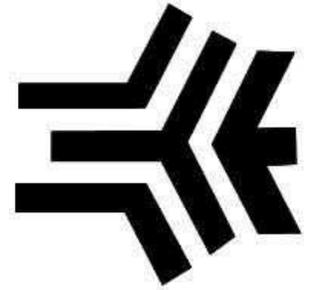




UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE TECNOLOGIA E CIÊNCIAS [FACULDADE DE ENGENHARIA]
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E MEIO AMBIENTE (DESMA)



Tópicos Especiais:
Processos de Separação com Membranas
no Tratamento de Efluentes e Reúso

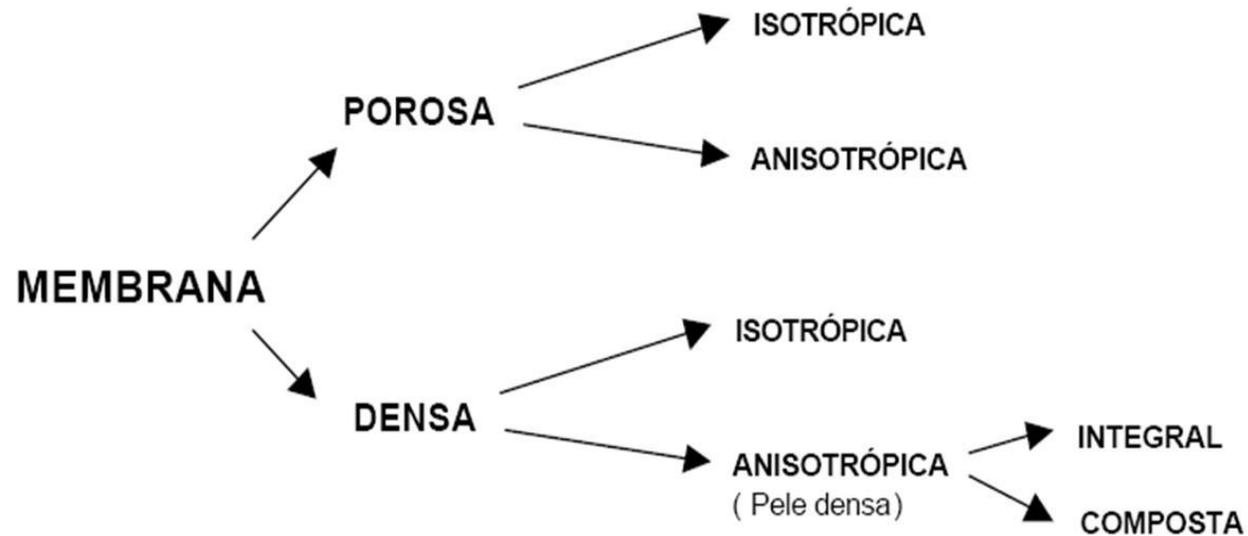
Prof.: Ronei de Almeida
ronei.almeida@eng.uerj.br

Aula 4 Síntese

Tópicos

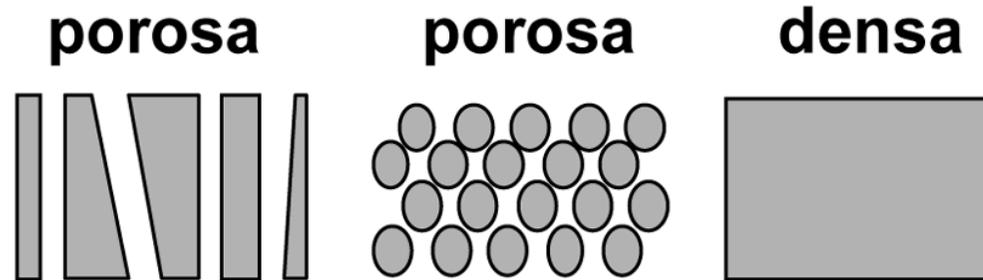
- Preparo de membranas microporosas poliméricas e densas.
- Fabricação de membranas.

