PRODUÇÃO DE MEMBRANA DE PVDF PARA APLICAÇÃO EM DESTILAÇÃO POR MEMBRANAS

A. S. Marafiga[1], R. S. Silva[1], C. Marangoni[1,2]

[1] Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, Brasil (marafiga.andressa@gmail.com)
[2] Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Florianópolis, Brasil

A DM tem se mostrado um processo de separação promissor, porém ainda é necessário desenvolver membranas específicas para sua aplicação. Para a elaboração de uma metodologia de preparo de membranas poliméricas, foram testadas concentrações de 10, 15 e 20 % (m/m) de PVDF, o efeito da adição de PEG e espessuras de espalhamento de 0,18; 0,36 e 0,54 mm. Os melhores resultados foram obtidos para a concentração de 15% (m/m) de PVDF, adição de 1% (m/m) de PEG e espessura de espalhamento de 0,36 mm.

Palavras-chave: Membranas; Destilação por membranas; PVDF

INTRODUÇÃO

A demanda de água depende do crescimento populacional, desenvolvimento econômico e padrões de consumo. Assim, além dos aspectos naturais e climáticos, a disponibilidade hídrica é afetada pelas atividades industriais e domésticas (Santos *et al.*, 2020). Atualmente, soluções para a escassez de água no planeta têm sido objeto de muitas pesquisas com foco em tecnologias de tratamento de água e efluentes (Santos *et al.*, 2020; Yao *et al.*, 2020). Nesse contexto, as tecnologias de membranas são uma das tecnologias estudadas por serem processos puramente físicos de separação (Madalosso *et al*., 2021).

Processos convencionais de membrana, como osmose reversa (RO) e nanofiltração (NF) têm pressão como força motriz (Yao *et al*., 2020) e operam com elevados requisitos de energia e custos operacionais (Nthunya *et al*., 2019). No entanto, a Destilação por Membrana (DM) é um processo no qual dois líquidos ou soluções de líquidos em diferentes temperaturas são separados por uma membrana porosa (Eykens *et al*., 2017) e operam com baixos requisitos energéticos (Nthunya *et al*., 2019). A diferença de temperatura através da membrana induz uma diferença na pressão de vapor que, por sua vez, provoca o transporte de vapor do lado com maior pressão de vapor para o lado com menor pressão de vapor (Alkhudhiri; Darwish; Hilal, 2012). No processo de DM, a membrana não está diretamente envolvida na separação, atuando como uma barreira entre os lados de alimentação e permeação. A membrana deve ser hidrofóbica para evitar que a solução aquosa entre nos poros formando uma interface líquido-vapor na entrada de cada poro. O equilíbrio líquido-vapor envolvido determina a seletividade do processo (El-Bourawi *et al.*, 2006).

O processo DM tem diversas aplicações como dessalinização e tratamento de efluentes na indústria alimentícia e têxtil (Alkhudhiri; Darwish; Hilal, 2012), mas não tem sido empregado em nível industrial devido à falta de membranas de baixo custo, módulos e dados técnicos-econômicos em escala real (Eykens *et al*., 2016). Além disso, alguns fenômenos como polarização de temperatura, polarização de concentração, incrustação e molhamento, podem comprometer o processo de DM, diminuindo a vazão do processo, causando contaminação do permeado, danos à membrana, etc. Dentre outros materiais poliméricos, o PVDF e seus copolímeros, são muito utilizados na fabricação de membranas poliméricas, pois formam membranas com boa hidrofobicidade, estabilidade química, alta resistência mecânica, alta resistência térmica e alta processabilidade, formando membranas facilmente por inversão de fases (Ilyas *et al.*, 2019; Simone *et al.*, 2010). Dessa forma, o objetivo geral desse trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia de preparação de membranas poliméricas para aplicação em destilação por membranas. Os objetivos específicos foram a determinação da concentração do polímero (PVDF) nas soluções de preparo das membranas; averiguação do efeito da utilização de um aditivo formador de poros e plastificante e determinação da espessura de espalhamento das soluções de preparo das membranas.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Os reagentes utilizados foram o poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) fornecido por Sigma-Aldrich (PM 534, pó, ρ 1,74 g/mL (25ºC)), dimetilformamida (DMF) fornecido por Química Moderna (PM 73,10, pureza 99,8%), polietilenoglicol (PEG) fornecido por Sigma-Aldrich ($PM_{média}$ 400), água deionizada de produção própria e álcool etílico absoluto 99,5% fornecido por Neon Comercial (PM 46,07, ρ 0,789 g/mL).

