

Aumento da hidrofobicidade de membranas poliméricas para dessalinização da água do mar por destilação

Naomi N Dornelles; Murilo H Schá

1 Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha, Novo Hamburgo, RS, Brasil
naominnd@gmail.com

Palavras-Chave: PVDF, Grafeno, Nanotubos de carbono

Introdução

A crise hídrica no Brasil é um tema que tem ganhado destaque devido à sua gravidade e ao fato de a água ser essencial não apenas para os seres humanos, mas também para toda a vida no ecossistema.

De acordo com o MapBiomas (2021), entre 1991 e 2020, o Brasil apresentou uma redução de aproximadamente 15,7% de sua superfície coberta por água, passando de cerca de 19,7 milhões para 16,6 milhões de hectares. Isso representa uma perda de aproximadamente 3,1 milhões de hectares em três décadas, área equivalente a cerca de uma vez e meia a superfície de água existente na Região Nordeste em 2020. Esse cenário torna-se ainda mais relevante considerando que o Brasil concentra cerca de 12% da água doce superficial do planeta.

Além disso, segundo o Instituto Trata Brasil, somente 83,7% da população brasileira tem acesso à água tratada. Para colocar esse dado em contexto, quase 35 milhões de brasileiros não têm acesso a esse serviço básico.

No entanto, a escassez de água não é um problema restrito ao Brasil; é uma preocupação global. Segundo a Organização Meteorológica Mundial (OMM, 2021), em 2018, cerca de 3,6 bilhões de pessoas enfrentaram acesso inadequado à água durante pelo menos um mês do ano, e estima-se que esse número ultrapasse 5 bilhões até 2050.

Embora aproximadamente 71% da superfície terrestre seja coberta por água, apenas 2,5% da água existente no planeta corresponde à água doce. Desse percentual, cerca de 68,7% encontram-se armazenado em geleiras e coberturas permanentes de neve, enquanto aproximadamente 30,1% correspondem à água subterrânea doce (USGS, 2018). Diante da predominância de água salgada no planeta, processos capazes de viabilizar seu aproveitamento, como a dessalinização, tornam-se alternativas relevantes frente aos desafios relacionados à disponibilidade de água doce.

Nesse contexto, a destilação por membranas utiliza uma membrana microporosa e hidrofóbica para separar a solução salina da corrente de água produzida. A diferença de temperatura entre os dois lados da membrana cria um gradiente de pressão de vapor, fazendo com que a água atravesse os poros na forma de vapor. Como os sais e demais substâncias não voláteis não acompanham esse transporte, eles permanecem na solução de alimentação, possibilitando a obtenção de água dessalinizada (BAKER, 2012; KHAYET; MATSUURA, 2011).

Diante do agravamento da crise hídrica global, esta pesquisa propõe a síntese e a caracterização de membranas semipermeáveis de PVDF (fluoreto de polivinilideno), modificadas separadamente pela adição de grafite, nanotubos de carbono e grafeno, visando aumentar sua hidrofobicidade e comparar o desempenho proporcionado por cada aditivo. Além disso, propõe-se a fabricação de um módulo e de um destilador, desenvolvidos com base em um modelo descrito na literatura e adaptados às necessidades desta pesquisa, a fim de viabilizar a dessalinização da água do mar por meio da destilação por membranas.

Durante o ano de 2023, foram realizadas visitas técnicas e pesquisas bibliográficas para embasar a produção das membranas. Os estudos teóricos realizados indicaram a viabilidade do processo. Posteriormente, a pesquisa concentrou-se em explorar métodos de fabricação e comparar os resultados, a fim de avaliar se o produto desenvolvido apresenta desempenho superior ao das membranas comerciais.