Morfologia das Membranas

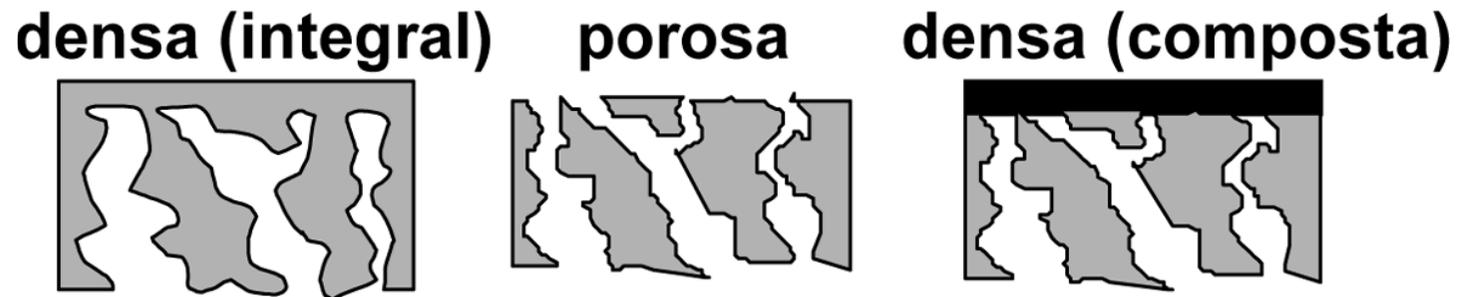


Morfologia das Membranas

Membranas Isotrópicas



Membranas Anisotrópicas



Membranas Assimétricas e Simétricas

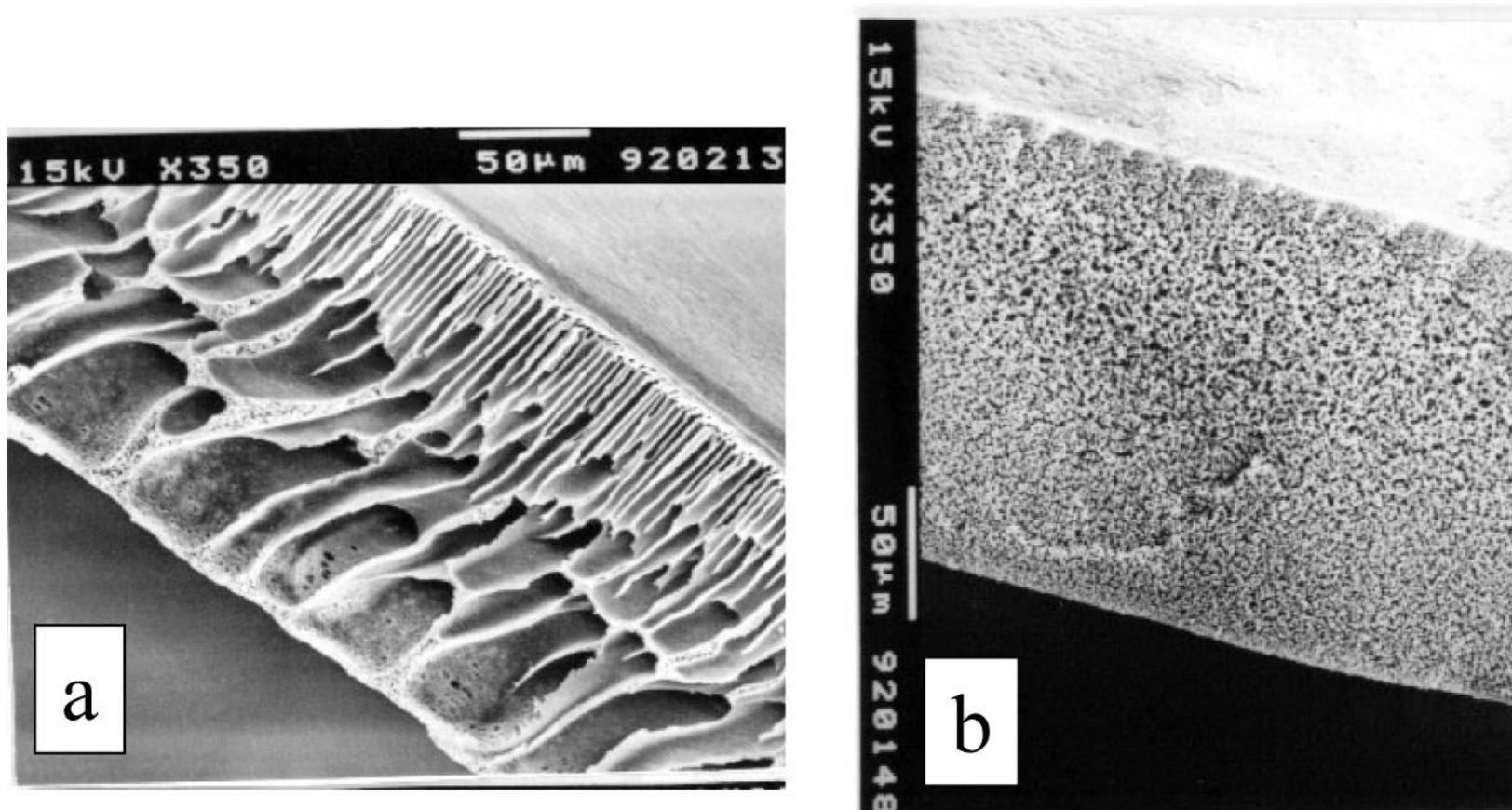
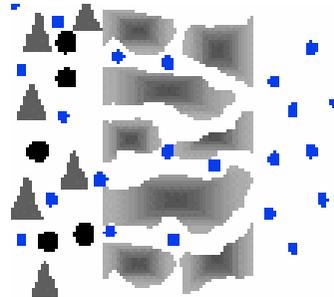


