preparo

Um aspecto muito importante para a destilação com membranas é que somente o vapor deve permear através dos poros, sendo assim é necessário que o material da membrana seja o mais hidrofóbico possível. Dentro desta necessidade, membranas sintetizadas com polímeros fluoretados se mostram interessantes, pois apresentam, em sua maioria, caráter hidrofóbico (CUI; DRIOLI; LEE, 2014).

Os polímeros fluoretados, conhecidos como fluoropolímeros, são uma classe de polímeros com propriedades interessantes para a obtenção de membranas como boa estabilidade térmica, elevada resistência química e baixa tensão superficial. Os fluoropolímeros mais utilizados para a produção de membranas hidrofóbicas são o PVDF

e o PTFE (CUI; DRIOLI; LEE, 2014).

O PTFE, identificado comercialmente por Teflon, apresenta uma das menores energias de superfície dos polímeros atualmente conhecidos, permitindo seu elevado caráter hidrofóbico. Outro ponto positivo a ser destacado é sua elevada estabilidade química e térmica. A dificuldade de se utilizar o PTFE em membranas se deve ao elevado custo do material e ao processo de fabricação da mesma, que ocorre por extrusão e estiramento do polímero.

O PVDF por apresentar maior energia de superfície, é menos hidrofóbico que o PTFE. Destaca-se por ser mais amplamente utilizado na produção de membranas, devido a sua capacidade de solubilização em diversos solventes conhecidos, como a dimetilacetamida (DMA) e a dimetilformamida (DMF). Assim, é possível sintetizar as membranas utilizando a inversão de fases (CUI; DRIOLI; LEE, 2014).

3.6.4.1.1 Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O poli(fluoreto de vinilideno) é um polímero semicristalino que usualmente apresenta flúor 59,4 % em massa e 3 % em massa de hidrogênio e cristalinidade que pode variar entre 35 % e 70 % dependendo da história térmica do material. (LIU et al., 2011). Devido a suas características únicas, como resistência química a uma ampla faixa de pH e cloro, estabilidade térmica e características ferro e piezoelétricas, é um material de grande interesse para diversas áreas (YAN et al., 2019). O PVDF é amplamente utilizado para a produção de membranas usadas como células de combustível, purificação de água, tratamento de efluentes industriais e na indústria petroquímica (WANG et al., 2009). Uma representação da estrutura química do polímero é apresentada abaixo na Figura 5.

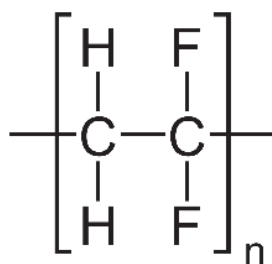


Figura 5. Representação estrutural do polímero

O PVDF pode se cristalizar em quatro diferentes fases ou formas, sendo elas a fase α (forma II), fase β (forma I), fase γ (forma III) e a fase δ (forma IV) (LIU et al., 2011). A fase α é não polar, enquanto as outras fases são polares e apresentam propriedades ferroelétricas e piezoelétricas. As fases α , β e γ são as mais pesquisadas pela

comunidade acadêmica. A fase α é a mais simples de todas as configurações de ser obtida, e muito utilizada como precursora da fase β . As fases β e γ são mais desejadas e pesquisadas por serem eletroativos, sendo utilizados na produção de sensores e armazenagem de energia (RUAN *et al.*, 2018). Uma representação da cadeia polimérica das diferentes fases cristalinas está apresentada na Figura 6.

Segundo Zhang *et al.* (2019), ao utilizar o método de inversão de fases por não solvente (NIPS) para a produção de filmes e membranas de PVDF é mais comum de se obter as fases α e β . Ainda segundo o autor, devido à fase β ser polar, a mesma apresenta maior interação com a água em comparação com a fase α . Munirasu *et al.* (2017) mostrou que utilizar água como não solvente favorece a cristalização do PVDF em sua fase α , enquanto o uso de um álcool, no caso do trabalho citado foi utilizado o metanol, é favorecida a fase β . A relação entre o favorecimento de uma fase por um não solvente se deve a velocidade da formação do filme polimérico durante a separação de fases.

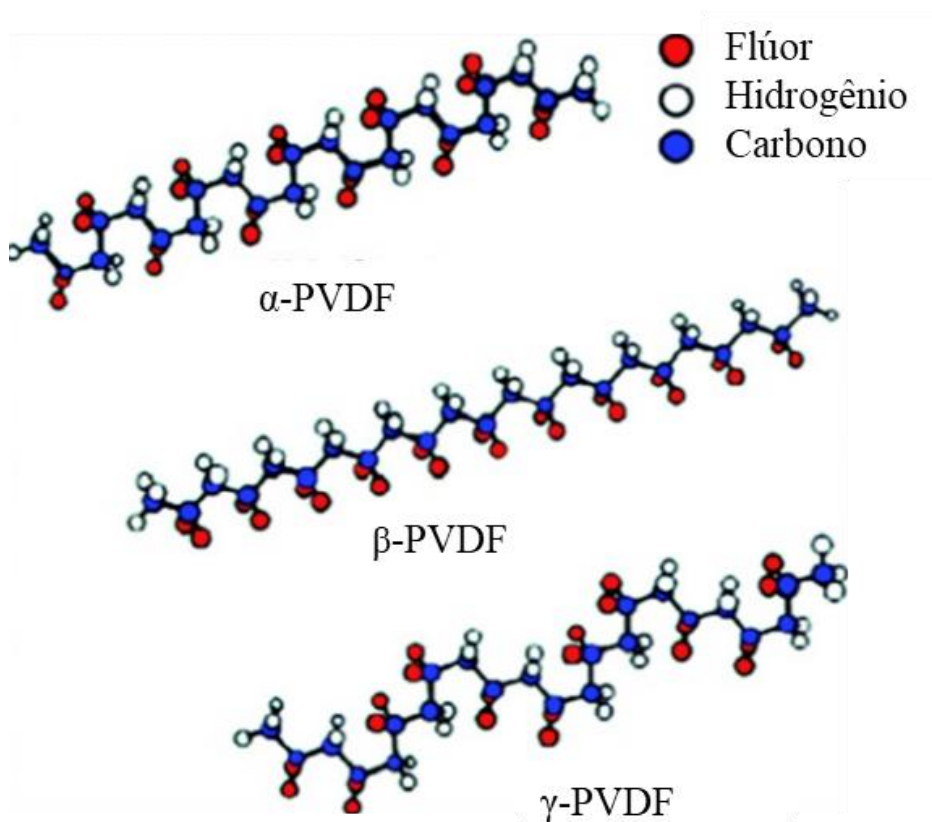


Figura 6. Configuração estrutural das diferentes fases cristalinas do PVDF. Fonte: Adaptado de Ruan *et al.* (2018).

3.6.4.2 Métodos de síntese de membranas

O método mais utilizado para a síntese de membranas poliméricas é pelo método de inversão de fases. A ampla utilização deste processo se deve a sua simplicidade e bom

controle de morfologia de poro frente a outros métodos. Para ser possível utilizar a inversão de fases na síntese de membranas, o polímero deve ser solúvel em algum tipo de solvente, formando uma solução polimérica. A formação da membrana acontece quando ocorre a separação do solvente do polímero (MULDER, 1996).

Para ocorrer a separação do solvente e do polímero diferentes técnicas são utilizadas. Uma delas é a inversão de fases em não solvente (NIPS), na qual a solução é espalhada em uma superfície e em seguida é imersa em um banho de coagulação contendo um líquido que se misture ao **solvente**, mas não ao polímero. Outra variação muito utilizada é a inversão de fases por temperatura (TIPS), na qual a solução de solvente e polímero é resfriada, até que o polímero coagule. Por fim existe a inversão de fases por vapor (VIPS), onde a atmosfera está saturada do composto não solvente, causando assim a evaporação do solvente da solução (MULDER, 1996). Estas técnicas são utilizadas para se produzir membranas de PVDF.

O líquido utilizado no banho de coagulação no método de NIPS interfere diretamente sobre a afinidade da membrana com a água. Em dados encontrados por Kuo *et al.* (2008), membranas de PVDF sintetizadas com água ultrapura como coagulante atingiram ângulo de contato com a água de 84°. Ao se utilizar um banho de coagulação contendo n-propanol, o ângulo de contato com a água foi de 148°.

3.6.5 Estado da arte

No trabalho de Munirasu *et al.* (2017) é relatado a produção de membranas superhidrofóbicas de PVDF por inversão de fases em não solvente (NIPS) usando metilpirrolidona (NMP) como solvente e água e metanol como banho de coagulação. Foi utilizado um suporte de poliéster, a fim de melhorar as características da membrana. O autor relata que ao utilizar o metanol como não solvente, a membrana apresentou morfologia de caráter esponjoso, sem camada seletiva e elevada porosidade. Quanto ao ângulo de contato, o autor relata que a membrana preparada em metanol apresentou ângulo de 164°. Os autores ainda sugerem a possibilidade de trocar o metanol por etanol, a fim de tornar o processo ambientalmente amigável.

Li *et al.* (2019) relata a síntese de membranas hidrofóbicas de PVDF por *electrospinning*. O solvente utilizado foi a N,N'-dimetilformamida (DMF), e a inversão de fases foi feita deixando a membrana em contato com o ar durante 12 horas. As membranas sintetizadas apresentaram grande área de poros interconectados e apresentando elevada rugosidade superficial. O autor relatou que foi possível obter

membranas com ângulo de contato com água de 140°.

Os trabalhos de Khumalo *et al.* (2019a, 2019b) relatam diferentes utilizações para o processo de destilação com membranas. Em Khumalo *et al.* (2019b), um sistema de DCMD foi utilizado a fim de recuperar água a partir de urina humana. A membrana utilizada foi preparada de uma blenda de PVDF, PTFE e nano partícula de sílica. Como solvente foi usado metilpirrolidona (NMP), sendo a inversão de fases por evaporação do solvente. A membrana com maior teor de PTFE apresentou maior ângulo de contato com a água, atingindo 115°. A mesma membrana atingiu remoção de amônia em percentuais acima de 96%, mostrando que o processo pode ser utilizado com este fim. Em Khumalo *et al.* (2019a), as mesmas membranas foram utilizadas, porém a intenção foi tratar um efluente aquoso contendo o corante vermelho Congo. A membrana citada anteriormente atingiu resultados de rejeição do corante acima de 98%. O trabalho mostra que o processo de destilação com membranas e membranas de PVDF confeccionadas podem serem utilizadas para diversas finalidades com boa eficiência de retenção de poluentes.

Na pesquisa de Choi *et al.* (2020) foi utilizada a técnica de cristalização combinada a destilação com membranas para recuperar sulfato de sódio a partir da corrente de concentrado proveniente do processo de dessalinização de água marinha por osmose inversa. O estudo utilizou membranas comerciais de PVDF para se testar a recuperação a partir de uma alíquota de concentrado real de osmose inversa e outras duas soluções sintéticas com o objetivo de avaliar o comportamento do processo com condições específicas. O trabalho mostrou que a cristalização é fortemente influenciada pela composição do líquido de alimentação. O sistema se mostrou efetivo para recuperar sulfato de sódio do concentrado de osmose inversa, diminuindo o impacto do processo de dessalinização de água marinha e ainda gerar um sal com elevada pureza.

Criscuoli e Drioli (2019) utilizaram um sistema de destilação com membranas a vácuo para o beneficiamento de produtos derivados do café. Para o trabalho foi utilizado uma membrana plana comercial de polipropileno com dois diferentes objetivos, sendo o primeiro a concentração de extrato de café para produção de café solúvel, diminuindo o impacto do aquecimento sob o produto, e o segundo a recuperação da cafeína que ficou retida na água de lavagem do processo. Os autores indicaram que utilizando a técnica referida foi possível concentrar uma solução com concentração inicial de 13% em massa de cafeína para 45% em massa utilizando uma temperatura de operação de 27 °C. Também foi possível realizar a recuperação da cafeína no mesmo sistema utilizado na concentração. Em ambos os casos os autores relatam que houve uma redução no custo

energético do processo quando comparado aos processos usuais utilizados para a produção dos compostos citados. Os autores ainda indicam que com membranas com propriedades mais voltadas ao processo seria possível aumentar ainda mais a eficiência do processo.

Zou *et al.* (2019) utilizaram membranas de PTFE para o processo de destilação com membranas submersas a vácuo para recuperar a água contida na corrente de concentrado do processo de osmose inversa de água marinha. Os autores indicam que o processo perde fluxo de destilado com o tempo devido a quatro diferentes causas: cristalização de sulfato de cálcio, queda da pressão de vapor, transferência de calor na membrana e *fouling*. A cristalização de sulfato de cálcio se mostrou o parâmetro de decréscimo de fluxo mais importante, sendo sugerido a retirada deste sal com um pré tratamento a fim de evitar a formação de cristais. Com o processo ainda foi possível recuperar cristais de cloreto de sódio, porém com diversas impurezas nestes cristais.

Liu, Pan e Xiao (2019) produziram membranas de polipropileno revestidas com nanopartículas de dióxido de silício funcionalizadas com silano. As membranas que foram revestidas apresentaram ângulo de contato com água igual a 153° , frente a 138° da membrana sem revestimento das nanopartículas. As membranas revestidas com nanopartículas apresentaram fluxo de destilado menor que as membranas sem revestimento durante as 30 horas de processo, porém as membranas revestidas foram capazes de manter a condutividade em níveis menores, mostrando que o revestimento de nanopartículas de sílica impedem o molhamento da membrana e mantem a qualidade do destilado por um maior período de tempo.

No artigo de Chen *et al.* (2018) foram sintetizadas membranas cerâmicas de fibra oca de alumina pelo método de inversão de fases juntamente com sinterização para o processo de destilação com membranas a vácuo (VMD). As membranas produzidas se mostraram eficientes para concentrar uma solução de sacarose de 10° Brix até 50° Brix sem mudanças perceptíveis no fluxo de destilado. A partir de 50° Brix a viscosidade da solução se tornou muito elevada, causando uma elevada taxa de *fouling* na superfície da membrana, dificultando até mesmo a recuperação da membrana para utilização posterior. Os autores indicam que a possibilidade de utilizar membranas cerâmicas no processo de VMD se deve ao fato de a transferência de calor neste processo não influenciar no fluxo de destilado.

Diante do exposto pela literatura consultada, se define na sequência a metodologia utilizada neste trabalho. Busca-se definir uma rota de preparação de

membranas poliméricas, para estabelecer uma metodologia a ser seguida pelo grupo de pesquisa na área de destilação com membranas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Polímero

Para a confecção das membranas foi utilizado o polímero Poli(fluoreto de vinilideno), conhecido comumente como PVDF. O polímero foi produzido pela Solvay Solexis, Inc sendo o nome utilizado pela empresa SOLEF 1015/0078. Tem massa molar de 534.000 g/mol.

O polímero foi utilizado na forma de pellets, como fornecido pelo fabricante. No desenvolvimento deste trabalho o polímero será referido utilizando-se sua sigla “PVDF”.

4.1.2 Solvente

O solvente utilizado para solubilizar o PVDF foi o N’N’dimetilformamida (DMF), de fórmula química C_3H_7ON , da fabricante Cinética, com pureza de 99,8%.

4.1.3 Não-Solvente

Foram utilizados dois diferentes tipos de não-solvente no processo de inversão de fases: água destilada e álcool etílico. Etanol da marca Êxodo Científica, com 95,0% de pureza.

4.2 MÉTODOS

Este trabalho foi realizado em quatro etapas. A sequência de etapas está apresentada na Figura 7.

A primeira etapa do trabalho consistiu na confecção das membranas com diferentes formulações. Na segunda etapa, testes foram realizados para determinar quais formulações se mostraram promissoras para utilização. Durante a terceira etapa foi realizada a caracterização das membranas que foram consideradas aptas na etapa anterior. A última etapa consistiu na utilização das membranas confeccionadas para a retenção de sais não voláteis e corantes têxteis.