O objetivo geral deste estudo é desenvolver membranas semipermeáveis de PVDF (fluoreto de polivinilideno), modificadas separadamente com grafite, nanotubos de carbono (NTC) ou grafeno, visando aumentar sua hidrofobicidade e comparar o desempenho proporcionado por cada aditivo. Além disso, busca-se fabricar um módulo e um destilador, adaptados de um modelo descrito na literatura, a fim de viabilizar a dessalinização da água do mar por meio da destilação por membranas.

Material e Métodos

A pesquisa classifica-se como tecnológica, de abordagem quantitativa, objetivo explicativo e procedimento experimental. Para a produção das membranas, foram preparadas quatro soluções contendo 15% (p/v) de fluoreto de polivinilideno (PVDF) SOLEF 1015/0078, da Solvay, com massa molar de 534.000 g/mol, utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente. Uma das formulações foi constituída apenas por PVDF, enquanto as demais foram modificadas individualmente com 0,01% de grafite, grafeno ou nanotubos de carbono (NTC).

As soluções contendo os aditivos foram submetidas a banho ultrassônico por 30 minutos para favorecer sua dispersão e, posteriormente, mantidas sob agitação magnética e refluxo por 4 horas a 70 °C. Após essa etapa, permaneceram em repouso por 48 horas para desgaseificação, figura 1.

Figura 1 – Soluções de PVDF puro e com adição de grafite, grafeno e nanotubos de carbono



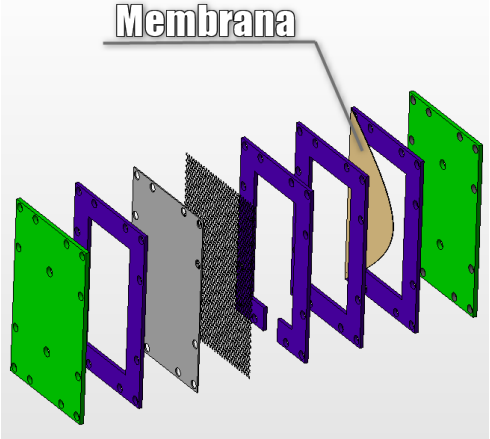
Fonte: Os autores (2023)

Para a fabricação das membranas, seguindo procedimento adaptado de Pereira (2020), as soluções foram depositadas sobre placas de vidro e espalhadas com auxílio de uma faca de espalhamento de alumínio, com rebaixo de 0,5 mm. Em seguida, as placas foram submetidas a um banho de coagulação em água destilada, utilizada como não solvente no processo de inversão de fases, até o desprendimento das membranas. Após a coagulação, as membranas permaneceram imersas em água destilada por 18 horas, em estufa a 60 °C. Posteriormente, foram submetidas a banhos de álcool etílico e hexano, durante 2 horas em cada solvente, visando preservar a estrutura dos poros durante a secagem.

Para os ensaios de dessalinização, foi confeccionado um módulo destilador, figura 2 com paredes de policarbonato, folhas de silicone resistentes a altas temperaturas, placa condensadora de alumínio e malha metálica para suporte da membrana. Sua construção foi baseada em um modelo descrito na literatura, com adaptações realizadas de acordo com as

necessidades do projeto. O controle da temperatura da água salina foi realizado por meio de uma placa Arduino integrada a um sensor de temperatura e a um relé, responsável pelo acionamento do sistema de aquecimento, mantendo a temperatura entre 68 °C e 70 °C.

Figura 2 – Vista explodida do módulo destilador



Fonte: Os autores (2024)