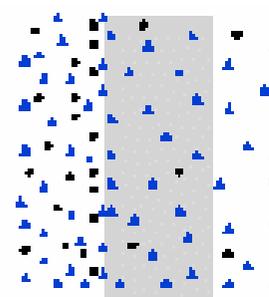
Figura – Corte transversal de membranas a base de polietersulfona – (a) anisotrópica; (b) isotrópica.

Em função das aplicações que se destinam:

Porosas



Densas



Capacidade seletiva

Diâmetro dos poros e
das espécies

Afinidade das espécies
com o material da
membrana

Material das Membranas

POLIMÉRICOS

- | | |
|-----------------------|--|
| • ACETATO DE CELULOSE | Polímeros para pele densa de membranas compostas |
| • POLI(SULFONA) | |
| • POLI(ÉTER SULFONA) | • <i>POLI(ALCOOL VINÍLICO)</i> |
| • POLI(ACRILONITRILA) | • <i>POLI(DIMETIL SILOXANO)</i> |
| • POLI(ÉTER IMIDA) | • <i>POLI(URETANA)</i> |
| • POLI(CARBONATO) | • <i>EPDM</i> |
| | • <i>EVA</i> |

NÃO POLIMÉRICOS

- CERÂMICAS
- CARBONO
- ÓXIDOS METÁLICOS
- METAIS

Material das Membranas (cont.)

Membranas inorgânicas

- Materiais inorgânicos apresentam maior estabilidade química e térmica em comparação aos polímeros;
- A utilização de membranas inorgânicas ainda é limitada, restringindo-se aos processos de MF e UF;
- Podem ser obtidas a partir de quatro tipos de materiais:
 - Cerâmicos;
 - Metálicos;
 - Vítreos;
 - Zeolíticos.

Material das Membranas (cont.)

Membranas poliméricas

- Membranas poliméricas são mais utilizadas em tratamento de água e processos industriais.
- A escolha do material depende:
 - De propriedades específicas do polímero;
 - Do tipo de estrutura que se deseja obter.

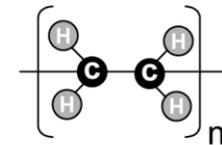
Isto afeta:

- Propriedades térmicas, químicas e mecânicas;
- Permeância da membrana;
- Durabilidade.

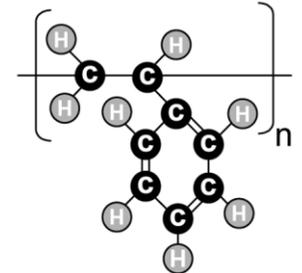
Figura: Estrutura química de polímeros comerciais.

polímeros

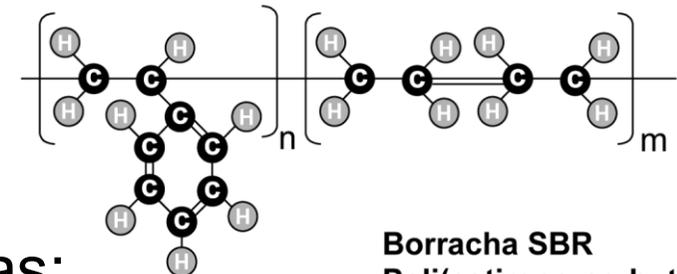
Poliétileno (PE)



Poliestireno (PS)



copolímeros



Borracha SBR
Poli(estireno-co-butadieno)

Polímeros podem ser obtidos por síntese (polimerização de monômeros) ou por extração de produtos naturais.