Preparação das membranas por inversão de fases

A metodologia de inversão de fases, escolha e concentrações dos reagentes tiveram como base os estudos de Aghili *et al.* (2017), Xiao *et al.* (2015), Grasso *et al.* (2020), Leaper *et al.* (2018), Woo *et al.* (2016), Zahirifar *et al.* (2018), Nejati *et al*. (2015) e Tijing *et al.* (2016). Membranas foram preparadas com concentrações iguais a 10%, 15% e 20% (m/m) de PVDF uma vez que, em outros estudos encontrados na literatura, a concentração de PVDF geralmente encontra-se nessa faixa, e o PEG nas concentrações de 0 e 1% (m/m) utilizando o DMF como solvente. As soluções foram agitadas por 4 h com aquecimento brando (50 a 60 °C) e, em seguida, submetidas a agitação ultrassônica sem temperatura por 30 min. Aguardou-se 30 min antes do espalhamento das soluções para que resfriassem até a temperatura ambiente. O espalhamento foi feito com um bastão de vidro em placas de vidro medindo 12 cm x 25 cm. A espessura de espalhamento foi controlada com fitas medindo 0,18; 0,36 ou 0,54 mm. As placas de vidro foram então colocadas em um banho de coagulação contendo água deionizada a temperatura ambiente para que ocorresse a inversão de fases. Após 24 h, as placas foram retiradas do banho e cobertas por outra placa de vidro para que não ocorresse a deformação das membranas durante a secagem. Após 24 h, a placa superior foi retirada para eliminação da umidade remanescente. O processo de secagem ocorreu de forma natural com temperatura e pressão ambientes. A Figura 1 é uma fotografia de uma membrana após retirada do banho de coagulação.

Determinação da porosidade

A porosidade das membranas deve ser a maior possível que mantenha as características mecânicas, pois uma alta porosidade resulta em maior força motriz de separação, maior fluxo e maior eficiência energética (Eykens *et al*., 2016).

Figura 1. Membrana sobre o aparato de espalhamento após retirada do banho de coagulação.

Para determinação da porosidade, amostras das membranas medindo 2 cm x 2 cm foram secas em estufa a 60°C até que suas massas ficassem praticamente constantes. As amostras secas foram pesadas e submergidas em álcool etílico 99,5% por 24 h. Após esse período, as amostras foram secas superficialmente com um papel toalha e pesadas para obtenção da massa das amostras úmidas. O procedimento foi feito em triplicata e a porosidade foi calculada pela Equação 1:

$$\varepsilon = 100x\left(\frac{\frac{m_u - m_s}{\rho_e}}{\frac{m_u - m_s}{\rho_e} + \frac{m_s}{\rho_m}}\right) \quad (1)$$

onde ε é a porosidade (valor percentual), m_u é a massa da amostra úmida (kg), m_s é a massa da amostra seca (kg), ρ_e é a massa específica do álcool etílico (789 kg/m^3) e ρ_m é a massa específica da amostra seca (kg/m^3) aproximada para a do PVDF (1740 kg/m^3).

Medida de espessura

A espessura é inversamente proporcional ao fluxo de permeado, ou seja, membranas com espessuras elevadas tem uma maior resistência à transferência de massa. Por outro lado, membranas com espessuras mais baixas sofrem uma maior perda de calor, o que reduz a força motriz do processo (Alkhudhiri; Darwish; Hilal, 2012).