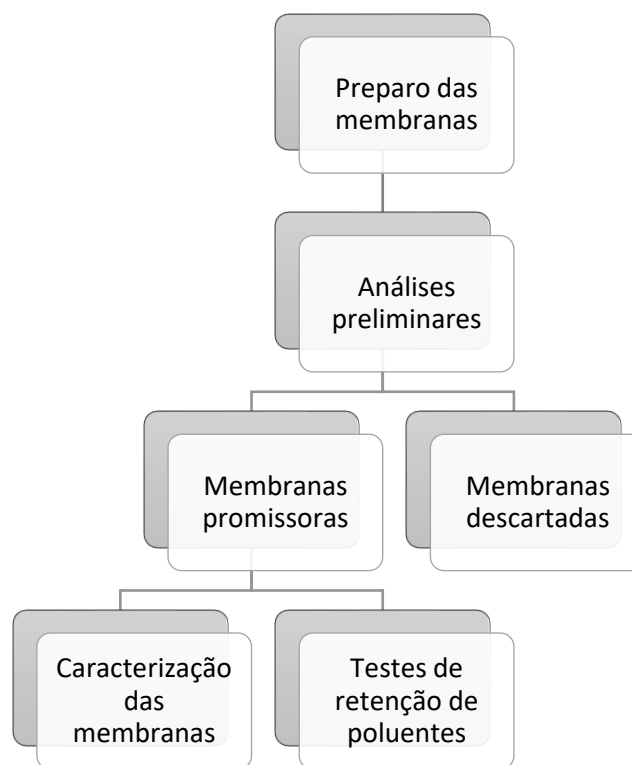


Figura 7. Fluxograma da metodologia

4.2.1 Confeção das membranas

O processo de confecção das membranas de PVDF foi realizado em um ambiente com temperatura controlada em 23 °C e umidade de 40% no Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM) da Universidade de Caxias do Sul. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 8. Na Tabela 3 e Tabela 4 são apresentados as condições utilizadas nas etapas de espalhamento e inversão de fases, respectivamente.

Primeiramente, o PVDF foi levado a uma estufa por 24 horas a 70 °C a fim de remover a umidade do material. Em seguida o PVDF seco foi pesado e misturado com o DMF, sempre mantendo a proporção de 20% (m/v) de PVDF. Esta solução contendo o PVDF e o DMF foi mantida a 60 °C e agitação constante durante 24 horas. Após completarem as 24 horas, a agitação foi desligada durante 30 minutos antes de realizar o espalhamento, mantendo o aquecimento, para desgaseificar da solução.

Ao final dos 30 minutos, realizou-se a etapa de espalhamento. Esta etapa consiste no seguinte procedimento: a solução polimérica foi derramada sobre uma placa de vidro previamente nivelada. Com o auxílio de uma faca de espalhamento, com espaçamentos determinados conforme apresentados na Tabela 3, a solução foi espalhada sobre a superfície da placa, formando um filme. As espessuras destacadas na Tabela 3 foram definidas por limitações de equipamentos. O tempo de exposição do filme com o ar foi

padronizado em 30 s para manter as mesmas condições para todas as amostras.

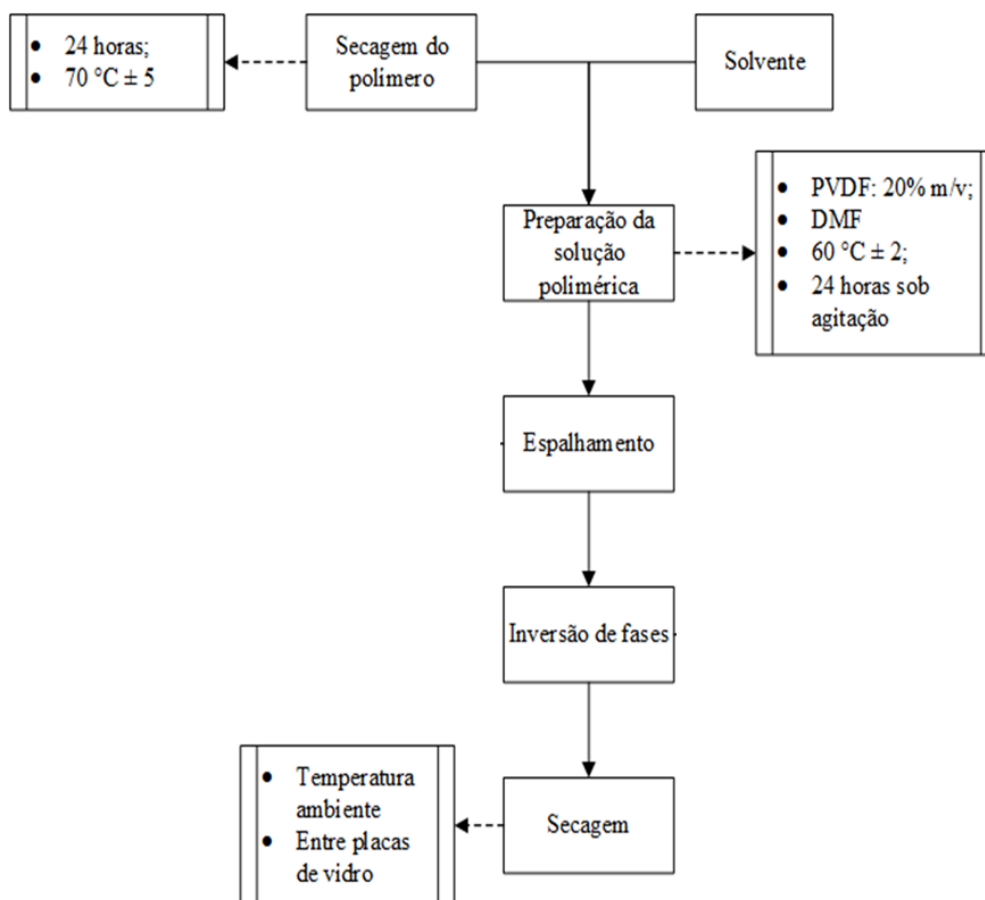


Figura 8. Fluxograma de processo

Tabela 3. Espessura de facas utilizadas.

Espessura de faca (mm)					
0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1,0

Passados 30 segundos de exposição ao ar, a placa foi submersa no banho de coagulação para a formação das membranas. Esta etapa seguiu o procedimento experimental detalhado na Tabela 4. Os banhos de coagulação foram mantidos a temperatura de $22\text{ °C} \pm 2$.

Em seguida, a placa imersa em água destilada. Assim que o filme polimérico se desprende da placa, a membrana foi retirada da água, seca, identificada e, então, imersa em um novo recipiente contendo água destilada.

Tabela 4. Formulações de banho de coagulação.

	Tempo de imersão em etanol	Composição do banho de coagulação
Banho simples (H ₂ O)	N/A	100 % Água destilada
Banho misto 1 (Bm1)	N/A	25 % Etanol 75% Água destilada
Banho misto 2 (Bm 2)	N/A	50 % Etanol 50% Água destilada
Banho misto 3 (Bm 3)	N/A	56,25 % Etanol 43,75% Água destilada
Banho duplo 1 (EtOH 1)	5 segundos	100 % Etanol
Banho duplo 2 (EtOH 2)	10 segundos	100 % Etanol
Banho duplo 3 (EtOH 3)	30 segundos	100 % Etanol

Banho simples: Somente água destilada.

Banho misto: Mistura de água destilada e etanol no mesmo banho.

Banho duplo: Primeiro mergulhado em um banho de etanol e depois um banho de água destilada.

N/A: Não se aplica

As membranas ficaram mergulhadas na água destilada por 24 horas, sendo realizada uma vez a troca de água, e permaneciam imersas mais 24 horas, a fim de se remover a maior quantidade possível de solvente da membrana. A secagem das membranas foi realizada a temperatura ambiente, com os filmes espalhados no meio de duas placas de vidro. As placas de vidro evitam que as mesmas se deformem durante a secagem. Neste ponto as membranas estavam consideradas aptas para serem utilizadas.

4.2.2 Análises preliminares

4.2.2.1 Ângulo de contato

Para caracterizar a afinidade da superfícies das membranas com água utilizou-se o método de gota séssil. Neste método obteve-se o perfil de uma gota depositada sobre a superfície do material. A imagem da gota depositada foi capturada por uma câmera digital e analisada pelo *software* SurfTens, que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo

de contato. As análises foram realizadas em triplicata à temperatura de 23 °C e umidade relativa de 40%, no LAMEM – UCS, conforme metodologia de Yuan e Lee (2013).

4.2.2.2 Espessura

A espessura das membranas foi determinada utilizando um micrômetro digital (0 – 25 mm), da marca Mitutoyo. Foram realizadas 10 medidas em diferentes pontos da membrana, sendo então realizada a média das medidas.

4.2.2.3 Pressão de invasão de líquido (LEP)

A pressão de invasão de líquido é definida como a pressão mínima necessária para que um fluxo contínuo de água permeie a membrana (LI; SIRKAR, 2017). O sistema utilizado para o ensaio é apresentado na Figura 9.

Para o ensaio foi utilizado ar comprimido para gerar pressão ao sistema. O cilindro de ar comprimido foi acoplado a uma válvula agulha e um manômetro com medição máxima de 2 bar. A pressão foi exercida sobre o reservatório contendo água destilada fazendo a água chegar a célula contendo a membrana. No momento que o fluxo de água se tornou constante em uma dada pressão foi observada a pressão indicada pelo manômetro, e essa pressão foi considerada a pressão de invasão de líquido. O ensaio foi realizado em triplicata, sempre com membranas secas, e a pressão foi elevada em 0,1 bar/min.

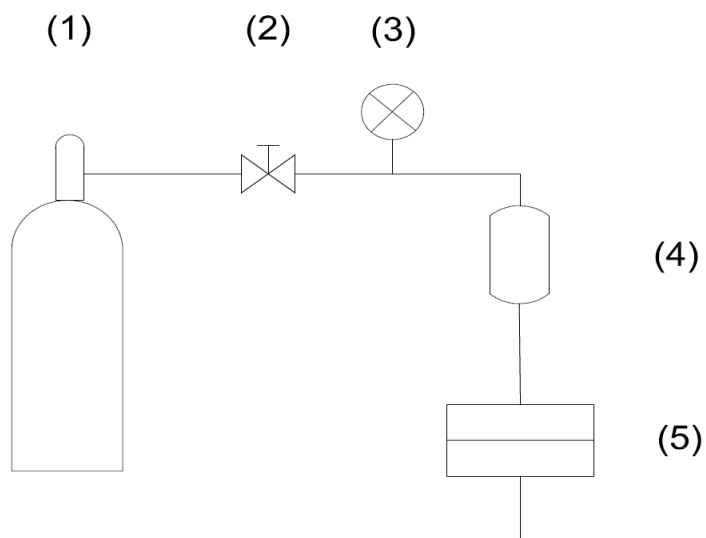


Figura 9. Sistema de determinação da LEP

(1) – Cilindro de ar comprimido; (2) – Válvula reguladora; (3) – Manômetro; (4) – Reservatório de água; (5) – Módulo de membrana

4.2.3 Caracterização das membranas

4.2.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A análise foi realizada nas membranas no modo de reflexão total atenuada (ATR) tanto nas amostras de membranas quanto no PVDF. As análises de FTIR foram realizadas com 32 varreduras, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Thermo Scientific, Estados Unidos).

4.2.3.2 Difração de raio X (DRX)

A difração de raios X foi utilizada para verificar as fases cristalinas do polímero que forma a membrana. As membranas foram analisadas no difratômetro de raios X, marca Shimadzu (Japão) modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, e passo de $0,05^\circ/\text{min}$. As amostras foram analisadas no intervalo $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$, tempo de integração 2,5 segundos e temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram realizadas análises de DSC do *pellet* de PVDF e das membranas, em equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-50. A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada durante a análise foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 50 mL/min. A temperatura variou de -40°C a 300°C . Nas análises de DSC, o grau de cristalinidade (X_c) foi calculado pela equação 1 encontrada em Rajabzadeh et al. (2009).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (1)$$

Onde: ΔH_f = entalpia de fusão (J/g)

ΔH_f° = entalpia de fusão padrão do polímero 100% cristalino (104,7 J/g).

4.2.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises de TGA do *pellet* de PVDF e das membranas, em equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. A taxa de aquecimento utilizada durante a análise foi de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ partindo de temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. As análises foram realizadas em atmosfera oxidativa (taxa: 63 mL/min de ar).

4.2.3.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão energia (MEV-EDS)

A morfologia da superfície e da seção transversal das membranas foi avaliada a fim de entender os efeitos das mudanças realizadas no processo de confecção das membranas. Para realizar imagens de seção transversal que retratassem mais fielmente a morfologia interna, as membranas foram cuidadosamente fraturadas em nitrogênio líquido.

A preparação das amostras foi realizada depositando uma fina camada de ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 50 segundos, sobre as superfícies analisadas. As análises foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo (MEV) marca Tescan (República Tcheca) modelo MIRA- 3, com acessório de espectroscopia de dispersão energia (EDS).

4.2.3.6 Densidade e porosidade

A determinação da densidade foi adaptada da norma ASTM-D792-13. Inicialmente foi recortada uma amostra de 2x2 cm de cada membrana analisada. A amostra foi seca em estufa durante 24 horas a 100 °C. Após a secagem, a amostra foi pesada sozinha e depois, foi determinada sua massa quando imersa em etanol, devido ao caráter hidrofóbico das amostras. O ensaio foi realizado em triplicata. Foi calculada a densidade da membrana pela Equação 2.

$$\rho_m = \frac{M_a}{(M_a - M_e)} \times \rho_l \quad (2)$$

Onde: ρ_m = Densidade da membrana (g/cm³);

M_a = Massa da amostra no ar (g);

M_e = Massa da amostra no etanol(g);

ρ_l = Densidade do etanol (0,789 g/cm³).

Para o cálculo da porosidade, a amostra foi seca em estufa durante 24 horas a 70 °C e medida sua massa inicial. Após a amostra foi mergulhada em n-octanol durante 2 horas e ao completar o tempo, a amostra foi pesada novamente. O 1-octanol utilizado da fabricante Merk, com 97% de pureza. O ensaio foi realizado em triplicata. Os dados obtidos foram utilizados na Equação 3 (WANG et al., 2009).

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{M_b}{\rho_l}\right)}{\left(\frac{M_b}{\rho_l} + \frac{M_i}{\rho_m}\right)} \times 100 \quad (3)$$

Onde: ε = Porosidade da amostra (%);

ρ_m = Densidade da membrana (g/cm^3);

M_i = Massa inicial da amostra (g);

M_b = Massa de n-octanol absorvida (g);

ρ_l = Densidade do 1-octanol ($0,82 \text{ g/cm}^3$).

4.2.3.7 Resistência química

A resistência química das amostras foi determinada utilizando soluções aquosas de diferentes pH. As amostras das membranas foram secas em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, após, a amostra foi pesada e determinada sua massa inicial. Na etapa seguinte as mesmas foram mergulhadas em soluções aquosas produzidas a partir de hidróxido de sódio e ácido clorídrico de diferentes pH (variando de pH 1 a 13), a temperatura constante ($25^\circ\text{C} \pm 2$). 24 horas depois, as amostras foram retiradas das soluções, novamente secas em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, e posteriormente pesadas para a avaliação da perda de massa.

4.2.4 Testes do sistema de VDM

4.2.4.1 Montagem do sistema de Destilação com membranas

Foi montado e operado para se testar as membranas sintetizadas e sua capacidade de reter sais o sistema apresentado na Figura 10. Todos os testes de destilação realizados utilizaram o sistema proposto neste item.

O sistema foi projetado para melhor se adaptar ao sistema de destilação com membranas a vácuo. O recipiente de 500 mL contendo o líquido da alimentação foi colocado sobre uma chapa elétrica de aquecimento. Quando o líquido alcançava a temperatura desejada, a bomba de diafragma foi ligada. Assim que o sistema chegava a uma temperatura de equilíbrio, a bomba de vácuo era ligada e, neste instante, era dado início a contagem de tempo de operação.

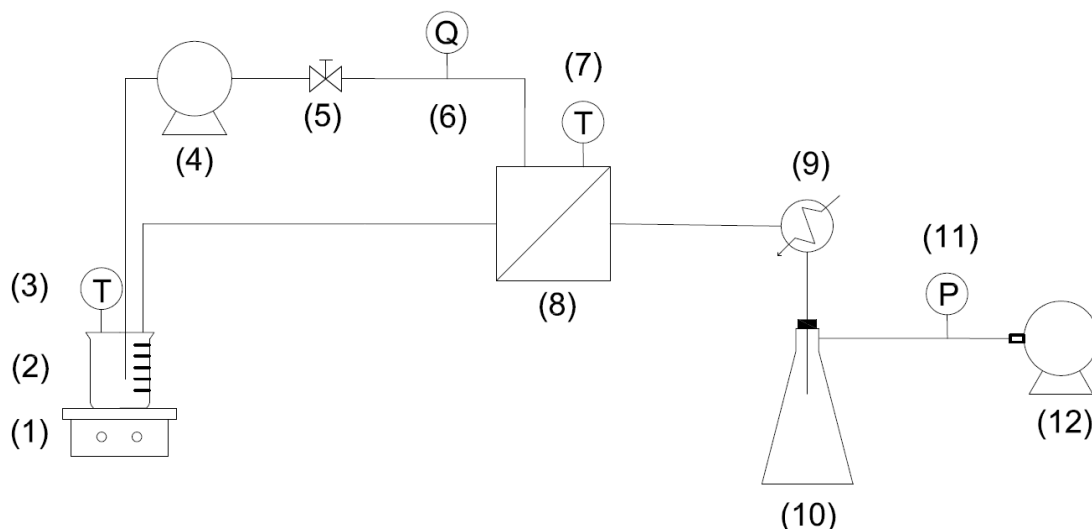


Figura 10. Sistema de destilação com membranas a vácuo.