MEMBRANAS POLIMÉRICAS

POLÍMEROS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS

Polímero	Membranas
Policarbonato (PC)	MF
Fluoreto de Polivinilideno (PVDF)	MF e UF
Politetrafluoretileno (PTFE)	MF
Polipropileno (PP)	MF
Poliamida (PA)	MF; UF e OI
Acetato de celulose (CA)	MF e UF
Polisulfona (PSF)	MF e UF
Polieterimida (Ultem)	MF e UF
Polieter-etercetona (PEEK)	MF e UF
Poliacrilonitrila (PAN)	UF
Poliimida	UF
Polietersulfona (PES)	UF

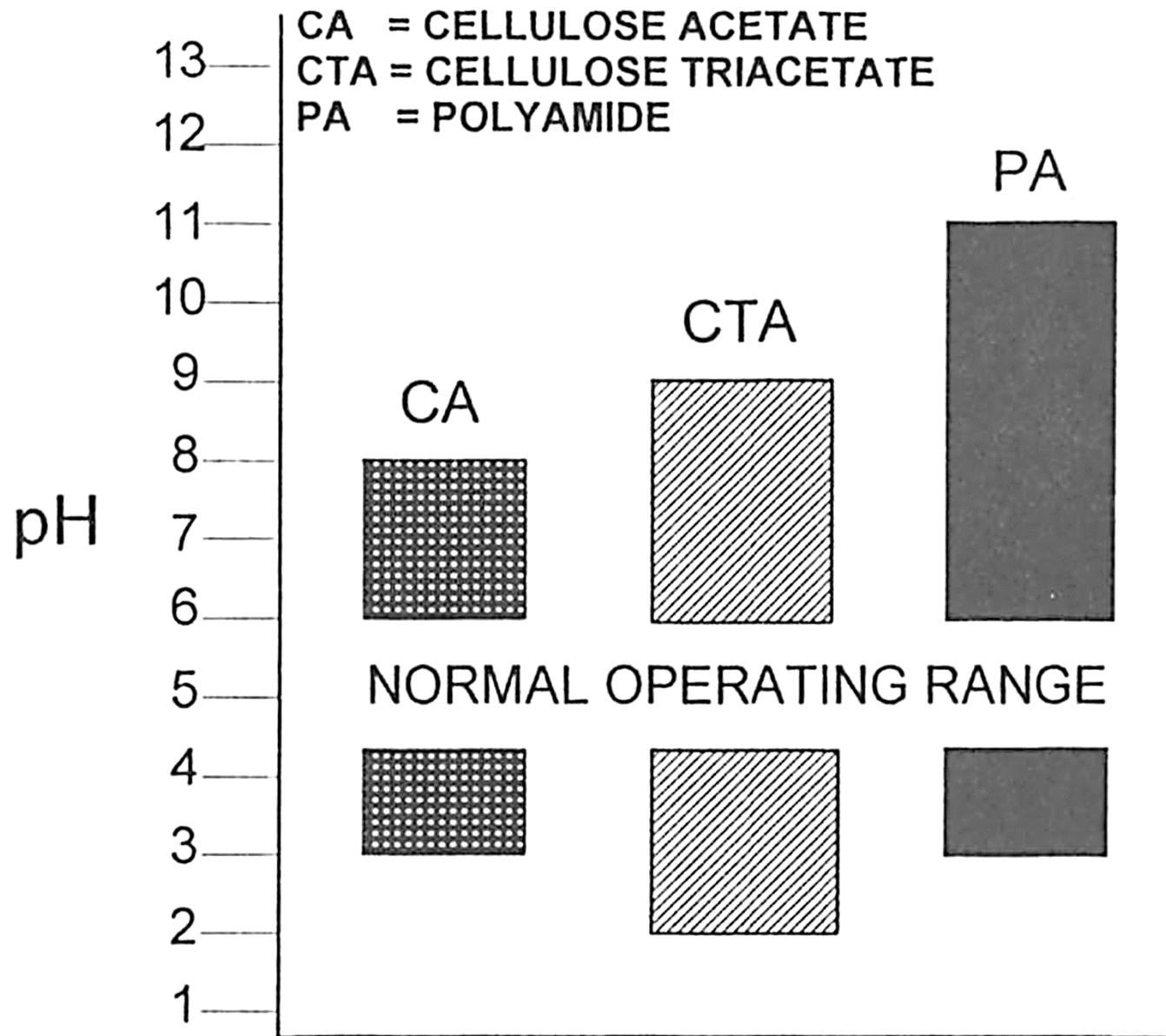


Figura – Tolerância das membranas à variação do pH.