Para determinação da espessura das membranas, 10 medidas em pontos aleatórios foram realizadas com um paquímetro digital MTX 316119.

Medida de ângulo de contato

Um requisito para aplicação de membranas em DM é que elas sejam hidrofóbicas, resistindo ao molhamento (fenômeno de passagem do líquido pelos poros da membrana). Uma forma de avaliar esse comportamento é a determinação do ângulo de contato que gotas fazem na superfície do material. Superfícies com ângulo de contato superiores a 90° são consideradas hidrofóbicas (SANTOS, 2012).

Para avaliação da hidrofobicidade, medidas de ângulo de contato de gotas de água com volume de 5 µL foram realizadas em triplicata em um Goniômetro (Ramé-Hart, 250) e software de imagem (DROPimage).

Ensaios de DMCD

A permeabilidade das membranas foi avaliada a partir da determinação do fluxo de permeado no processo de Destilação por Membranas por Contato Direto (DMCD). Os ensaios foram conduzidos com água deionizada na alimentação a 60 °C e vazão de 1,5 L/min; a corrente de permeado foi mantida a 20 °C com vazão de 0,7 L/min. Os volumes iniciais na alimentação e no permeado foram, respectivamente, 1 e 0,6 L. Os experimentos foram conduzidos por 4 h. A massa do reservatório do permeado foi pesada no começo e no final do experimento e o fluxo foi calculado segundo a Equação 2:

$$J = \frac{\Delta M}{A.\Delta t} \quad (2)$$

onde J é o fluxo de permeado (kg/m^2.h), ΔM é a massa de permeado coletada (kg), A é a área da membrana (13,85x10^{-4} m²) e Δt é tempo do experimento (4 h). Na Figura 2 é possível ver a unidade de DMCD utilizada.

Figura 2. Fotografia da unidade de DMCD utilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação da concentração de polímero (PVDF)

Para avaliar qual a melhor concentração de polímero, foram avaliados o aspecto visual das membranas e a porosidade. A membrana feita com 10% (m/m) de PVDF apresentou um aspecto mais quebradiço em comparação com as demais, enquanto que a membrana com 20% (m/m) apresentou um aspecto mais rígido. A membrana com 15% (m/m) apresentou o melhor aspecto visual, nem quebradiço e nem muito rígido.

Os resultados de porosidade obtidos para as membranas e suas respectivas concentrações podem ser vistos na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de porosidade para cada concentração de polímero utilizada.

[PVDF] % (m/m)	ε (%)
10	63,7 ± 1,5
15	81,8 ± 0,6
20	51,2 ± 9,6.

Khayet e Matssura (2011) relatam que membranas com concentrações de polímero inferiores a 10% (m/m) podem conter buracos e serem inconsistentes, e

que membranas com elevada concentração de polímero podem apresentar fluxo de permeação baixo, devido à diminuição do tamanho de poros e da porosidade que ocorre com o aumento da concentração do polímero. Os resultados obtidos no presente estudo são coerentes com o que relata Khayet e Matssura (2011). Devido a isso, para as demais etapas desse trabalho definiu-se por utilizar a concentração de 15% (m/m) de PVDF na formulação das soluções de preparo de membrana.

Efeito da utilização de PEG

Duas membranas foram preparadas com a concentração já definida de PVDF de 15% (m/m), porém uma delas foi preparada com 1% de PEG (m/m) enquanto que na outra não foi adicionado esse aditivo. O PEG, assim como outros materiais, é utilizado como um agente formador de poros, mas também como um ligante (Ilyas *et al.*, 2019). Esses materiais são hidrofílicos e devido a isso facilitam a precipitação da membrana no banho de coagulação e a formação de uma membrana porosa porque aumentam a velocidade de entrada do não-solvente (água, nesse estudo) na membrana (Lusiana, *et al*., 2021).