(1) – Aquecedor elétrico; (2) – Recipiente de alimentação; (3) – Termômetro; (4) – Bomba de líquido; (5) – Válvula esférica; (6) – Medidor de fluxo; (7) – Termômetro; (8) – Módulo de membrana; (9) – Condensador; (10) – Kitasato; (11) – Manômetro; (12) – Bomba de vácuo.

O vapor permeado pela membrana passava por um condensador e o líquido armazenado no interior do Kitasato, até o desligamento do sistema, sendo realizado a medição do volume de destilado. O sistema foi montado com tubulações de poliuretano de 10 mm e engate rápido nas conexões na alimentação e tubulações de vidro com junta esmerilhada no destilado, módulo de membrana em aço inox, bomba de diafragma da marca Shurflo, modelo 8000-443-136 com vazão máxima de 6,8 L/min, bomba de vácuo da marca Quimis, modelo Q355B.

4.2.4.2 Fluxo de destilado

O fluxo das membranas foi determinado utilizando água ultrapura. O volume de água que chegou a corrente de destilado foi medido e o fluxo por área da membrana foi calculado com a Equação 4.

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (4)$$

Onde: J_w = Fluxo por área de destilado ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$);

V = Volume acumulado de destilado (L);

A = Área útil de membrana ($1,02 \times 10^{-3} m^2$);

Δt = Tempo acumulado (h).

4.2.4.3 Retenção de sal

Para determinar a retenção de sal, foram realizados testes de retenção para as diferentes membranas e em diferentes pressões transmembrana. Utilizou-se uma solução de NaCl na concentração de 2,5 g.L⁻¹. O cloreto de sódio utilizado foi produzido pela Cinética com 99 % de pureza. O fluxo de destilado foi calculado pela equação 4 e a a retenção de sais foi determinada utilizando a equação 5.

$$Retenção(\%) = \left(1 - \frac{C_d}{C_a}\right) \times 100 \quad (5)$$

Onde: C_d = Concentração de sais no destilado (g.L⁻¹);

C_a = Concentração de sais na alimentação (g.L⁻¹).

As condições operacionais foram: temperatura de alimentação 60 °C ±5, vazão de alimentação 120 L/h ± 10 e vácuo de 300 mmHg ± 100. A concentração de sais foi determinada medindo a condutividade elétrica da solução em um condutivímetro digital DM-31, marca Digimed. Foi construída uma curva padrão relacionando à concentração de sais com a condutividade elétrica das soluções padrão.

4.2.4.4 Retenção de corantes

Para determinar a retenção de corantes, foi utilizado uma solução de azul de remazol brilhante R (RBBR) com concentração de 0,05 g.L⁻¹ na alimentação. O corante utilizado foi produzido pela empresa Sigma. A retenção do corante foi determinada utilizando a equação 6.

$$Retenção(\%) = \left(1 - \frac{C_{cd}}{C_{ca}}\right) \times 100 \quad (6)$$

Onde: C_{cd} = Concentração de corante no destilado (g.L⁻¹);

C_{ca} = Concentração de corante na alimentação (g.L⁻¹).

As condições operacionais foram: temperatura de alimentação 60 °C ±5, vazão de alimentação 120 L/h ± 10 e vácuo de 300 mmHg ± 100. A concentração de corantes foi determinada por espectroscopia ultravioleta visível. O equipamento utilizado foi da marca Beckman, modelo DU-530. A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda de 595 nm (PEREIRA et al., 2018, SILVA et al., 2017). Para determinar a concentração do corante foi realizada a construção de uma curva padrão relacionando à concentração de corante na amostra com a absorção de soluções com concentrações conhecidas.

Por fim, foram realizadas análises de MEV-EDS nas membranas para identificar

se houve a penetração do corante nas membranas e até qual ponto da espessura da membrana o corante foi capaz de se infiltrar e ficar retido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES PRELIMINARES

5.1.1 Ângulo de contato (θ)

O ângulo de contato com água das membranas preparadas em diferentes banhos de coagulação estão apresentados na Tabela 5. A Figura 11 apresenta o ângulo correspondente de cada amostra produzida.

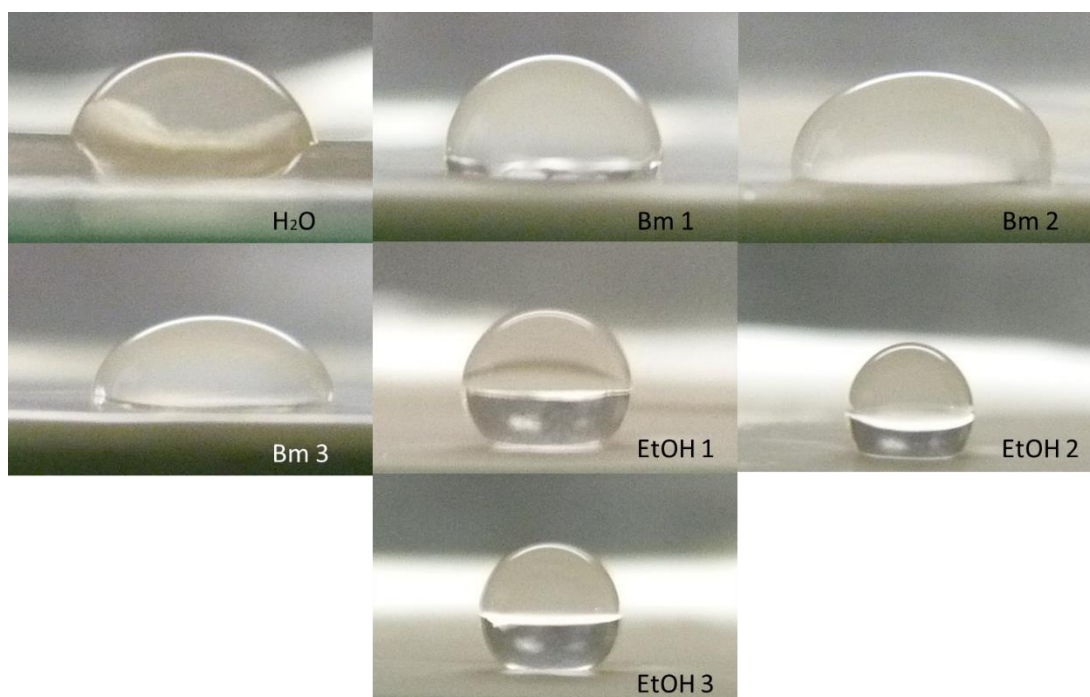


Figura 11. Gota d'água sobre a superfície das diferentes amostras de membranas
Tabela 5. Membrana e ângulo de contato com água resultante

Membrana	Ângulo de contato com água ($^{\circ}$)
Banho simples (H ₂ O)	73 ± 3
Banho misto 1 (Bm 1)	90 ± 2
Banho misto 2 (Bm 2)	93 ± 1
Banho misto 3 (Bm 3)	99 ± 1
Banho duplo 1 (EtOH 1)	128 ± 2
Banho duplo 2 (EtOH 2)	135 ± 2
Banho duplo 3 (EtOH 3)	129 ± 5

Foram utilizados sete tipos diferentes de banho de coagulação com o objetivo de identificar qual o efeito do mesmo sobre o ângulo de contato com água. Conforme

definido por Furmidge (1962), membranas com $\theta \leq 90^\circ$ são hidrofílicas e membranas com ângulo entre $90^\circ \geq \theta \leq 150^\circ$ são hidrofóbicas, e quando $\theta \geq 150^\circ$ são categorizadas como superhidrofóbicas. Dentro desta classificação, se percebe que ao se utilizar somente água no banho de coagulação, a membrana resultante tem caráter hidrofílico, enquanto ao utilizar um álcool como coagulante é possível se obter membranas hidrofóbicas, como relatado por Kuo *et al.* (2008).

Dentre as sete diferentes membranas desenvolvidas, com o aumento do tempo em etanol e com o aumento da concentração do mesmo nos banhos mistos ocorreu um consequente aumento do ângulo de contato, quando comparado com a membrana feita apenas com a água. Para o processo de destilação com membranas, como relatado anteriormente, quanto maior o ângulo de contato, mais apropriada é a membrana (CUI; DRIOLI; LEE, 2014).

Das membranas sintetizadas, somente a membrana que usou água destilada como não solvente apresentou caráter hidrofílico. A membrana Bm 1 apresentou ângulo de contato no limite entre hidrofóbica e hidrofílica, e todas as demais amostras apresentaram caráter hidrofóbico. Sendo assim, com esse teste se descartou a membrana H₂O para a sequência do trabalho.

5.1.2 Espessura

Os resultados obtidos para as membranas desenvolvidas encontram-se na Tabela 6 seguem a formulação de EtOH 2 somente para fins de comparação.

Tabela 6. Espessura de faca e espessura de membrana resultante

Espessura de faca (mm)	Espessura de membrana (μm)
0,2	$72 \pm 3,6$
0,3	$127,9 \pm 7,7$
0,4	$119,1 \pm 10,9$
0,5	$175,4 \pm 6,7$
0,6	$206,3 \pm 9,8$
1,0	$323,5 \pm 29,6$

A espessura da membrana é uma característica muito importante, pois quanto mais espessa a membrana, menor o gasto energético do processo, porém quanto menos espessa a membrana mais suscetível a mesma se torna a rupturas e falhas (PANTOJA; NARIYOSHI; SECKLER, 2015).

Segundo Pantoja, Nariyoshi e Seckler (2015) a espessura ótima para membranas de destilação seria entre 30 e 80 μm , ocasionando um maior valor de fluxo e menores gastos energéticos. A membrana com espessura de face de 0,2 mm resulta em uma espessura final dentro da faixa indicada pelos autores. Devido à fragilização da membrana decorrente do banho de coagulação em etanol, a membrana sintetizada com a face de 0,2 mm não apresentou resistência suficiente para ser utilizada. As membranas fabricadas com face em 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm e 1 mm se mostraram mais resistentes, por isso, a espessura escolhida para dar sequência do trabalho é a de 0,4 mm, pois a mesma apresenta resistência mecânica, homogeneidade de filme e ocasiona um menor gasto energético.

5.2 PRESSÃO DE INVASÃO DE LÍQUIDO (LEP)

As pressões de invasão de líquido das membranas sintetizadas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Pressão de invasão de líquido das membranas

Membrana	Pressão (Bar)
Banho misto 1 (Bm 1)	$1,63 \pm 0,63$
Banho misto 2 (Bm 2)	> 2
Banho misto 3 (Bm 3)	> 2
Banho duplo 1 (EtOH 1)	$0,31 \pm 0,07$
Banho duplo 2 (EtOH 2)	$0,4 \pm 0,15$
Banho duplo 3 (EtOH 3)	$0,23 \pm 0,09$

Devido a limites operacionais, a pressão máxima do ensaio foi de 2 bar. As membranas feitas em banho misto apresentaram LEP acima de 1,6 bar, sendo que as amostras Bm 2 e Bm 3 excederam o máximo do sistema para todas as amostras testadas.

Segundo Schneider *et al.* (1988), uma LEP de 2,5 bar seria o suficiente para se assegurar que a membrana produzida apresente resistência ao molhamento dos poros mesmo com a ocorrência de problemas operacionais como, por exemplo, flutuações na pressão e aumento da temperatura de alimentação. Mesmo não sendo possível atestar que as membranas tem LEP de 2,5 bar, as amostras Bm 1, Bm 2 e Bm 3 apresentam pressão de invasão de líquido elevadas, de acordo com literatura para membranas de destilação (EYKENS *et al.*, 2017).

O ângulo de contato com água e a espessura das membranas tem influência direta

sobre a LEP das amostras, quanto maior o ângulo de contato e maior a espessura maior é a LEP (EYKENS *et al.*, 2017). Desta forma, seria esperado que as membranas com banho duplo apresentassem valores maiores do que as membranas de banho misto. Como é possível observar na Tabela 7, as amostras com maior ângulo de contato apresentaram menor LEP, indo contra a expectativa inicial. A explicação para tal fenômeno está relacionado a integridade mecânica das amostras de banho duplo (EtOH).

As pressões relatadas para as membranas de banho duplo, ainda que inferiores às de banho misto, se referem ao momento onde se observou o fluxo de água na saída de permeado; porém ao abrir a célula onde estava a membrana, observou-se que as mesmas se encontravam rompidas. Sendo assim, as pressões para as amostras sintetizadas em banho duplo na Tabela 7 correspondem a pressão de ruptura das membranas. O etanol utilizado como não solvente tem como objetivo elevar o ângulo de contato, porém como efeito adverso diminui a resistência mecânica das membranas, inviabilizando a utilização da mesma para o processo proposto sem se adicionar algum elemento de reforço mecânico. Logo, para a sequência dos testes, foi optado por se utilizar somente as amostras Bm1, Bm2 e Bm3.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS

5.3.1 Difração de raios X (DRX)

O difratograma das amostras e do PVDF utilizado como base para as membranas é apresentado na Figura 12. Todos os difratogramas apresentam três picos característicos do PVDF em $2\Theta = 18,3^\circ$, $19,9^\circ$ e $26,7^\circ$. Estes ângulos correspondem aos planos de reflexão (020), (110) e (021), respectivamente. Os três picos encontrados são relatados com sendo característicos da fase α monoclinico cristalino do polímero. Nas membranas é notado um alargamento no pico em $19,9^\circ$, possivelmente relacionado a um pico característico da fase β que pode estar sobreposto pelo pico em $19,9^\circ$ (BUONOMENNA *et al.*, 2007).

O PVDF ainda apresenta picos em $2\Theta = 33,2^\circ$, $35,9^\circ$ e $38,8^\circ$ que correspondem aos planos (130), (200) e (002). Estes picos mostram a presença da fase α monoclinico. Entre $2\Theta = 35^\circ$ e 40° é possível notar que a linha base fica em valores maiores que o normal, isso é ocasionado pela fase amorfa do material (CAI *et al.*, 2017). Os picos em $2\Theta = 33,2^\circ$, $35,9^\circ$ e $38,8^\circ$ não estão aparentes, porém podem estar presentes nas amostras de membranas. Devido à baixa intensidade do sinal destes picos, os mesmos podem ter

sido encobertos pela fase amorfa do material. Sendo assim, com todos os picos encontrados é possível afirmar que existem fases amorfas e fases α no material. Não é possível afirmar com certeza a existência da fase β somente analisando o resultado de DRX, embora haja indícios da existência do mesmo pelo alargamento do pico em $2\theta = 19,9^\circ$. Porém devido aos indicativos da existência desta fase na análise de FTIR-ATR, é possível verificar que a mesma está presente nas amostras.

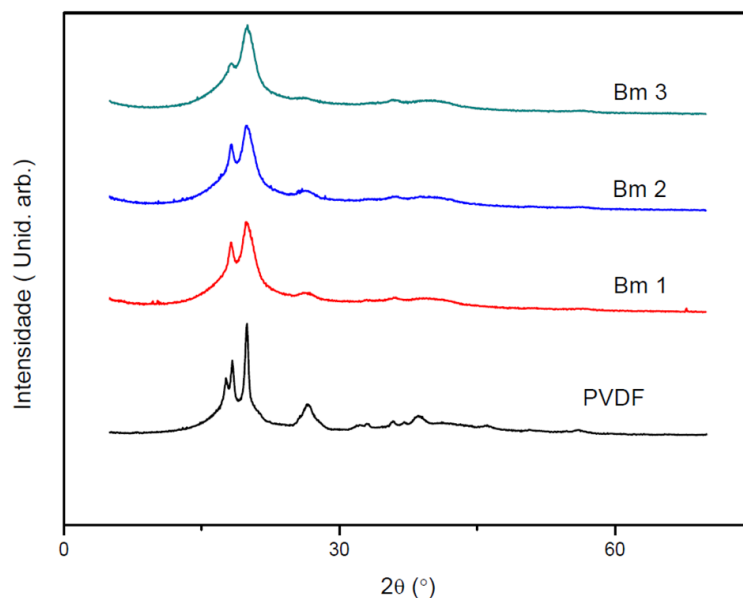


Figura 12. Difração de Raios X

5.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)

A análise de FTIR-ATR em membranas poliméricas tem como objetivo, juntamente com os resultados de DRX, determinar as fases cristalinas presentes na amostra analisada, compreendendo melhor a estrutura do material. Para o PVDF, as bandas apresentadas entre 1500 e 500 cm^{-1} são utilizadas para a determinação destas fases. O PVDF pode apresentar até 3 fases cristalinas distintas, sendo elas α , β ou γ (CAI et al., 2017). Ainda existem bandas no intervalo analisado que apontam movimentos de cadeia e de elementos. Os resultados podem ser observados na Figura 13, e a análise dos resultados sumarizado na Figura 13. FTIR-ATR das amostras de membranas

Tabela 8.