CA = acetato de celulose. CTA = triacetato de celulose. PA = poliamida

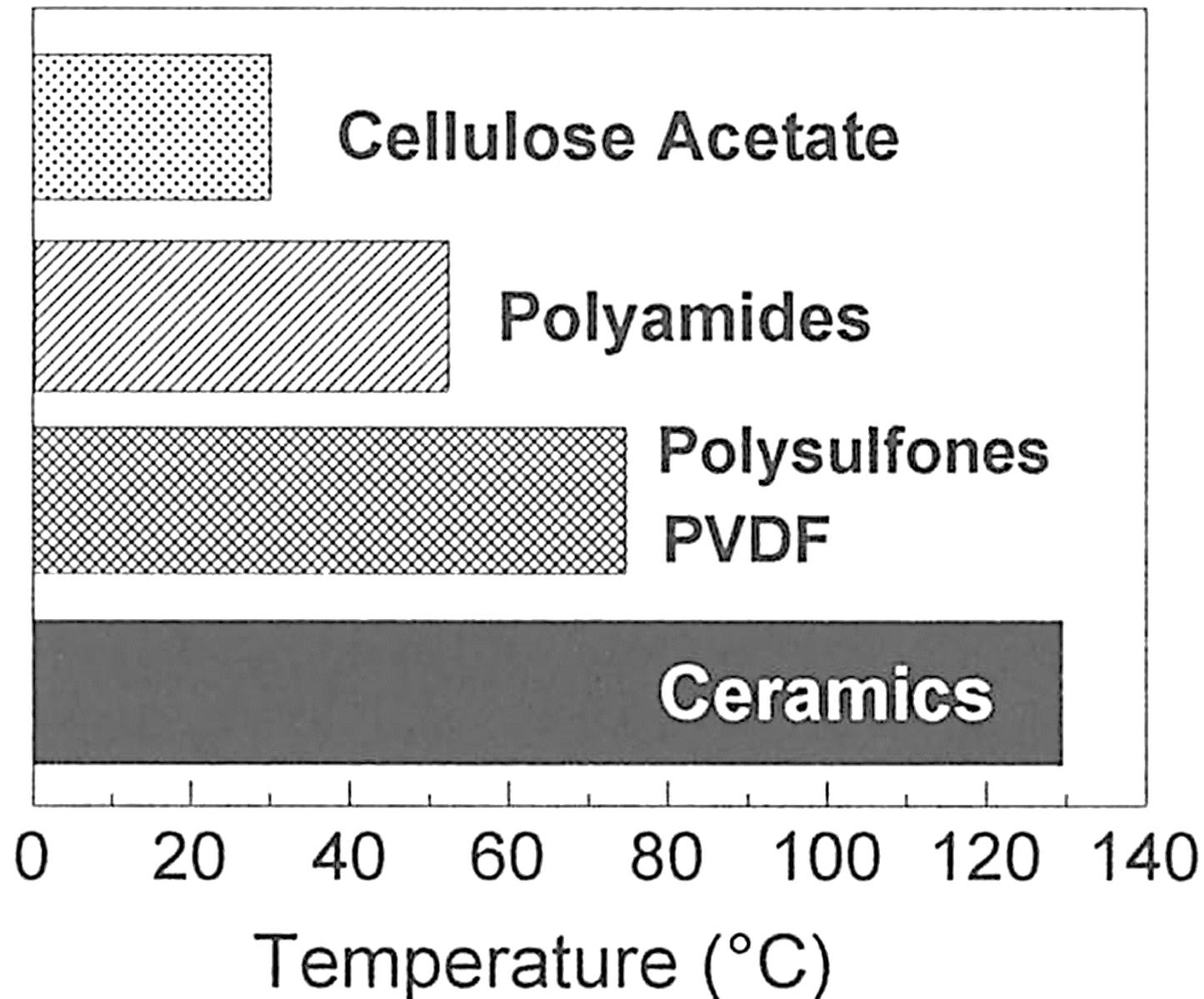


Figura – Resistência à temperatura.