A membrana preparada com a adição de PEG apresentou porosidade de 76,5 ±1,9% enquanto que a porosidade da membrana sem o aditivo foi de 82,6 ±1,0%. No entanto, apesar da redução de 7,36% no valor da porosidade, a membrana contento o PEG apresentou melhor aspecto visual, mais brilho e menor fragilidade que a membrana sem o aditivo, comprovando a função de ligante desse aditivo. Isso pode estar relacionado a formação de ligações de hidrogênio entre os átomos de flúor presentes no PVDF e o hidrogênio do grupo hidroxila presente no PEG. Essas ligações de hidrogênio também são as responsáveis pelo PEG não ser completamente expulso da matriz polimérica no banho de coagulação, permanecendo em pequena quantidade na estrutura polimérica (Lusiana, *et al*., 2021). Além disso, a porosidade encontrada para ambas as membranas está em uma boa faixa para aplicação em DM e são superiores a encontrada para a membrana comercial de PVDF - Immobilion ® – P^{SQ} fornecida por Merck Millipore que foi de 74,4 ± 0,6 %.

Um agente formador de poros influencia não somente no número de poros, mas nos seus formatos e na morfologia final da membrana, impactando no desempenho das membranas nos processos de separação (Chakrabarty *et al.*, 2008). Dessa forma, a permeabilidade das membranas foi avaliada medindo-se o fluxo de permeado no processo de DMCD com água na alimentação a 60°C. Após finalizadas as 4 h de operação, a membrana com aditivo apresentou um fluxo de permeado 84,44% maior que a membrana sem o aditivo, fluxos de 12,08 kg/m².h e 1,88 kg/m².h, respectivamente.

A hidrofobicidade das duas membranas também foi avaliada realizando a medição de ângulo de contato com água, uma vez que o PEG, por ser uma substância hidrofílica, poderia provocar uma diminuição na hidrofobicidade da membrana. O ângulo de contato medido para a membrana sem PEG foi de 108,72 ± 4,09° e para a membrana com PEG foi de 114,44 ± 2,18°. As duas membranas podem ser consideradas hidrofóbicas por terem o ângulo de contato superior a 90° e, considerando a faixa de desvios das medidas, podemos dizer que o PEG não provocou alteração na hidrofobicidade da membrana. Além disso, as duas membranas apresentaram ângulos de contato superiores a 92,71±0,67º que foi o valor medido para a membrana comercial.

Mais análises de caracterização são necessárias para entender a morfologia das membranas e a influência do PEG na permeabilidade das membranas. Mas mesmo sem essas análises e com a porosidade um pouco menor para a membrana com PEG, optou-se pela inserção desse aditivo nas membranas devido a sua atuação como ligante e a maior permeabilidade no processo de DMCD.

Determinação da espessura de espalhamento

Dado que: (1) a espessura da membrana impacta diretamente na permeabilidade e nos fenômenos de transferência de calor e massa que regem o processo de DM, (2) que a espessura da membrana comercial de PVDF é igual a 0,18±0,00 mm e que (3) a espessura das membranas secas é menor que a espessura de espalhamento da solução (uma vez que ocorre a saída do solvente), três espessuras de espalhamento foram testadas para um conjunto de membranas. Na Tabela 2 constam os valores de espessura média, máxima e mínima obtida para cada espessura de espalhamento.

Tabela 2. Espessuras obtidas para cada espessura de espalhamento.

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

Para a espessura de espalhamento de 0,18 mm, foram obtidas espessuras muito inferiores ao da membrana comercial. A espessura da membrana comercial encontra-se entre as espessuras obtidas para o espalhamento com 0,36 e 0,54 mm.