Ao analisar as bandas características da fase cristalina α do PVDF, nota-se que diversas destas bandas estão presentes, como em $1383, 974, 796, 761$ e 621 cm^{-1} . Devido à grande quantidade de bandas características presentes, e juntamente com a os resultados de DRX apresentados mais à frente deste trabalho, pode-se afirmar que existe a presença

da fase cristalina α . Ainda as bandas em 761 e 621 cm^{-1} indicam a presença de ligações C-F e movimentos de deformação na cadeia polimérica (CAI et al., 2017).

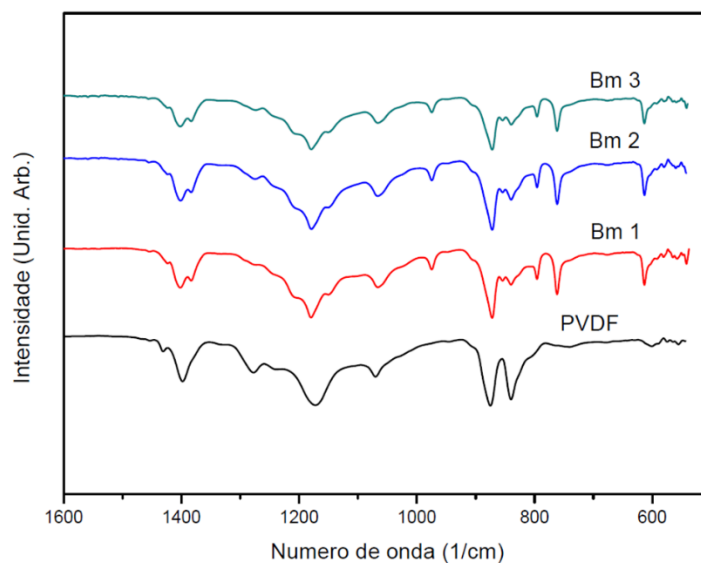


Figura 13. FTIR-ATR das amostras de membranas

Tabela 8. Atribuições das bandas de absorção

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1431	Fase cristalina β
1400	Deformação CH_2
1383	Fase cristalina α
1277	Fase cristalina β . Vibração axial CF
1172	Vibração axial CF
1069	Vibração axial CF
974	Fase cristalina α
875	Fase cristalina β . Balanço CH_2
839	Fase cristalina β ou γ . Balanço CH_2
796	Fase cristalina α
761	Fase cristalina α . Vibração CF_2
612	Fase cristalina α . Vibração CF_2

Fontes: Bormashenko *et al.* (2004); Cai *et al.* (2017); Lee; Ha (1998); Martins; Lopes; Lanceros-Mendez (2014)

Quanto à fase cristalina β do PVDF, as bandas características desta fase apresentadas nas amostras analisadas são em 1431 , 1277 e 875 cm^{-1} . A banda em 1277

cm^{-1} ainda indica deformações em ligações entre carbono e flúor, enquanto a banda 875 cm^{-1} indica a presença de ligações entre um carbono e dois hidrogênios. A banda apresentada em 838 cm^{-1} pode tanto significar a existência da fase β quanto a fase γ . Para se determinar com exatidão qual fase está presente é necessário a avaliação das demais bandas e de absorção em conjunto com a análise de DRX, sendo assim fica evidenciado a existência da fase β , corroborado pelas bandas em 1431 , 1277 e 875 cm^{-1} (CAI et al., 2017).

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com a utilização do microscópio eletrônico de varredura é possível ter um melhor conhecimento da morfologia das membranas sintetizadas. Na Figura 14 estão apresentados as imagens de superfície das membranas, enquanto na Figura 15 estão apresentadas as imagens de seção transversal e uma imagem aproximando as diferentes camadas internas.

As microscopias da Figura 14 não apresentam mudanças significativas ao se alterar a composição do banho de não solvente. As membranas apresentam em sua superfície formação granular porém sem clara formação de poros na superfície. Este efeito se deve a utilização de água destilada no banho de coagulação, que favorece a formação de uma camada densa na superfície. Devido a utilização do etanol como banho de coagulação, um não solvente com menor afinidade com a N,N'-dimetilformamida, a formação do filme é realizada de maneira mais demorada quando se compara a água destilada, possibilitando que o polímero se organize (KUO et al., 2008).

Na Figura 15 é apresentado a seção transversal das membranas, sendo possível observar a morfologia interna das mesmas. Na coluna à esquerda está apresentado a totalidade da membrana, enquanto ao centro é apresentado uma aproximação da área mais próxima à superfície e a direita se encontra uma aproximação da área interna da membrana.

Na Figura 15 - (A) e Figura 15 - (B) é observado a formação de três diferentes camadas. A primeira é uma fina e densa camada superior, denominada como camada seletiva. Em seguida, uma segunda camada, desta vez porosa, é apresentada. Nesta camada se observa a formação de grandes espaços vazios. Smolders *et al.* (1992) explicou que a formação destes espaços vazios ocorre devido a utilização de água destilada como banho de coagulação no processo de inversão de fases.

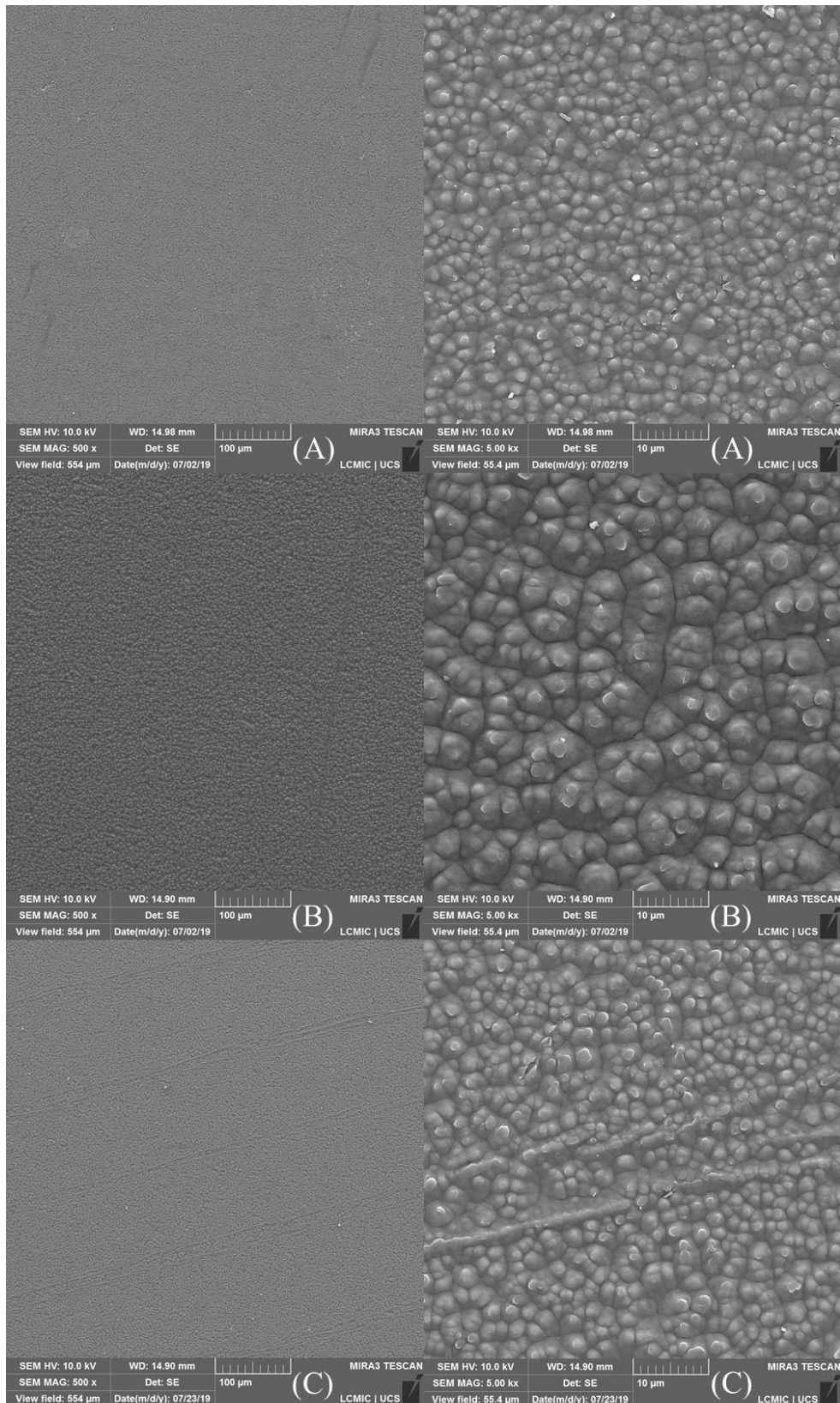


Figura 14. Microscopias das superfícies das membranas com diferentes condições de inversão de fases
 Todas as microscopias da esquerda com aproximação de 500x e a direita 5000x.
 14-(A) Bm 1; 14-(B) Bm 2; 14-(C) Bm 3

A água é um não solvente com forte afinidade pelo solvente usado neste trabalho, causando a separação do polímero e do solvente rapidamente e, conseqüentemente, causando a formação dos *macrovoids*, efeito que segundo Kuo *et al.* (2008) pode ser minimizado utilizando um não solvente com menor afinidade ao solvente, como, por exemplo, álcoois de baixa massa molar. Entre a Figura 15 - (A) e Figura 15 - (B) é possível notar uma diminuição na ocorrência e tamanho dos macro vazios com o aumento da concentração de etanol no banho de coagulação. As membranas ainda apresentam uma terceira camada, que apresenta uma maior espessura e maior regularidade de morfologia. Essa é a camada porosa de suporte mecânico.

Na Figura 15 - (C) se verifica algumas alterações nas camadas quando comparado as outras duas amostras. A primeira camada continua sendo a camada seletiva sobre a superfície da membrana. Quanto à segunda camada, devido ao maior teor de etanol no banho, não foi possível a identificação da formação de *macrovoids*, sendo que na área ocupada nas outras amostras por essas formações se torna mais densa. Quanto a camada de reforço mecânico, a mesma ainda apresenta formação de poros no interior, porém é possível se observar uma maior formação de áreas granulares, diminuindo os poros aparentes nesta camada.

Segundo Kuo *et al.* (2008) e Li, Xu, Liu (2011), a modificação da estrutura interna e o aumento do ângulo de contato se devem ao fato de a separação do polímero e do solvente ser muito mais lenta em etanol quando comparando à água. A separação em não solvente forte se notam a formação de uma camada densa superior, enquanto em não solvente fraco, como é o caso com do etanol, a separação demora a acontecer, sendo assim o polímero tem mais tempo para se organizar ao formar a membrana. Devido a este maior tempo para se organizar, a utilização de água como não solvente favorece a formação de macro vazios, enquanto o etanol favorece a formação de morfologias granulares.

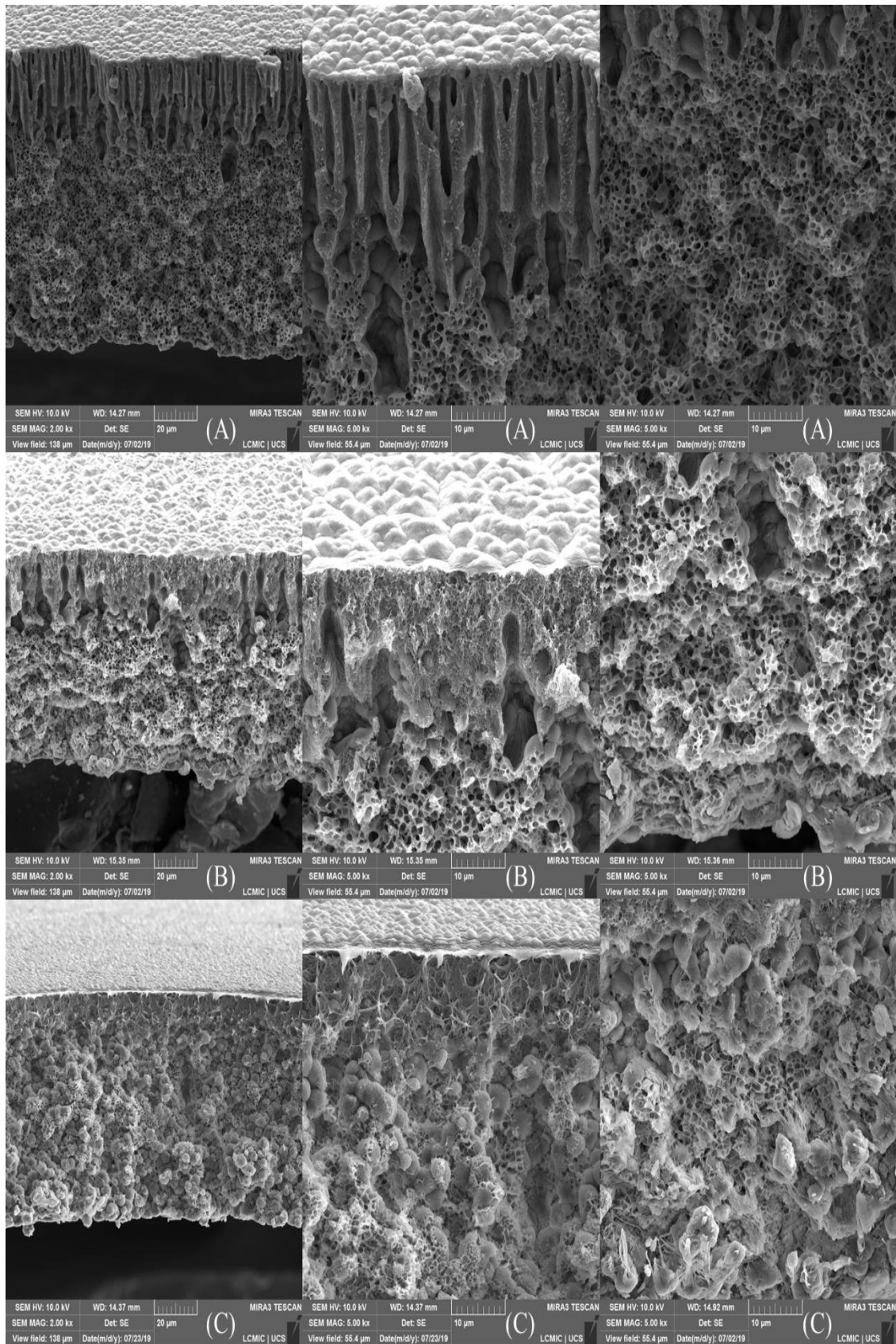


Figura 15. Microscopias transversais das membranas com diferentes condições de inversão de fases
 Todas as microscopias da esquerda com aproximação de 2000x, ao centro e a direita 5000x.
 15-(A) Bm 1; 15-(B) Bm 2; 15-(C) Bm 3

5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os resultados da primeira corrida e da segunda corrida do DSC são apresentados na Figura 16-(A) e Figura 16-(B), respectivamente. Os fluxos de calor são apresentados em $W.g^{-1}$. As temperaturas de fusão e cristalização, bem como a entalpia de fusão das amostras estão discriminados na Tabela 9.