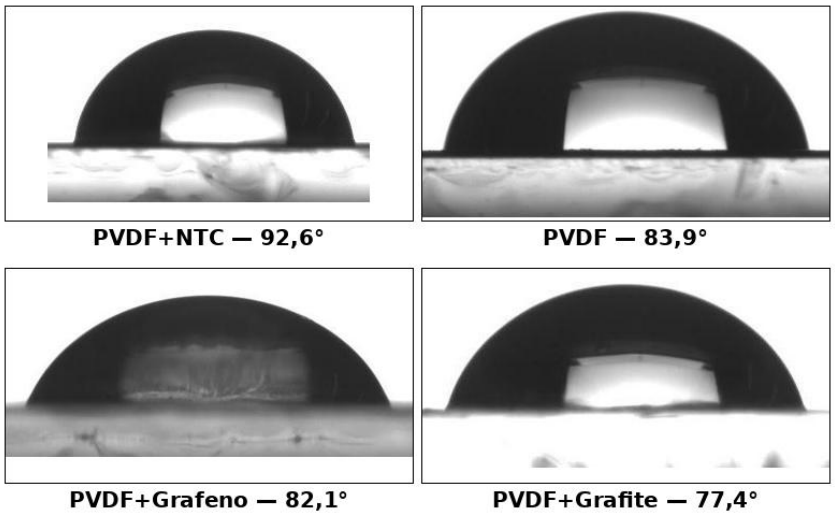
Por fim, as membranas foram caracterizadas quanto à hidrofobicidade por meio da determinação do ângulo de contato em tensiômetro óptico. O desempenho no processo de dessalinização foi avaliado pela determinação da condutividade elétrica da água obtida após o processo.

Resultados e Discussão

A caracterização das membranas produzidas foi realizada inicialmente por meio da determinação do ângulo de contato com a água, parâmetro relacionado à molhabilidade da superfície. Convencionalmente, superfícies que apresentam ângulo de contato inferior a 90° são classificadas como hidrofílicas, enquanto aquelas com valores superiores a 90° apresentam caráter hidrofóbico. Ângulos de contato superiores a 150° são associados a superfícies super-hidrofóbicas (DARMANIN; GUITTARD, 2014). Essa propriedade apresenta particular importância na destilação por membranas, uma vez que o processo requer uma membrana porosa e hidrofóbica capaz de dificultar a penetração da fase líquida nos poros, enquanto permite o transporte do vapor de água gerado pela diferença de pressão de vapor entre os dois lados da membrana (KHAYET; MATSUURA, 2011).

Os ensaios demonstraram diferenças na molhabilidade das quatro formulações produzidas, figura 3. A membrana de PVDF modificada com nanotubos de carbono (NTC) apresentou ângulo de contato de 92,6°, sendo a única entre as amostras avaliadas a ultrapassar o limite convencional de 90° e, portanto, apresentar caráter hidrofóbico. As membranas de PVDF puro e aquelas modificadas com grafeno e grafite apresentaram ângulos inferiores a 90°, sendo classificadas, segundo esse critério, como hidrofílicas.

Figura 3 – Ângulo de contato das membranas de PVDF, PVDF+NTC, PVDF+grafeno e PVDF+grafite



Fonte: Os autores, UFRGS (2023)

O resultado obtido para a membrana contendo NTC indica que a incorporação desse aditivo promoveu uma alteração na molhabilidade da superfície em comparação ao PVDF sem modificação. Entretanto, o valor de 92,6° encontra-se próximo ao limite de 90°, não sendo possível caracterizar a superfície como altamente hidrofóbica. Ainda assim, entre as formulações estudadas e nas condições empregadas durante sua fabricação, a adição de NTC foi a única capaz de produzir uma membrana com ângulo de contato correspondente ao comportamento hidrofóbico. Esse resultado é relevante para a aplicação proposta, visto que a resistência ao molhamento constitui uma característica importante para membranas destinadas à destilação por membranas.

Além da caracterização do ângulo de contato, as membranas foram submetidas ao processo de destilação no módulo desenvolvido para o projeto. A qualidade dos destilados obtidos foi comparada por meio da determinação da condutividade elétrica. Esse parâmetro está relacionado à presença de espécies iônicas em solução e, dessa forma, permite comparar a quantidade relativa de íons presentes nas diferentes amostras de destilado. Como referência experimental, a água destilada comercial apresentou condutividade de 2 µS/cm.