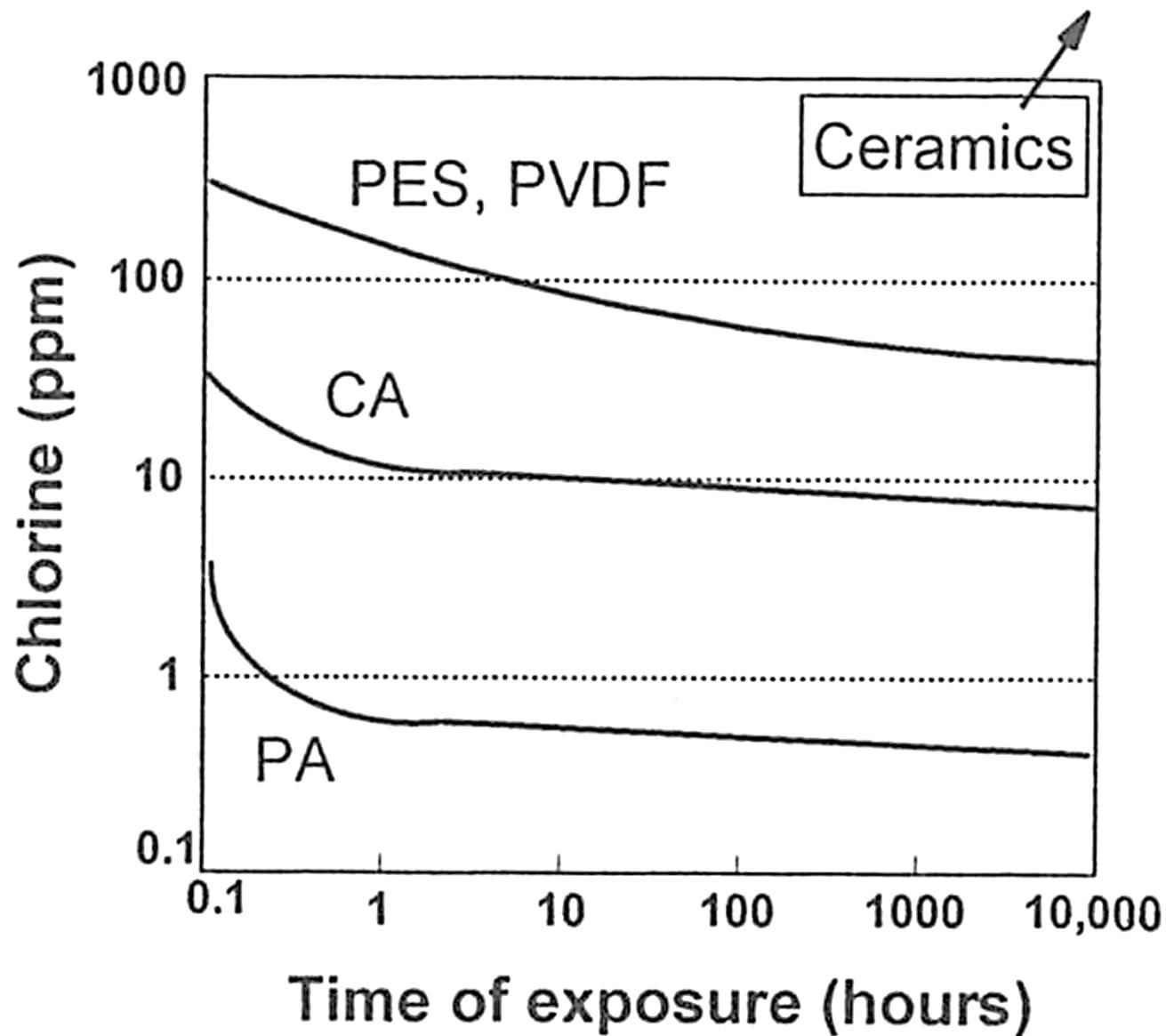


Figura – Tolerância ao cloro.