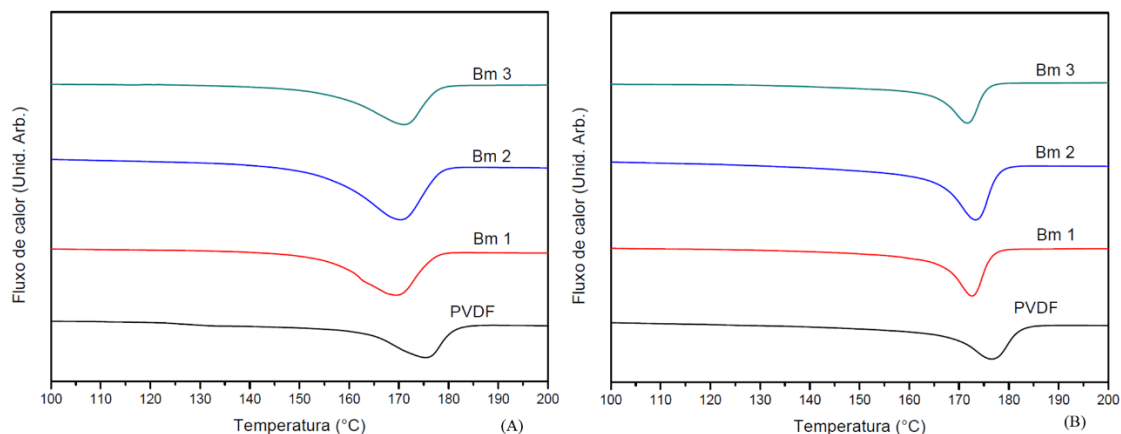


Figura 16. Calorimetria exploratória diferencial das amostras 16-(A) Primeira corrida ; 16-(B) Segunda corrida

A determinação da temperatura de fusão é de vital importância para o estudo de cristalização de polímeros. Quanto maior a temperatura de fusão, mais organizados estão os cristais da amostra, e isso ocorre devido a necessidade de mais energia para fundir este polímero. O PVDF é um polímero semicristalino em sistema bifásico, ou seja, apresenta regiões amorfas e cristalinas.

Tabela 9. Temperaturas e entalpia de fusão e temperatura de cristalização das amostras

Amostra	Temperatura 1° Corrida (°C)	Temperatura Recristalização (°C)	Temperatura 2° Corrida (°C)	Entalpia de Fusão 1° Corrida ($J.g^{-1}$)
PVDF	175,4	142,9	176,5	39,30
Bm 1	169,4	140,7	172,6	65,09
Bm 2	170,4	140,7	173,2	76,94
Bm 3	171,0	139,9	172,0	67,83

As diferentes formulações de banho de coagulação alteraram a entalpia de fusão das amostras, porém sem gerar uma grande diferença entre suas temperaturas de fusão. A entalpia de fusão está diretamente relacionada a cristalinidade da amostra em estudo. É notável que os picos encontrados na primeira corrida são mais alargados quando comparados a segunda corrida, e este efeito se deve a história térmica da amostra proveniente da utilização de diferentes banhos de não solvente, os quais alteram a taxa de precipitação do polímero. O alargamento dos picos indica ainda que a formação dos

cristais se deu de maneira menos homogênea.

Após ter determinado a entalpia de fusão (ΔH_f) da primeira corrida das amostras, foi determinada a partir da entalpia de fusão do PVDF 100% cristalino (ΔH_f°) a cristalinidade aparente das amostras (BUONOMENNA *et al.*, 2007), sendo este resultado apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Cristalinidade aparente das amostras

Amostra	Cristalinidade aparente (%)
PVDF	37,53
Bm 1	62,17
Bm 2	73,49
Bm 3	64,78

A utilização do etanol como não solvente retarda a separação dos componentes envolvidos no processo, oferecendo uma maior quantidade de tempo para o polímero se reorganizar e formar cristais, efeito este já amplamente discutido na literatura (BUONOMENNA *et al.*, 2007; CAI *et al.*, 2017; KUO *et al.*, 2008).

Com o aumento da concentração de etanol no banho de coagulação entre as amostras Bm 1 e Bm 2 existe um aumento na cristalinidade aparente conforme esperado, porém entre as amostras Bm 2 e Bm 3 é apresentado uma diminuição da cristalinidade aparente mesmo com o aumento na concentração de álcool. Esta discrepância de valores pode ser causada devido ao PVDF ser um polímero semicristalino em estado de não equilíbrio e a temperatura utilizada na análise de DSC, que pode causar discrepâncias na análise de cristalinidade aparente (LIMA; ZEN VASCONCELLOS; SAMIOS, 2002).

5.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

O resultado da análise de TGA relacionando a perda de massa com temperatura e sua derivada são apresentados na Figura 17 –(A) e Figura 17 – (B) respectivamente, e as temperaturas de cada evento de degradação para cada amostra estão discriminadas na Tabela 11.

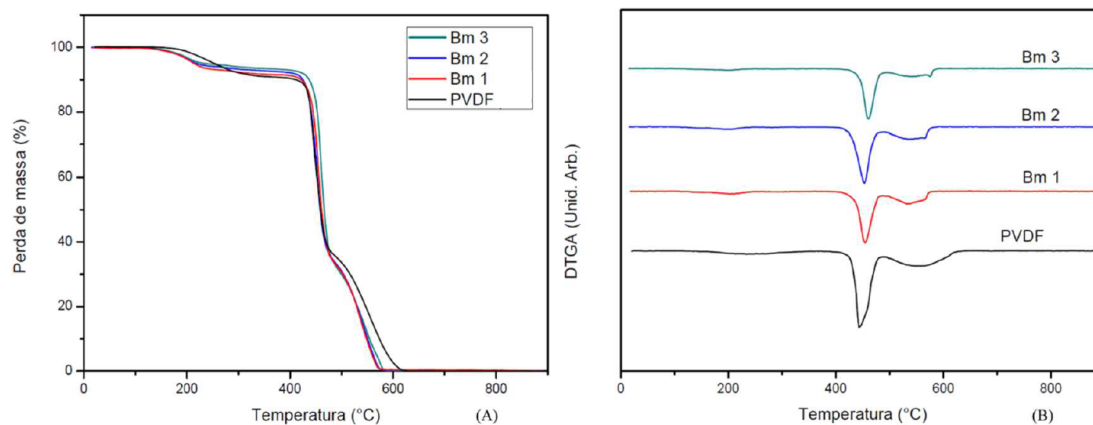


Figura 17. Análises termogravimétricas das amostras de membranas e o polímero base.

Usando ar sintético como atmosfera, ouve a ocorrência de três eventos de degradação. O primeiro evento ocorre próximo a temperatura de 200 °C, e está relacionado à degradação de aditivos utilizados no polímero. Foi informado pelo fabricante a utilização de um plastificante na formulação do polímero base, porém sem precisar qual. Os plastificantes são compostos de baixa massa molar, quando comparados aos polímeros, desta forma podem degradar em temperaturas inferiores (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Pela curva termogravimétrica é possível determinar que o teor de plastificante é 7 % em massa da composição do polímero base, mostrando que as rotas de inversão de fases utilizadas para o preparo das membranas não afetam o plastificante.

Tabela 11. Eventos de degradação da amostra durante a análise de TGA

Amostra	1° evento (°C)	2° evento (°C)	3° evento (°C)
PVDF	233	443	558
Bm 1	203	455	533
Bm 2	208	453	535
Bm 3	176	462	548

O segundo evento se refere a degradação do PVDF em material carbonáceo. É relatado que o PVDF não passa por um processo de despolimerização, sendo assim sua degradação ocorre por quebra aleatórias de cadeias poliméricas, com baixa produção de monômeros e acentuada perda de massa molar. O terceiro evento ocorreu próximo a 535 °C, sendo este pico referente a degradação do material carbonáceo gerado no evento anterior em dióxido de carbono devido a utilização de atmosfera oxidante. Não se obteve nenhum resíduo ao final da análise (CANEVAROLO JR., 2004; DHAND et al., 2019).

5.3.6 Densidade e porosidade

A densidade das membranas e a porosidade das mesmas está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12. Densidade e porosidade das amostras sintetizadas

Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Porosidade (%)
Bm 1	1,37	63,57 ± 2,50
Bm 2	1,55	60,56 ± 3,08
Bm 3	1,29	56,79 ± 2,36

Segundo Eykens *et al.* (2017) membranas sintetizadas para o processo de destilação com membranas apresentam porosidade próximo a 80% sendo relatado na literatura valores entre 38% e 90%, conforme previamente relatado na Tabela 2. É possível observar na Figura 15, apresentada na análise de MEV das seção transversal das amostras, que com o aumento da concentração de etanol no banho de coagulação houve uma diminuição da formação de macrovazios acompanhado por uma diminuição da porosidade conforme a Tabela 12. A diminuição da porosidade pode estar relacionada à formação de macrovazios na membrana. Embora a formação destas estruturas pode vir a causar pontos de tensão na membrana e reduzir a resistência mecânica da amostra, os mesmos auxiliam na transferência de massa durante a permeação (MULDER, 1996).

5.3.7 Resistência química

Determinar a faixa de pH que o material suporta é importante para planejar a melhor maneira de realizar a limpeza química da mesma. Conforme já relatado por James E. Mark (2009), o PVDF apresenta boa estabilidade em ambientes ácidos, porém pode degradar em ambientes com pH acima de 11. O ensaio mostrou que o material suportou de pH 1 ao pH 11, sendo que a perda de massa neste intervalo e para as 3 membranas nunca ficou acima de 1%. Quanto as amostras que ficaram em solução com pH 13, todas as 3 membranas apresentaram cerca de 2 % de perda de massa, juntamente com a mudança de coloração das amostras. Esta perda de massa pode indicar que ao se utilizar soluções muito alcalinas danos podem ser causados a membrana, prejudicando sua integridade estrutural, ocasionando a perda de propriedades das membranas.

5.4 TESTES DO SISTEMA DE VMD

5.4.1 Fluxo de destilado

Os fluxos médios e os desvios padrão para as três diferentes amostras são apresentados na Figura 18.

O ensaio de fluxo das amostras com água ultrapura mostrou que utilizando as mesmas condições operacionais, diferentes resultados foram obtidos. Com o aumento do ângulo de contato, conforme relatado na Tabela 5 decorrente das diferentes formulações de banho de coagulação houve um conseqüente aumento no fluxo médio de permeado. Este efeito era esperado, pois é indicado que membranas com maior ângulo de contato com água conseguem, tanto alcançar maiores valores de fluxo, como suportar o processo por um período maior de tempo sem sofrer problemas de molhamento interno da mesma.

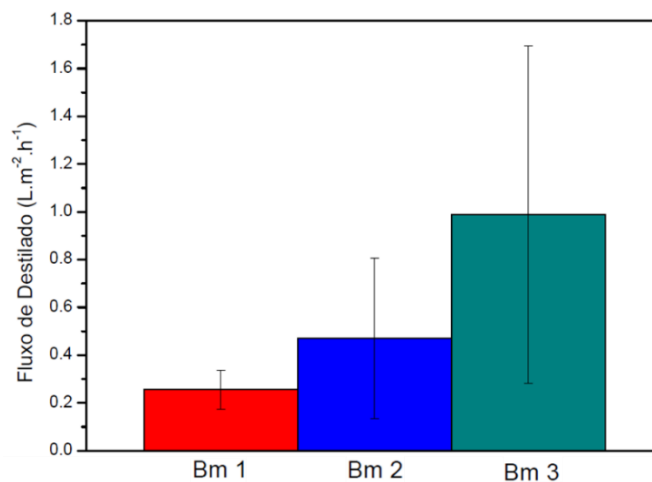


Figura 18. Fluxo de destilado com água ultrapura

5.4.2 Retenção de sais

Para o ensaio de retenção, primeiramente foi realizado o levantamento de uma curva padrão relacionando a condutividade do líquido com a concentração de cloreto de sódio na amostra. A partir dos dados apresentados no Apêndice A1, se obteve a equação 6.

$$C_c = 0,0005 \times C_t \quad (6)$$

Onde: C_c = Concentração de sais na amostra (g/L);

C_t = Condutividade elétrica da amostra ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

A partir da equação foi determinado a concentração de sal na alimentação e no destilado, e conseqüentemente o percentual de retenção de sais. O compilado de dados de concentração da alimentação, do destilado, percentual de retenção e fluxo de destilado

para a amostra Bm 1, Bm2 e Bm 3 é apresentada na Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15, respectivamente.

Algumas observações devem ser feitas sobre o ensaio de retenção salina. É possível notar que inicialmente a concentração de sais na alimentação sempre ficava menor que a solução preparada. Este efeito ocorreu por causa do volume morto do sistema ocorreu uma diluição inicial da solução de alimentação. Com o decorrer do ensaio, devido à alta salinidade da alimentação percebeu-se o aparecimento de produtos de oxidação ocorridos nos componentes metálicos do sistema, elevando a condutividade da solução. As amostras apresentadas nas tabelas 13,14 e 15 foram retiradas a cada 6 horas de destilação contínuas e entre cada uma delas não foi realizado nenhum tipo de limpeza ou secagem da membrana.

A membrana Bm 1 apresentou retenção média de 97,31% tendo como retenção máxima de sais 98,21%. Quanto ao fluxo, o fluxo médio foi de 0,51 L.m⁻².h⁻¹ e fluxo máximo de 1,39 L.m⁻².h⁻¹. É possível notar um aumento na concentração de saís no destilado a partir da 3 repetição, indicando provavelmente o molhamento da membrana, sendo assim, seria indicado a realização da limpeza e secagem da membrana após 6 horas de utilização.

Tabela 13. Teste de retenção de sais da membrana Bm 1.

Amostragem*	Membrana Bm 1		Retenção (%)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	Concentração da alimentação (g.L ⁻¹)	Concentração do destilado (g.L ⁻¹)		
1	2,085	0,040	98,09	0,47
2	2,175	0,039	98,21	1,39
3	2,365	0,055	97,66	0,31
4	2,365	0,081	96,58	0,16
5	2,410	0,096	96,04	0,21
		Média	97,31	0,51

*Cada amostra corresponde a 6 horas de utilização ininterrupta da membrana.

A membrana Bm 2 apresentou retenção média de 98,75% tendo como retenção máxima 98,97%. Quanto ao fluxo, o fluxo médio foi de 1,08 L.m⁻².h⁻¹ e fluxo máximo de 3,27 L.m⁻².h⁻¹. Nesta membrana não houve uma mudança considerável da concentração de sais no destilado em nenhuma das amostras analisadas, sendo assim, não houve molhamento da membrana ou este efeito foi tão inferior às demais, que pôde ser desconsiderado mesmo após 30 horas de processamento contínuo.

Tabela 14. Teste de retenção de sais da membrana Bm 2.

Amostragem*	Membrana Bm 2		Retenção (%)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	Concentração da alimentação (g.L ⁻¹)	Concentração do destilado (g.L ⁻¹)		
1	2,305	0,024	98,97	0,31
2	2,280	0,037	98,37	0,70
3	2,350	0,029	98,78	3,27
4	2,455	0,028	98,86	0,93
5	2,470	0,030	98,79	0,16
		Média	98,75	1,08

*Cada amostra corresponde a 6 horas de utilização ininterrupta da membrana.

A membrana Bm 3 apresentou retenção média de 95,63% tendo como retenção máxima 97,90%. Quanto ao fluxo, o fluxo médio foi de 1,05 L.m⁻².h⁻¹ e fluxo máximo de 3,19 L.m⁻².h⁻¹. É possível notar que a partir da 2 amostra houve uma acentuada elevação da concentração de sais no destilado, indicando que a membrana sofreu um molhamento que foi se intensificando com o passar do tempo.

Tabela 15. Teste de retenção de sais da membrana Bm 3.

Amostragem*	Membrana Bm 3		Retenção (%)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	Concentração da alimentação (g.L ⁻¹)	Concentração do destilado (g.L ⁻¹)		
1	2,105	0,057	97,29	1,27
2	2,165	0,046	97,90	3,19
3	2,195	0,125	94,31	0,25
4	2,460	0,195	92,07	0,28
5	2,320	0,240	89,66	0,25
		Média	95,63	1,05

*Cada amostra corresponde a 6 horas de utilização ininterrupta da membrana.

Quanto a questão de fluxo de destilado, todas as amostras apresentaram seu valor de fluxo máximo e a amostra seguinte já apresentava uma redução no volume de água recolhido. Para as membranas Bm 1 e Bm 3 o fluxo máximo foi na 2 amostra e para a membrana Bm 2 foi na 3 amostra. Esta diminuição de fluxo logo após o fluxo máximo pode ser explicada pela ocorrência de *fouling* nas membranas. Como relatado anteriormente, devido a elevada salinidade da alimentação os compostos metálicos do sistema se oxidaram, isso inclui os compostos ferrosos do sistema. Quanto maior o tempo de ensaio maior a formação de um composto granular avermelhado e insolúvel, muito possivelmente óxido de ferro III. Com o aumento deste composto na solução de alimentação houve o aumento da deposição do mesmo sobre a superfície das membranas.