Para definir se a espessura de espalhamento que resulta em espessura final maior ou menor que a da membrana comercial seria a espessura de espalhamento definida para a metodologia de fabricação de membranas de PVDF, ensaios de DMCD foram conduzidos com água na alimentação a 60°C. Para tal, foram testadas uma membrana com espessura igual a 0,14 mm e outra com 0,24 mm. O fluxo de permeado obtido para a membrana mais fina foi 32,89% maior que para a membrana mais grossa, iguais a 12,08 kg/m².h e 18,00 kg/m².h, respectivamente (Figura 3). O fluxo é menor para a membrana mais espessa devido a maior resistência a transferência de massa resultante.

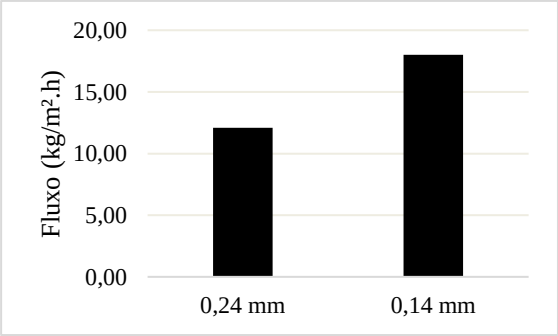

Figura 3. Gráfico comparativo dos fluxos obtidos para as duas espessuras testadas.

CONCLUSÃO

A concentração de PVDF utilizada na solução de preparo de membranas tem influência na porosidade e aspecto das membranas obtidas. O PEG tem grande influência na permeabilidade das membranas, além de atuar como um ligante. A espessura de espalhamento utilizada no preparo de membranas é um importante parâmetro porque impacta na espessura final da membrana e, consequentemente, no seu desempenho no processo de DM.

Membranas com boas características de porosidade, espessura e permeabilidade para aplicação em DM podem ser obtidas dissolvendo-se 15% (m/m) de PVDF e 1% (m/m) de PEG em DMF e realizando o espalhamento em uma superfície com lados medindo 12 cm e 25 cm e espessura de espalhamento de 0,36mm.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFSC pelo suporte técnico e estrutural para a realização desse trabalho.

REFERÊNCIAS

AGHILI, F. *et al.* Coating of mixed-matrix membranes with powdered activated carbon for fouling control and treatment of dairy effluent. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 107, p. 528-539, abr. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.013.

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. Membrane distillation: a comprehensive review. **Desalination**, [S.L.], v. 287, p. 2-18, fev. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027.

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

EYKENS, L. *et al.* How To Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 55, n. 35, p. 9333-9343, 29 ago. 2016. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02226.

EYKENS, L. *et al.* Membrane synthesis for membrane distillation: a review. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 182, p. 36-51, jul. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.035.

GRASSO, G. *et al*. Development of graphene-PVDF composite membranes for membrane distillation. **Journal Of Membrane Science**, [S.L.], v. 604, p. 118017, jun. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118017.

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

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

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

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

MADALOSSO, H. B. et al. Membrane Surface Modification by Electrospinning, Coating, and Plasma for Membrane Distillation Applications: a state ꞉of ꞉the ꞉art review. Advanced Engineering Materials, [S.L.], p. 2001456, 9 mar. 2021. Wiley. http://dx.doi.org/10.1002/adem.202001456.

NEJATI, Siamak et al. Engineering flat sheet microporous PVDF films for membrane distillation. Journal Of Membrane Science, [S.L.], v. 492, p. 355-363, out. 2015.

Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.033.

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

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

SANTOS, P. G. *et al.* Petrochemical wastewater treatment: water recovery using membrane distillation. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 267, p. 121985, set. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121985.

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

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

XIAO, Tonghu et al. Fabrication and characterization of novel asymmetric polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by the nonsolvent thermally induced phase separation (NTIPS) method for membrane distillation applications. Journal Of Membrane Science, [S.L.], v. 489, p. 160-174, set. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.081.YAO, M. et al. A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation. Desalination, [S.L.], v. 479, p. 114312, abr. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2020.114312.

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

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