Membranas hidrofílicas e hidrofóbicas

- Membranas hidrofílicas → apresentam afinidade pela água;
- Membranas hidrofóbicas → não tem afinidade pela água.
- Em tratamento de águas (abastecimento/residuárias), qual o melhor tipo de membrana?

Tenham elevada afinidade pela água;

Membranas que minimizem a deposição ou aderência de qualquer tipo de material/substância.



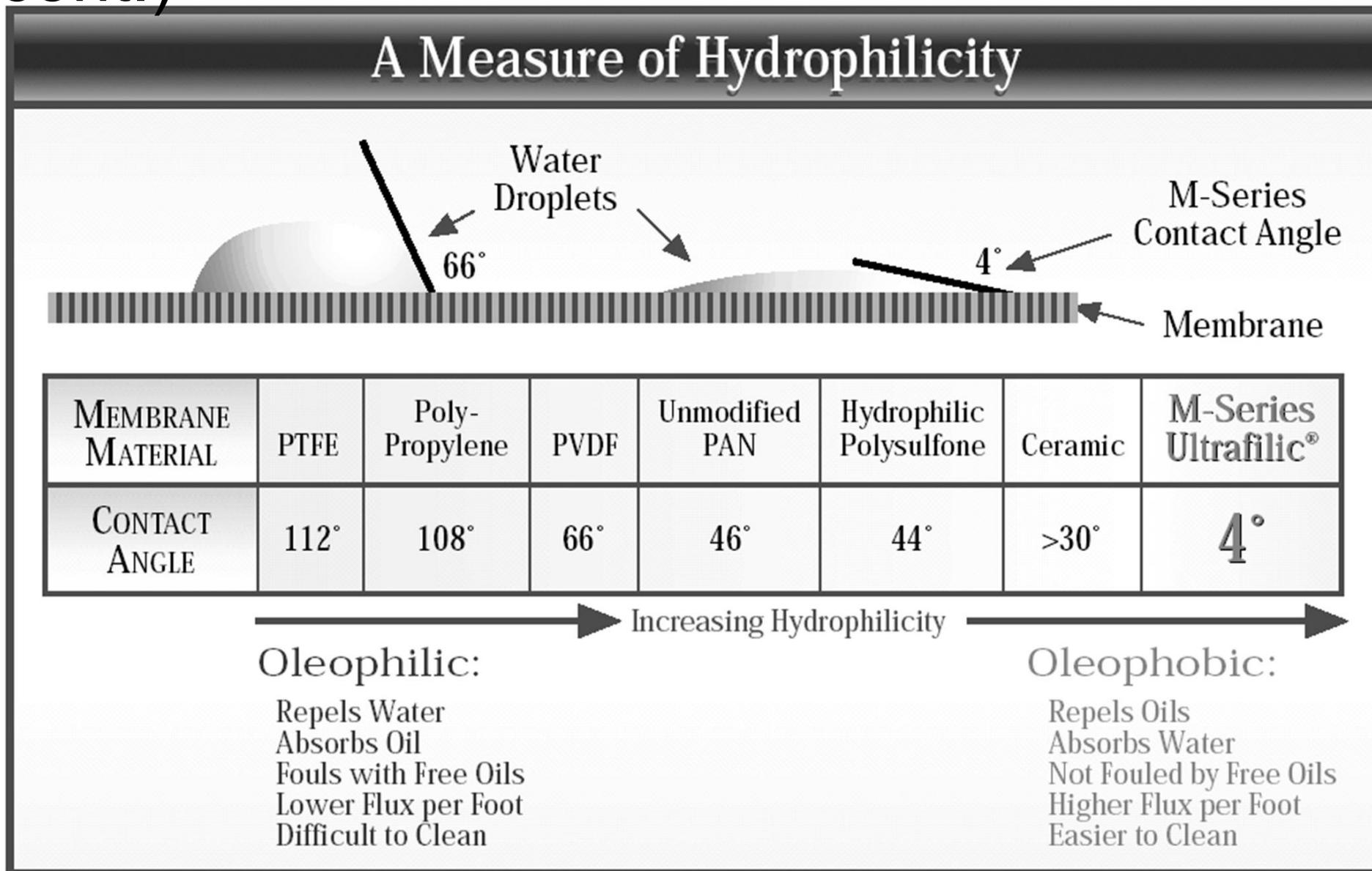
Membranas hidrofílicas e hidrofóbicas (cont.)