O *fouling* aqui relatado foi muito provavelmente do tipo *cake layer*, pois após o final dos ensaios as membranas eram retiradas da célula contendo uma camada do composto avermelhado sobre a membrana, porém após a lavagem superficial das mesmas

a cor avermelhada foi removida, indicando que não houve forte interação química entre o polímero e o óxido de ferro III. A fim de evitar este declínio de fluxo o sistema a ser utilizado deve minimizar a quantidade de compostos metálicos quando se realizar o tratamento de soluções salinas.

5.4.3 Retenção de corantes

Para determinar a capacidade das membranas em reter corantes foi construída a curva padrão de corante RBBR relacionando a concentração de corante na amostra com a absorvância da solução no comprimento de onda de 595 nm. Ao fazer o levantamento da curva padrão, apresentado no Apêndice A2, se obteve a equação 7.

$$C_b = 0,1143 \times A_l$$

Onde: C_b = Concentração de corante na amostra (g.L^{-1}); (7)

A_l = Absorvância da amostra (Abs).

Após se obter a equação, os testes de desempenho na retenção de corante da membrana foram realizados recolhendo amostras da alimentação e do destilado a cada seis horas de processamento. Entre cada amostragem não foi realizada nenhum tipo de limpeza ou troca da membrana. Os dados dos ensaios realizados para as três diferentes amostras de membrana são apresentados na Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18.

Na Tabela 16 é apresentado os resultados do teste de retenção do azul de remazol com a membrana Bm 1. Esta amostra apresentou retenção média de 82,64% e máxima de 85,83% no segundo período de seis horas de processo. O fluxo máximo ocorreu na quinta amostra e o fluxo médio foi de $0,36 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$. Embora entre a amostra 2 e 3 exista uma diminuição da retenção de corante, ainda não seria necessário a realização de nenhum tipo de limpeza ou recuperação da membrana, pois os valores ainda estão em patamares próximos.

Tabela 16. Ensaio de retenção de RBBR pela membrana Bm 1

Amostragem*	Membrana Bm 1		Retenção (%)	Fluxo ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)
	Concentração da alimentação (g.L^{-1})	Concentração do destilado (g.L^{-1})		
1	0,043	0,007	83,07	0,08
2	0,043	0,006	85,83	0,17
3	0,043	0,008	81,77	0,10
4	0,041	0,008	81,28	0,18
5	0,038	0,007	81,25	1,28
		Média	82,64	0,36

*Cada amostra corresponde a 6 horas de utilização ininterrupta da membrana.

A membrana Bm 2 obteve o melhor resultado individual de retenção de corante

como é apresentado na Tabela 17. Na segunda amostragem, a retenção de corante foi de 98,32%, juntamente com o maior fluxo de destilado da amostra, com 0,59 L.m⁻².h⁻¹. Após este ponto, ocorreu uma diminuição na retenção e no fluxo de destilado. O fluxo médio observado foi de 0,28 L.m⁻².h⁻¹ e 79,04% de retenção. Uma provável explicação para o ocorrido pode ser o molhamento da membrana, sendo assim seria indicado a lavagem da membrana para retirada de poluentes que estavam sobre sua superfície e posteriormente a secagem da mesma.

Tabela 17. Ensaio de retenção de RBBR pela membrana Bm 2

Amostragem*	Membrana Bm 2		Retenção (%)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	Concentração da alimentação (g.L ⁻¹)	Concentração do destilado (g.L ⁻¹)		
1	0,037	0,004	89,02	0,16
2	0,034	0,001	98,32	0,59
3	0,030	0,009	70,99	0,10
4	0,031	0,009	70,07	0,25
5	0,027	0,009	66,81	0,31
		Média	79,04	0,28

*Cada amostra corresponde a 6 horas de utilização ininterrupta da membrana.

Na Tabela 18 se encontram os resultados obtidos a partir da utilização da membrana Bm 3. Esta amostra apresenta resultados muito semelhantes a amostra Bm 2. Na segunda corrida ocorre o maior valor de fluxo e retenção do corante, e logo após este ponto ocorre uma diminuição tanto no valor de fluxo quanto na retenção. A principal diferença entre os resultados é que o efeito do molhamento ocasionou um menor arraste de corante para a corrente de destilado. Sendo assim a retenção média para a amostra ficou em 82,55% e o fluxo de destilado de 0,28 L.m⁻².h⁻¹.

Tabela 18. Ensaio de retenção de RBBR pela membrana Bm 3

Amostragem*	Membrana Bm 3		Retenção (%)	Fluxo (L.m ⁻² .h ⁻¹)
	Concentração da alimentação (g.L ⁻¹)	Concentração do destilado (g.L ⁻¹)		
1	0,052	0,010	81,06	0,26
2	0,049	0,005	90,40	0,52
3	0,048	0,009	80,19	0,27
4	0,048	0,009	80,85	0,03
5	0,045	0,009	80,26	0,30
		Média	82,55	0,28

*Cada amostra corresponde a 6 horas de utilização ininterrupta da membrana.

Das três amostras testadas, a membrana Bm 1 apresentou os melhores resultados na metodologia proposta. A amostra mostrou que o efeito do molhamento é baixo sobre a mesma em 36 horas de operação sem parada para limpeza e recuperação da membrana. A membrana Bm 2 apresentou boa retenção nos dois primeiros pontos, porém o

molhamento da amostra foi muito acentuado, sendo assim para se utilizar a mesma seria necessário se realizar a limpeza e recuperação da membrana com maior periodicidade que a membrana Bm 1. A amostra Bm 3 também sofreu com o molhamento da membrana, porém sem a intensidade apresentada em Bm 2.

5.4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) após os testes de retenção com corante

Após os ensaios de retenção de corantes foi realizado a análise de MEV-EDS das membranas a fim de determinar se o corante permeou pela membrana e até que ponto o mesmo atingiu na membrana. Em todas as imagens dessa seção serão exibidos somente os mapas dos quatro principais constituintes da amostra. Na Figura 19 estão apresentados o espectro e os mapas de elementos do corante.

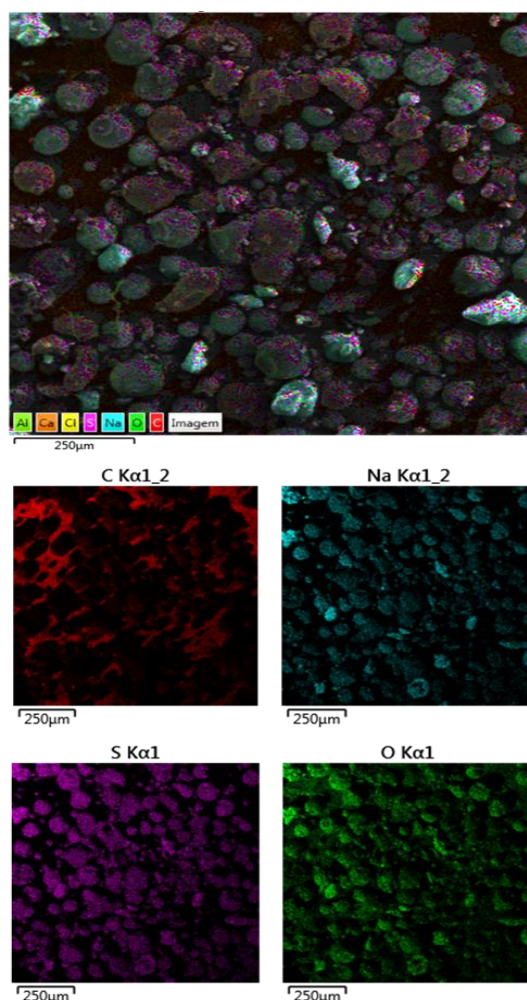


Figura 19. MEV-EDS do corante RBBR utilizado

As imagens resultantes da análise do corante indicam que os quatro principais constituintes em massa são carbono, sódio, enxofre e oxigênio. Este resultado vai ao

encontro da fórmula química apresentada na Figura 1. Sendo assim, levando em conta o resultado do EDS e o conhecimento da estrutura química da amostra, ficou definido que o enxofre seria utilizado como composto indicativo do corante. Esta decisão levou alguns pontos em consideração. O carbono, que é o maior constituinte do corante em massa, foi descartado pois é encontrado também nas membranas. O sódio não foi utilizado pois o mesmo é um íon comum de ser encontrado em águas, mesmo em águas destiladas. Por último foi descartado o oxigênio, pois a presença do mesmo pode indicar a presença de óxidos produzidos durante o processo.

A Figura 20 apresenta a análise de MEV-EDS da membrana Bm 1 tanto da superfície como da seção transversal da membrana pós utilização com corantes.

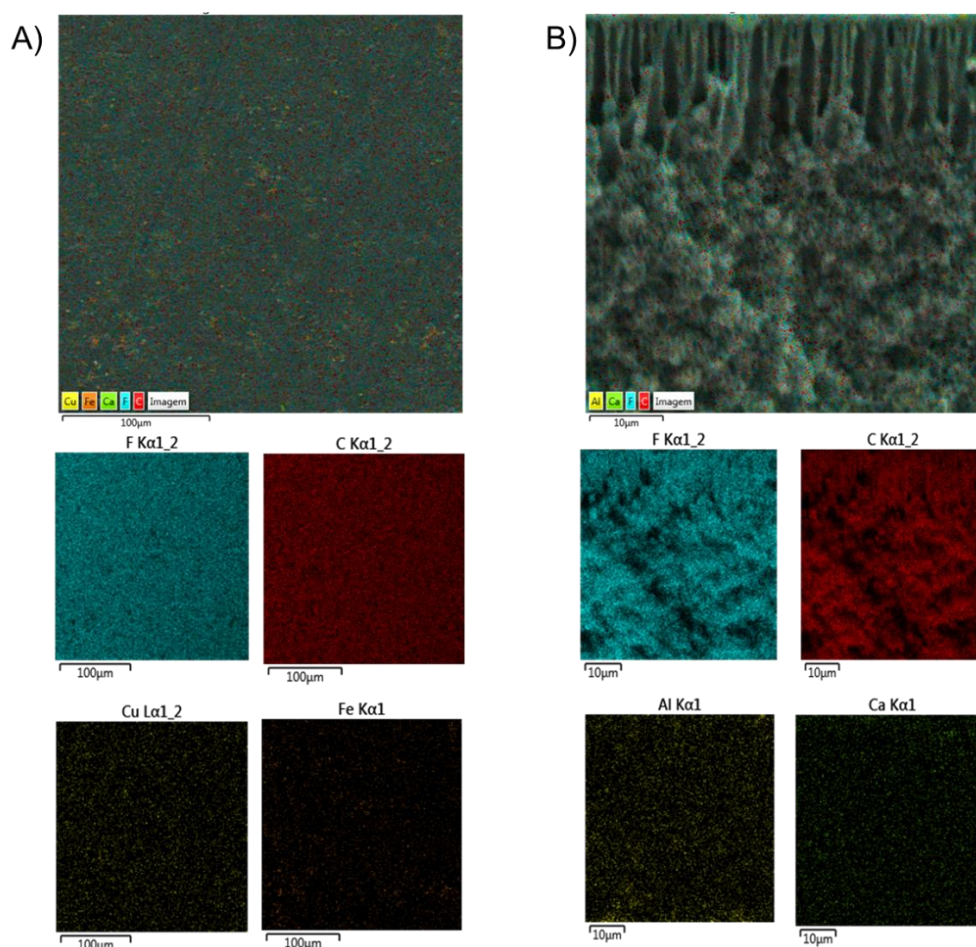


Figura 20. MEV-EDS da membrana Bm 1. A – Superfície; B – Transversal

Na análise, como esperado, os principais elementos encontrados foram o flúor e o carbono, elementos principais da base polimérica. Na superfície foi detectado a presença de cobre e ferro, possivelmente produtos de corrosão do sistema. Na seção transversal foi encontrado alumínio e cálcio, sendo o alumínio proveniente de algum componente do sistema e o cálcio da dureza residual da água. Não houve detecção de enxofre em

nenhuma das duas análises, sendo assim, pode-se afirmar que o corante não conseguiu penetrar e se acumular na membrana e nem se ligou a superfície da mesma.

Na Figura 21 é apresentado o MEV-EDS de superfície e transversal da membrana Bm 2.

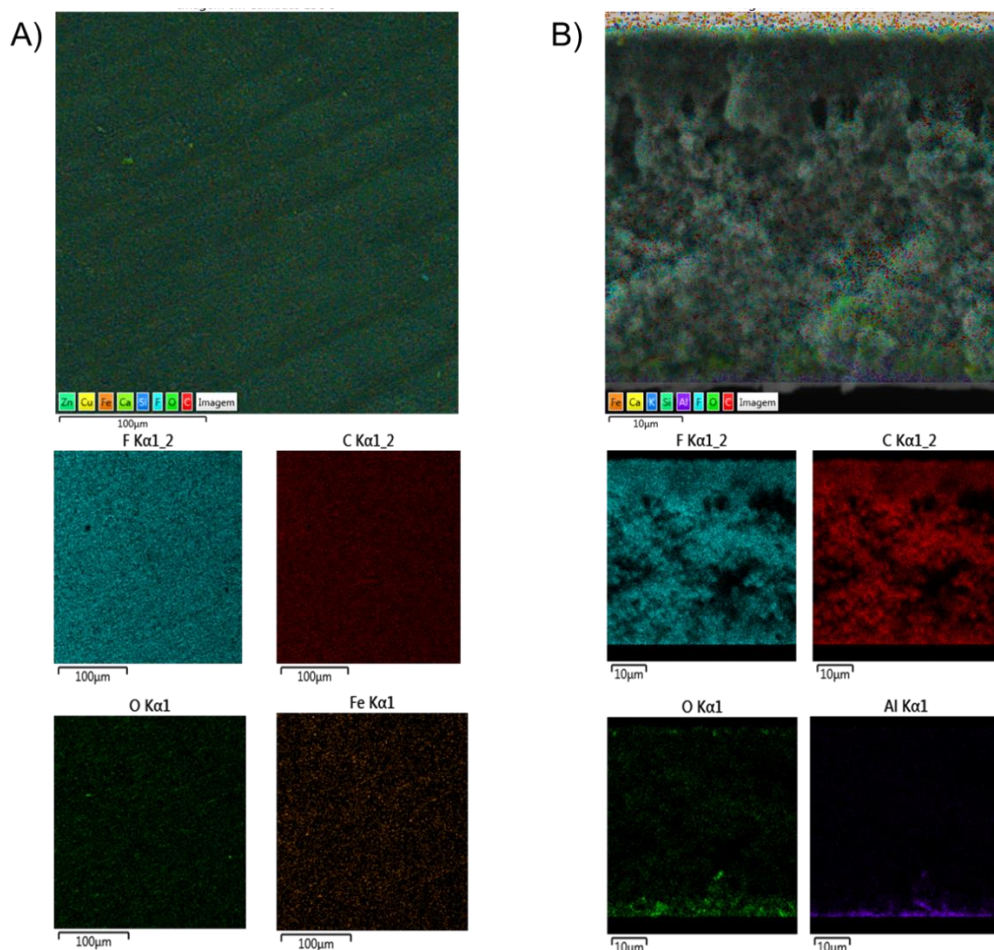


Figura 21. MEV-EDS da membrana Bm 2. A – Superfície; B – Transversal

Novamente os elementos predominantes são o flúor e o carbono do polímero da membrana. Na superfície da membrana ocorreu a deposição de ferro e oxigênio, indicando que ocorreu a formação de óxido de ferro III, devido à corrosão de componentes ferrosos do sistema. Nas imagens de seção transversal é possível observar que ocorreu o depósito de alumínio e de oxigênio na base da membrana. Este efeito indica que algum componente do módulo utilizado possui alumínio, porém o mesmo não consegue penetrar a membrana integralmente. Novamente não existe indícios de enxofre em nenhuma das imagens, sendo assim não houve depósito ou penetração e deposição do corante.

Na Figura 22 é apresentado a análise de MEV-EDS da membrana Bm 3 após 36 horas de utilização.