Entre os destilados produzidos, os menores valores de condutividade foram observados para as membranas de PVDF puro e PVDF modificada com grafeno, ambas com 9 µS/cm. A membrana modificada com grafite resultou em um destilado com condutividade de 43 µS/cm, enquanto o maior valor, de 68 µS/cm, foi obtido com a membrana contendo NTC, tabela 1. Apesar das diferenças entre as formulações, todos os destilados apresentaram valores relativamente baixos quando comparados à elevada concentração iônica característica da água do mar utilizada como alimentação. Entretanto, na ausência da determinação da condutividade da solução de alimentação nas mesmas condições experimentais, não é possível calcular, a partir desses dados, a rejeição de sais de cada membrana. Assim, os resultados de condutividade devem ser interpretados comparativamente entre os destilados obtidos.

Tabela 1 – Resultados do teste de condutividade

Amostra	Resultado (S/m)
Padrão (água destilada comprada)	2
Destilado - PVDF	9
Destilado - PVDF + grafite	43
Destilado - PVDF + grafeno	9
Destilado - PVDF + nanotubos de carbono	68

Fonte: Os autores (2024)

Ao analisar conjuntamente os dois ensaios, observa-se que o aumento do ângulo de contato não resultou, necessariamente, em menor condutividade do destilado. A membrana contendo NTC, embora tenha apresentado o maior ângulo de contato e sido a única classificada como hidrofóbica, produziu o destilado com maior condutividade entre as formulações avaliadas. Em contrapartida, o PVDF puro e o PVDF modificado com grafeno, mesmo apresentando ângulos inferiores a 90°, produziram destilados com condutividade de apenas 9 µS/cm.

Esse comportamento demonstra que o ângulo de contato não deve ser utilizado isoladamente para determinar o desempenho de uma membrana no processo de destilação. Além da molhabilidade superficial, características como tamanho e distribuição dos poros, porosidade, espessura e pressão de entrada do líquido (LEP), bem como as próprias condições operacionais, podem influenciar o transporte de vapor e a retenção da fase líquida (AL-OBEIDANI et al., 2020). Dessa forma, embora a incorporação dos NTC tenha apresentado efeito favorável sobre o ângulo de contato, os resultados de condutividade indicam que são necessárias análises complementares para compreender o comportamento dessa formulação durante a destilação.

Um dos fenômenos relevantes nesse contexto é o molhamento dos poros, que pode ocorrer quando a solução de alimentação penetra parcial ou completamente na estrutura porosa da membrana. Esse fenômeno pode comprometer a qualidade do permeado e reduzir a eficiência de separação na destilação por membranas (WARSINGER et al., 2018). Entretanto, os ensaios realizados neste estudo não permitem afirmar que tenha ocorrido molhamento nas membranas avaliadas. Portanto, a maior condutividade observada no destilado da membrana contendo NTC não deve ser atribuída diretamente a esse fenômeno sem caracterizações adicionais.

Da mesma forma, embora os nanotubos de carbono apresentem elevada condutividade elétrica, essa propriedade não permite explicar diretamente a maior condutividade observada no destilado, uma vez que a medição foi realizada na fase líquida coletada após a destilação, e não na própria membrana. Assim, seriam necessárias análises adicionais para investigar a origem das diferenças de condutividade observadas entre as formulações.

De modo geral, os resultados demonstraram que a modificação do PVDF com diferentes materiais carbonáceos promoveu comportamentos distintos nas propriedades avaliadas. A adição de NTC destacou-se quanto à alteração da hidrofobicidade, proporcionando o maior ângulo de contato, enquanto o PVDF puro e a formulação contendo grafeno apresentaram os menores valores de condutividade do destilado. Os resultados reforçam, portanto, a necessidade de avaliar conjuntamente diferentes parâmetros para selecionar a formulação mais adequada à destilação por membranas, não sendo possível definir o desempenho global apenas com base na hidrofobicidade da superfície.