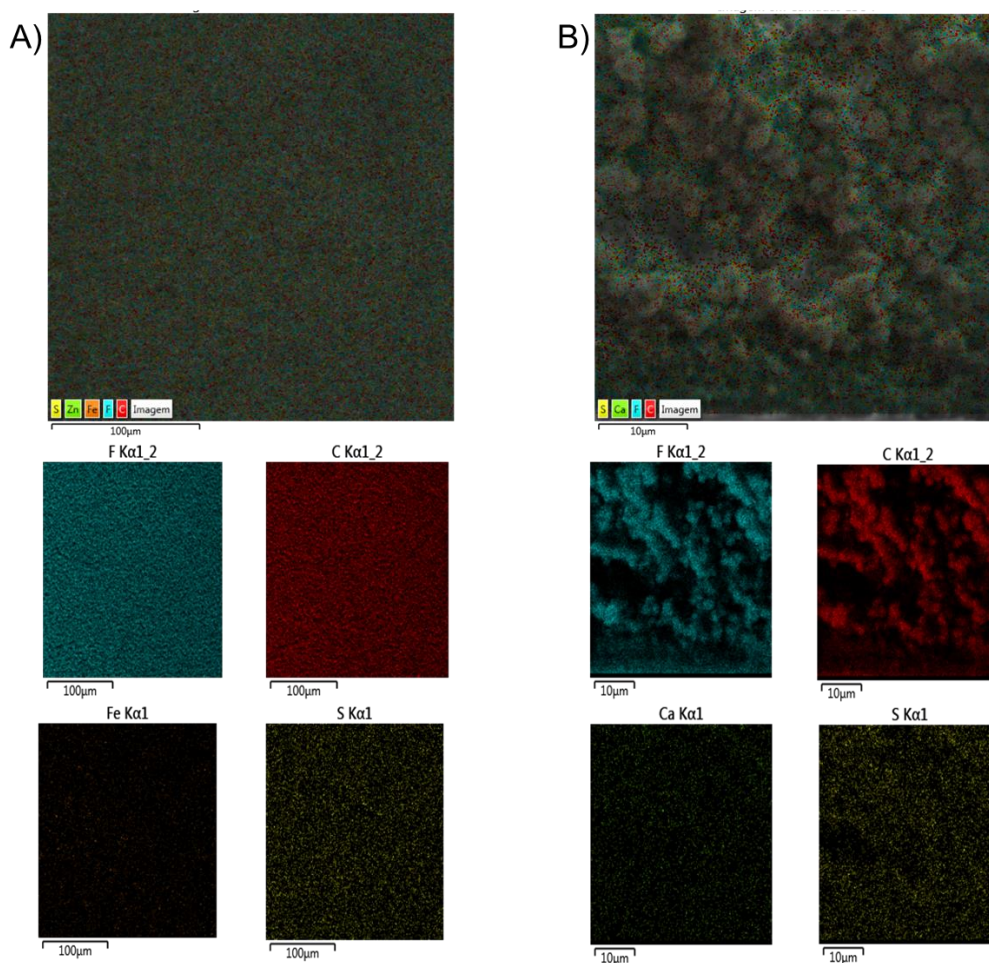


Figura 22. MEV-EDS da membrana Bm 3. A – Superfície; B – Transversal

Novamente, como esperado, flúor e carbono compõe a fração mássica majoritária da amostra. Na superfície são encontrados depósitos de ferro e enxofre, enquanto a imagem transversal aponta a presença de cálcio e enxofre. O enxofre, elemento indicador da presença de corante nesta análise, foi encontrado por toda a extensão da área analisada tanto na superfície como internamente da membrana. Este enxofre indica que o depósito de corante na membrana não encontrou caminhos preferenciais e não foi retido pela membrana devido ao tamanho da molécula de corante, sendo encontrado em todas as camadas da membrana.

6 CONCLUSÃO

Diante do que foi exposto, conclui-se que a utilização de banho de coagulação com etanol e água é uma alternativa viável para a produção de membranas hidrofóbicas de PVDF. Com a utilização de etanol no banho de coagulação foi possível obter membranas hidrofóbicas. Quanto a espessura, a faca de espalhamento fixada em 0,4 mm proporcionou membranas com estrutura mais homogêneas e com maior resistência mecânica que as membranas feitas com outras espessuras. O teste de invasão de líquido apontou que as membranas sintetizadas com banho de coagulação misto obtiveram os melhores resultados, sendo consideradas estas formulações como as mais promissoras.

As análises de FTIR-ATR e DRX indicam que com a formulação e metodologia propostas, as membranas apresentam fase cristalina α e β , porém não apresentam claramente a presença da fase cristalina γ . Nas análises de MEV observou-se que a mudança de não solvente tem forte influência sobre a morfologia da mesma. A análise de DSC indicou que a cristalinidade das amostras ficou acima de 60% quando utilizado etanol no banho de coagulação. O resultado de TGA mostrou que o polímero utilizado possui 7% em massa de plastificante, e que a mudança de concentração de etanol na preparação não altera significativamente a temperatura de degradação do material. As amostras apresentaram porosidade acima de 55%, apresentando uma tendência de diminuição de porosidade com o aumento da concentração de etanol.

Os testes de retenção salina e de corantes indicou que as membranas sintetizadas têm a capacidade reter estes poluentes comuns de serem encontrados no efluente de uma indústria têxtil. No teste de retenção de sais a membrana Bm 2 apresentou os melhores resultados de fluxo e retenção, sendo indicada sua utilização até mesmo para dessalinização de águas. Para a retenção de corantes a amostra Bm 1 se mostrou mais eficiente a longo prazo, sendo indicada sua utilização ao se processar um fluido contendo corantes. A análise de MEV-EDS da membrana após o processamento do efluente contendo corante permitiu se notar que as amostras Bm 1 e Bm 2 não apresentaram acúmulo de corante na membrana, porém a amostra Bm 3 indicou o acúmulo de corante tanto na superfície como no interior da membrana.

Este trabalho foi capaz de sintetizar membranas poliméricas aptas a serem utilizadas no processo de destilação com membranas a vácuo. As membranas Bm 1 e Bm 2 foram as formulações testadas que apresentaram melhores resultados, sendo assim seriam as membranas mais indicadas para o processo proposto, com os poluentes testados.

O sistema de destilação planejado se mostrou eficiente, suprindo as necessidades do processo.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuras pesquisas sobre o assunto deste trabalho, algumas etapas são sugeridas. Quanto ao aprimoramento das membranas, algumas vias são possíveis. Utilização de suportes na produção de membranas compósitas de PVDF a fim de elevar a resistência mecânica das amostras, podendo então ser utilizados as formulações de banho duplo como alternativa para a diminuição da afinidade com água das membranas. Ainda é possível se utilizar blendas poliméricas, como por exemplo PVDF-PTFE, para produção de membranas com maior hidrofobicidade.

Para o desenvolvimento do sistema de destilação com membranas a vácuo proposto neste trabalho, primeiramente encontrar as condições ótimas de operação do sistema, tanto de pressão de vácuo, vazão e temperatura de alimentação. Identificação de possibilidades de melhorias no equipamento como, por exemplo, isolamento térmico para melhorar a eficiência energética. Acoplar o processo a um sistema de aquecimento solar para diminuir o gasto energético decorrente do aquecimento da corrente de alimentação. Ainda existe a possibilidade de testarem novos efluentes com o sistema e membranas apresentados neste trabalho, expandindo suas possibilidades de utilização.

REFERÊNCIAS

- ABIT (São Paulo). **Perfil do Setor**. 2018. Disponível em: <www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 3 abr. 2019.
- ABU-ZEID, Mostafa Abd El-Rady et al. A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. **Desalination**, v. 356, p. 1–14, 2015. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916414005566?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2018.
- ALKHUDHIRI, Abdullah; DARWISH, Naif; HILAL, Nidal. Membrane distillation: A comprehensive review. **Desalination**, v. 287, p. 2–18, 2012. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411007284?via%3Dihub>. Acesso em: 15 mar. 2018.
- ALLÈGRE, C. et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 269, n. 1–2, p. 15–34, 2006. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738805004709>. Acesso em: 6 mar. 2018.
- ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM D792-13, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- BORMASHENKO, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. **Polymer Testing**, v. 23, n. 7, p. 791–796, 2004.
- BUONOMENNA, M. G. et al. New PVDF membranes: The effect of plasma surface modification on retention in nanofiltration of aqueous solution containing organic compounds. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4309–4316, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17631942>>. Acesso em: 7 out. 2018.
- CAI, Xiaomei et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. **RSC Advances**, v. 7, n. 25, p. 15382–15389, 2017. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7RA01267E>>. Acesso em: 12 out. 2018.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. ISBN: 8588098199.
- CHANG, Yin Ru; LEE, Yu Jen; LEE, Duu Jong. Membrane *fouling* during water or wastewater treatments: Current research updated. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2019. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107017306600?via%3Dihub>. Acesso em: 20 jan. 2019.
- CHEN, Yi-Rui et al. Hydrophobic alumina hollow fiber membranes for sucrose concentration by vacuum membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 555, p. 250–257, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738817317222>>. Acesso em: 2 out. 2019.

- CHOI, Youngkwon et al. Recovery of sodium sulfate from seawater brine using fractional submerged membrane distillation crystallizer. **Chemosphere**, [s. l.], v. 238, p. 124641, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351931865X>>. Acesso em: 17 set. 2019.
- CRISCUOLI, A.; DRIOLI, E. Vacuum membrane distillation for the treatment of coffee products. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 209, p. 990–996, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586618320392>>. Acesso em: 17 set. 2019.
- CUI, Zhaoliang; DRIOLI, Enrico; LEE, Young Moo. Recent progress in fluoropolymers for membranes. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 1, p. 164–198, 2014. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670013000889>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- DHAND, Vivek et al. Fabrication of robust, ultrathin and light weight, hydrophilic, PVDF-CNT membrane composite for salt rejection. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 160, p. 632–643, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135983681833141X>>. Acesso em: 29 jul. 2019.
- DJILANI, Chahrazed et al. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112–121, 2015. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015000796>. Acesso em: 18 abr. 2018.
- EYKENS, L. et al. Membrane synthesis for membrane distillation: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 36–51, 2017. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617302782>. Acesso em: 20 mar. 2018.
- FENG, Shasha et al. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 332–349, 2018. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738817330041>. Acesso em: 16 abr. 2018.
- FUJITA, Renata Mayumi Lopes;; JORENTE, Maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda palavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015. Disponível em: <www.revistas.udesc.br/index.php/modapalavra/article/view/5893>. Acesso em: 5 abr. 2018.
- FURMIDGE, C. G. .. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of Colloid Science**, v. 17, n. 4, p. 309–324, 1962. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0095852262900119>. Acesso em: 20 abr. 2018.
- GUARATINI, Cláudia C. I.; VALNICE, Maria; ZANONI, B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000. Disponível em: <www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000100013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 5 abr. 2018.

- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação com membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.
- HADIBARATA, Tony; KRISTANTI, Risky A. Effect of Environmental Factors in the Decolorization of Remazol Brilliant Blue R. **J. Chil. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 2, n. 2011, p. 1095–1098, 2012.
- HOUCK, Max M. et al. Chapter 15 – Textile Fibers. Em: **Fundamentals of Forensic Science**. Elsevier, 2015. p. 381–404.
- JAMES E. MARK. **Polymer Data Handbook, 2nd ed.** [s.l.] : Oxford University Press, 2009. v. 131
- KHUMALO, N. P. et al. Congo red dye removal by direct membrane distillation using PVDF/PTFE membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 578–586, 2019. a. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617339023>. Acesso em: 14 jan. 2019.
- KHUMALO, Nomcebo et al. Water recovery from hydrolysed human urine samples via direct contact membrane distillation using PVDF/PTFE membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 610–617, 2019. b. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617337371>. Acesso em: 14 jan. 2019.
- KUO, Chun Yin et al. Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. **Desalination**, v. 233, n. 1–3, p. 40–47, 2008. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408004554>. Acesso em: 28 mar. 2018.
- LEE, W.-K.; HA, C.-S. Miscibility and surface crystal morphology of blends containing poly(vinylidene fluoride) by atomic force microscopy. **Polymer**, v. 39, n° 26, p. 7131–7134, 1998. ISSN: 0032-3861, DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10081-7.
- LI, Fang et al. Direct contact membrane distillation for the treatment of industrial dyeing wastewater and characteristic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 83–91, 2018.
- LI, Kuiling et al. Fabrication of PVDF nanofibrous hydrophobic composite membranes reinforced with fabric substrates via electrospinning for membrane distillation desalination. **Journal of Environmental Sciences**, v. 75, p. 277–288, 2019.
- LI, Lin; SIRKAR, Kamalesh K. Studies in vacuum membrane distillation with flat membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 523, p. 225–234, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738816316738>>. Acesso em: 4 jun. 2019.
- LI, Qian; XU, Zhen-Liang; LIU, Min. Preparation and characterization of PVDF microporous membrane with highly hydrophobic surface. **Polymers for Advanced Technologies**, [s. l.], v. 22, n. 5, p. 520–531, 2011.
- LIMA, Martha Fogliato S.; ZEN VASCONCELLOS, Marcos A.; SAMIOS, Dimitrios. Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by x-ray

diffraction and differential scanning calorimetry methods. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 896–903, 2002. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/polb.10159>>. Acesso em: 7 ago. 2019.

LIN, Jiuyang et al. Unraveling flux behavior of superhydrophilic loose nanofiltration membranes during textile wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 493, p. 690–702, 2015. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738815300466>. Acesso em: 6 mar. 2018.

LIU, Fu et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 375, n. 1–2, p. 1–27, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738811001815>>. Acesso em: 20 mar. 2018.

LIU, Zhen; PAN, Qianqian; XIAO, Changfa. Preparation and vacuum membrane distillation performance of a silane coupling agent-modified polypropylene hollow fiber membrane. **Desalination**, [s. l.], v. 468, p. 114060, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916418318770>>. Acesso em: 17 set. 2019.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. C. **Caracterização de polímeros determinação de peso molecular e análise térmica**. [s.l.] : E-papers, 2001.

MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 683–706, 2014. ISSN: 0079-6700, DOI: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2013.07.006.

MEMON, Fakhar N.; MEMON, Shahabuddin. Calixarenes: A Versatile Source for the Recovery of Reactive Blue-19 Dye from Industrial Wastewater. **Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry**, [s. l.], v. 13, n. 02, p. 148–158, 2012. Disponível em: <[http://www.ceacsu.edu.pk/PDF file/Volume 13 No 2/148-158-PJAEC-04102012-07-Final.pdf](http://www.ceacsu.edu.pk/PDF%20file/Volume%2013%20No%202/148-158-PJAEC-04102012-07-Final.pdf)>. Acesso em: 14 ago. 2019.

MILLER, Daniel J. et al. **Surface Modification of Water Purification Membranes** *Angewandte Chemie - International Edition* Wiley-Blackwell, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201601509>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1996. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-1766-8>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

MUNIRASU, Selvaraj et al. Intrinsically superhydrophobic PVDF membrane by phase inversion for membrane distillation. **Desalination**, v. 417, p. 77–86, 2017. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916417308810>. Acesso em: 14 jan. 2019

OSMA, Johann F.; TOCA-HERRERA, José L.; RODRÍGUEZ-COUTO, Susana. Transformation pathway of Remazol Brilliant Blue R by immobilised laccase. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 22, p. 8509–8514, 2010.

PANTOJA, C. E.; NARIYOSHI, Y.; SECKLER, M. M. Projeto de sistemas de dessalinização via cristalização assistida por destilação por membranas. In: ANAIS DO XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA 2015, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015. Disponível em: <www.proceedings.blucher.com.br/article-details/18271>. Acesso em: 18 nov. 2018.

PEREIRA, Luis Paulo Soares et al. ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE REMAZOL BRILLIANT BLUE R EM CARBONO ATIVADO: ENSAIOS EM BANHO FINITO E EM LEITO FIXO. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 12., 2018, Gramado. **Anais...** Gramado: Eba, 2018. p. 1 - 8. Disponível em: <http://scheneventos.com.br/eba/envio/files/360_arq1.pdf>. Acesso em: 19 ago. 2019.

RAJABZADEH, Saeid et al. Preparation of PVDF/PMMA blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation (TIPS) method. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 66, n. 1, p. 76–83, 2009.

RAMLOW, Heloisa; MACHADO, Ricardo Antonio Francisco; MARANGONI, Cintia. Direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment: a state of the art review. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 10, p. 2565–2579, 2017. Disponível em: <<http://wst.iwaponline.com/lookup/doi/10.2166/wst.2017.449>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; CRESPI, M. Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 53–59, 2010. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409012776?via%3Dihub>. Acesso em: 8 mar. 2018.

RUAN, Liuxia et al. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride). **Polymers**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 228, 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/10/3/228>>. Acesso em: 29 jul. 2019.

SAHINKAYA, Erkan; YURTSEVER, Adem; ÇINAR, Özer. Treatment of textile industry wastewater using dynamic membrane bioreactor: Impact of intermittent aeration on process performance. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 445–454, 2017.

SCHNEIDER, K. et al. Membranes and modules for transmembrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 25–42, 1988. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800809928?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 jul. 2019.

SCHNEIDER, K. et al. Membranes and modules for transmembrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 39, n. 1, p. 25–42, 1988.

SCHOLZ, Miklas. Coagulation and Flocculation. Em: **Wetlands for Water Pollution Control**. : Elsevier, 2016. p. 37–46.

SILVA, Liliane Andrade Sande Da et al. Descoloração do corante Azul Brillhante de Remazol R por leveduras isoladas de moluscos do Rio Subaé, no estado da Bahia, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 6, p. 1065–1074, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000601065&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 19 ago. 2019.

SMOLDERS, C. A. et al. Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**, v. 73, n. 2–3, p. 259–275, 1992. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376738892801346>. Acesso em: 7 out. 2018.

THÜRMER, Mônica Beatriz. **Preparação e caracterização de membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) para uso em nanofiltração**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação de Mestrado em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/handle/11338/565>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

TWARDOKUS, Rolf Guenter. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil. **Universidade Federal de Santa Catarina**, p. 136, 2004. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/88051>>. Acesso em: 6 abr. 2018.

WANG, Xuyun et al. Formation mechanism and crystallization of poly(vinylidene fluoride) membrane via immersion precipitation method. **Desalination**, [s. l.], v. 236, n. 1–3, p. 170–178, 2009.

WANG, Zhangxin; LIN, Shihong. Membrane *fouling* and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability. **Water Research**, v. 112, p. 38–47, 2017.

YAN, Jing et al. Performance enhancements in poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerators for efficient energy harvesting. **Nano Energy**, [s. l.], v. 56, p. 662–692, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285518309145>>. Acesso em: 29 jul. 2019.

YUAN, Yuehua; LEE, T. Randall. Contact Angle and Wetting Properties. Em: **Surface Science Techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. v. 51. ISBN: 978-3-642-34242-4, DOI: 10.1007/978-3-642-34243-1.

YUKSELER, H. et al. Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1118–1125, 2017.

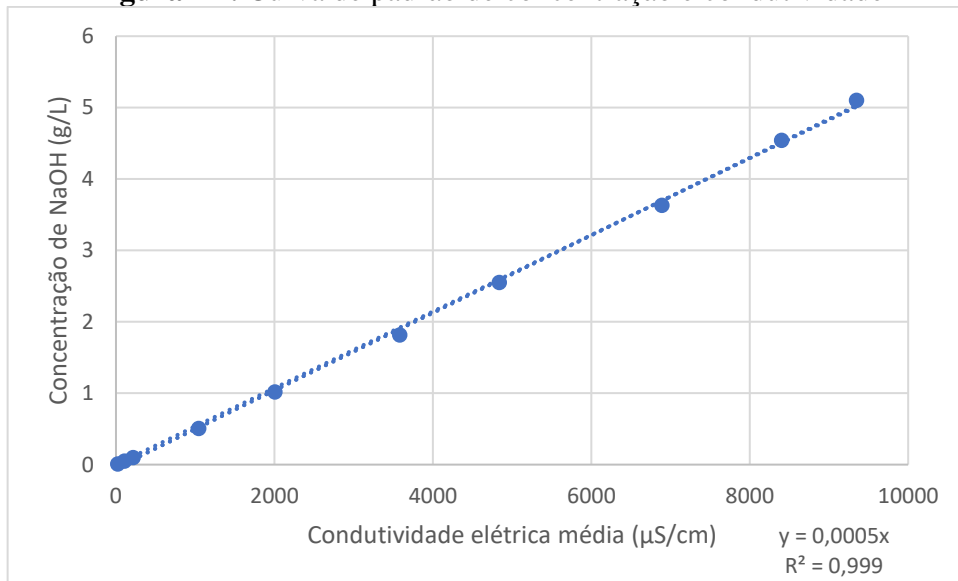
ZHANG, Yang et al. Characteristics and performance of PVDF membrane prepared by using NaCl coagulation bath: Relationship between membrane polymorphous structure and organic fouling. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 579, p. 22–32, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738818336408>>. Acesso em: 29 jul. 2019.

ZHENG, Lei; WANG, Xiaojun; WANG, Xingzhi. Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 525–533, 2015.

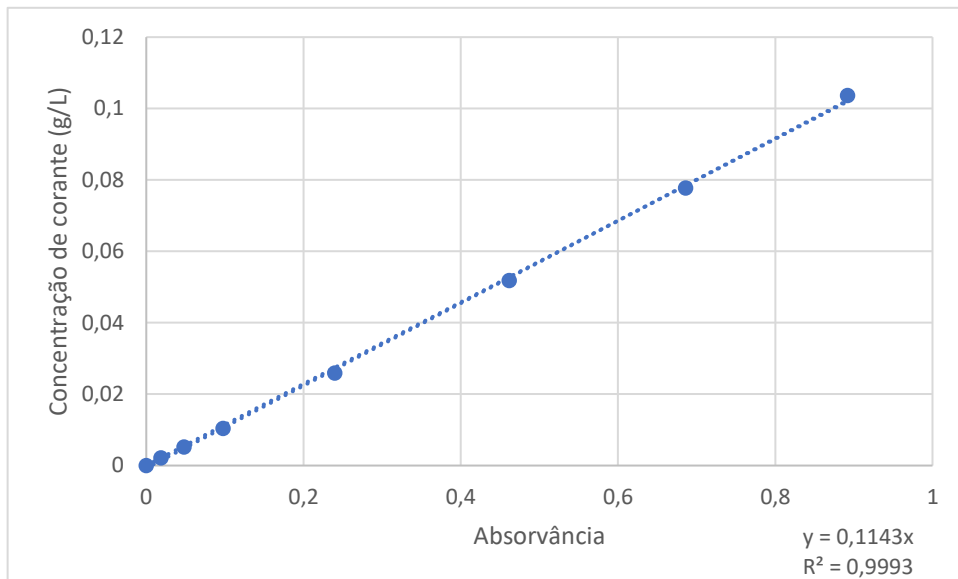
ZOU, Tong et al. Investigation of flux attenuation and crystallization behavior in submerged vacuum membrane distillation (SVMD) for SWRO brine concentration. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [s. l.], v. 143, p. 107567, 2019.

Apêndice A:
Curvas padrão de determinação de
concentração

Apêndice A1

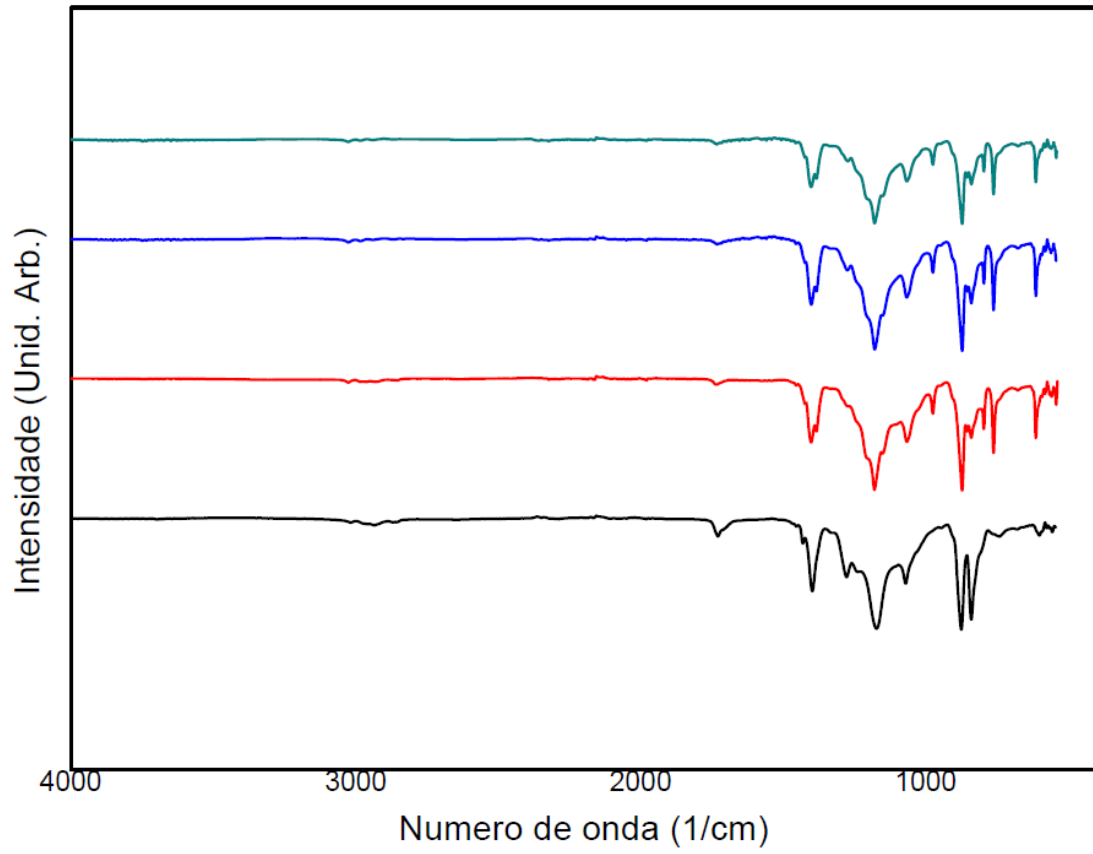
Figura A1. Curva de padrão de concentração e condutividade

Apêndice A2

Figura A2. Curva de padrão de concentração e Absorvância a 595 nm.

Apêndice B:
Dados complementares

Apêndice B1

Figura B1. FTIR-ATR completo de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

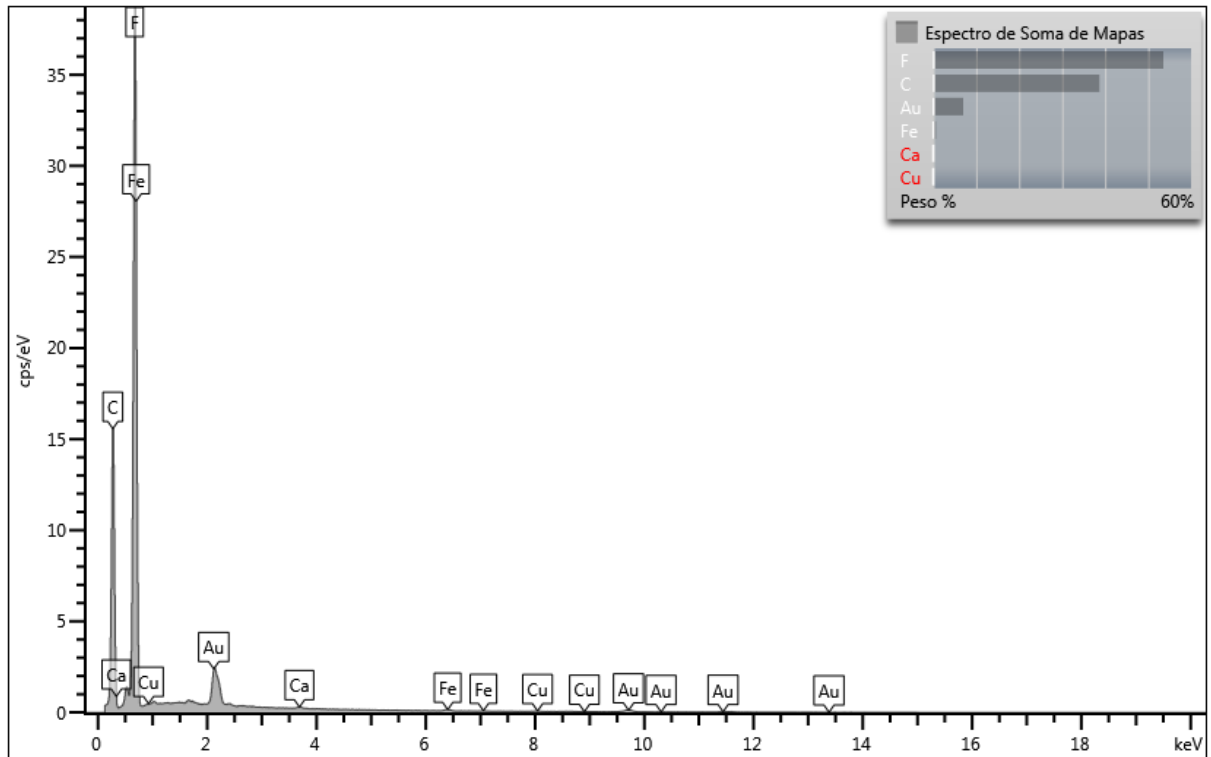
Apêndice B2

Tabela B1. FTIR-ATR completo de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} .

	pH1	pH3	pH5	pH9	pH11	pH13
Amostra A	0,368	0,803	0,462	0	0,819	1,785
Amostra B	0,363	0,115	0,134	0,135	0,252	1,963
Amostra C	0	0	0	0,523	0,253	1,742

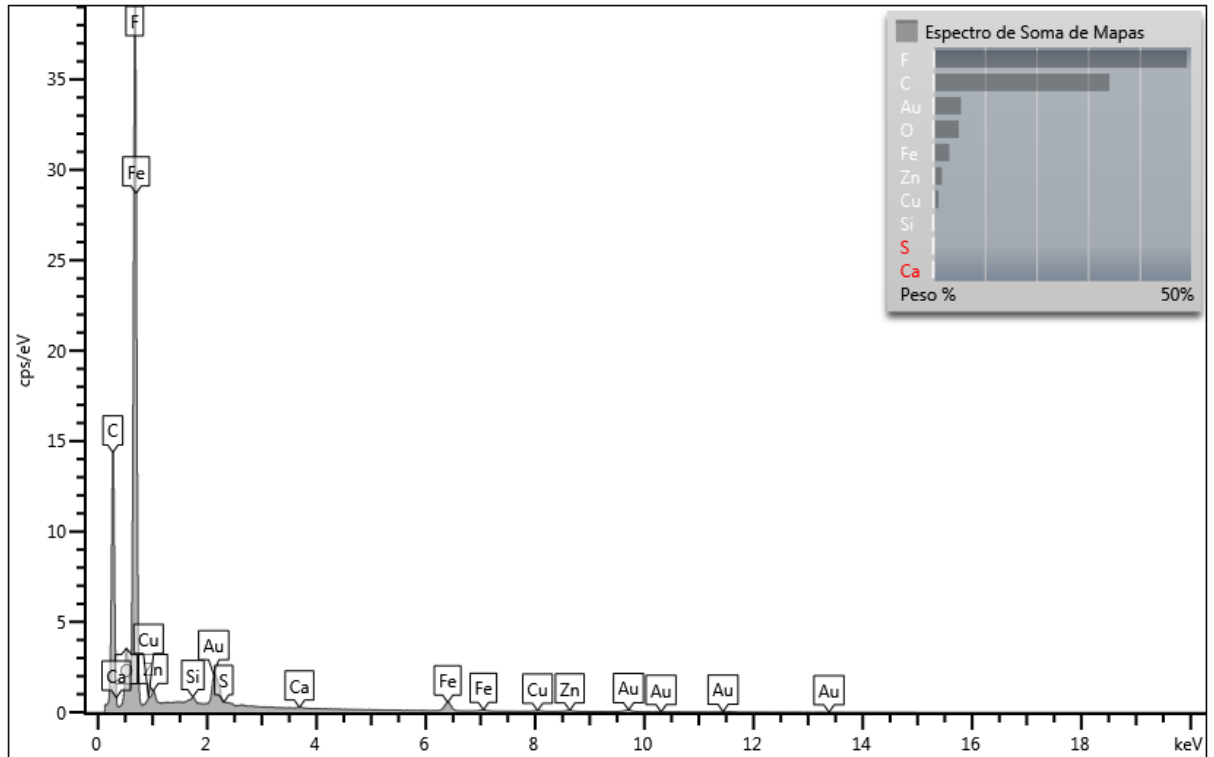
Apêndice C:
MEV-EDS

Apêndice C1

Figura C1. Análise de MEV-EDS da amostra Bm 1

Apêndice C2

Figura C2. Análise de MEV-EDS da amostra Bm 2



Apêndice C3

Figura C3. Análise de MEV-EDS da amostra Bm 3