Conclusões

A partir dos resultados obtidos, foi possível produzir membranas de PVDF puro e modificadas individualmente com grafite, grafeno e nanotubos de carbono (NTC), bem como avaliar a influência desses aditivos sobre suas características e seu desempenho no processo de destilação por membranas.

Entre as formulações avaliadas, a membrana de PVDF modificada com NTC apresentou o maior ângulo de contato, de 92,6°, sendo a única a ultrapassar o limite de 90° e apresentar caráter hidrofóbico. Esse resultado indica que a incorporação dos nanotubos de carbono promoveu uma alteração favorável na molhabilidade da superfície em relação à membrana de PVDF sem aditivos. Entretanto, esse comportamento não foi acompanhado pelo menor valor de condutividade do destilado. Enquanto as membranas de PVDF puro e PVDF com grafeno produziram destilados com condutividade de 9 µS/cm, foram obtidos valores de 43 µS/cm para PVDF com grafite e 68 µS/cm para PVDF com NTC. Dessa forma, não foi possível estabelecer uma relação direta entre o aumento do ângulo de contato e a redução da condutividade do destilado nas condições avaliadas.

Também foi possível realizar o processo de destilação utilizando o módulo confeccionado e as diferentes membranas produzidas, demonstrando a funcionalidade do sistema experimental desenvolvido. Os resultados obtidos evidenciam, contudo, a necessidade de considerar conjuntamente diferentes propriedades das membranas para a avaliação de seu desempenho, uma vez que a formulação com maior caráter hidrofóbico não apresentou o destilado de menor condutividade.

Como continuidade da pesquisa, pretende-se avaliar diferentes condições de coagulação durante a fabricação das membranas, buscando aumentar sua hidrofobicidade, além de aprofundar sua caracterização e realizar novos ensaios de destilação. Estudos futuros também poderão incluir parâmetros adicionais de qualidade do destilado e a avaliação da capacidade das membranas na retenção de microplásticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Marinha do Brasil, à Quimopren, Dass Nordeste, às famílias e aos estudantes e colegas Jordana Xavier, Isabel Weber e Lucas Weber pelo apoio.

Referências

MAPBIOMAS. Superfície de água no Brasil reduz 15% desde o início dos anos 90. [S. l.], 23 ago. 2021. Disponível em: https://brasil.mapbiomas.org/2021/08/23/superficie-de-agua-no-brasil-reduz-15-desde-o-inicio-dos-anos-90/. Acesso em: 7 mai. 2023.

WMO — World Meteorological Organization. **2021 State of Climate Services: Water.** Geneva: WMO, 2021.

USGS — United States Geological Survey. **The Water Cycle: Freshwater Storage.** Reston: USGS, 2018.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications.** Chichester, UK: John Wiley Sons, Ltd, 2004.



KHAYET, M.; MATSUURA, T. **Membrane Distillation: Principles and Applications.** Amsterdam: Elsevier, 2011.

PEREIRA, Cristina Cardoso; BORGES, Cristiano Piacsek; NASCIMENTO, Jailton Ferreira; GRAVA, Wilson Mantovani. **Effect of different PVDF and additives on the properties of hollow fiber membranes contactors for CO2 separation.** [S. l.], 12 jan. 2020. Acesso em: 8 mai. 2023.

CHEN, Lin; XU, Pei; WANG, Huiyao. Interplay of the factors affecting water flux and salt rejection in membrane distillation: a state-of-the-art critical review. *Water*, v. 12, n. 10, art. 2841, 2020. DOI: 10.3390/w12102841.

REZAEI, Mohammad; WARSINGER, David M.; LIENHARD V, John H.; DUKE, Mikel C.; MATSUURA, Takeshi; SAMHABER, Wolfgang M. Wetting phenomena in membrane distillation: mechanisms, reversal, and prevention. *Water Research*, v. 139, p. 329–352, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.058.