- Muitos polímeros são relativamente hidrofóbicos: há necessidade de alterar suas características;

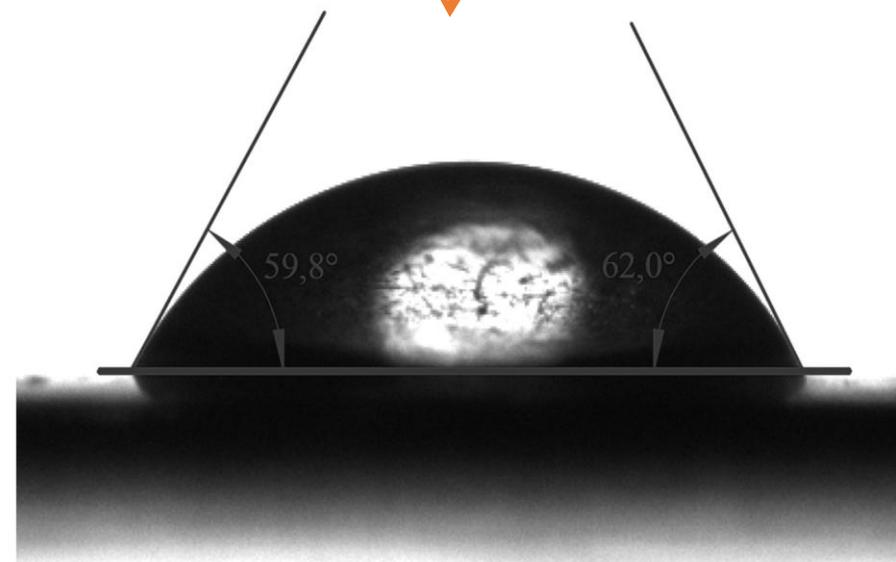
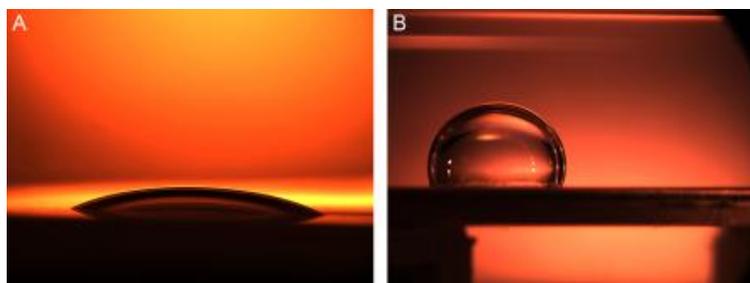
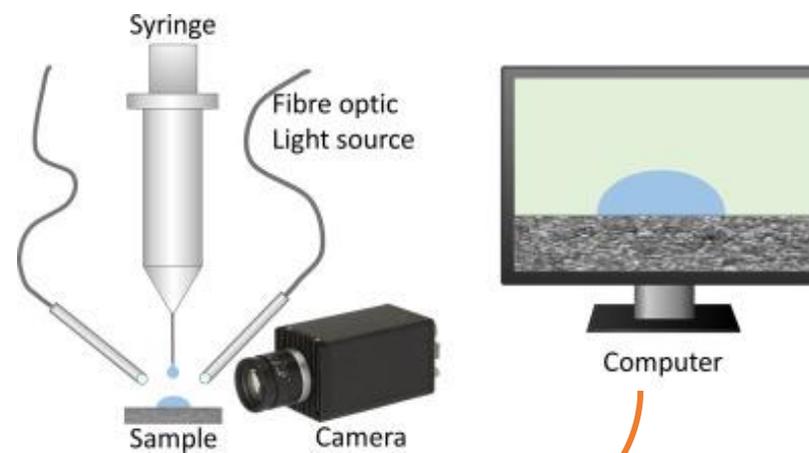
Como verificar se a membrana é hidrofílica ou hidrofóbica?

- Medindo o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície da membrana;
- Quanto mais a gota se espalha, mais hidrofílica é a membrana.
- Membranas hidrofóbicas tendem a atrair partículas, proteínas e gorduras para a superfície e apresentam menor fluxo permeado.

Membranas hidrofílicas e hidrofóbicas (cont.)



Membranas hidrofílicas e hidrofóbicas (cont.)



Goniômetro – instrumento utilizado para determinar a molhabilidade.

Representação do ângulo de contato utilizado para verificar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico de uma membrana (Mierzwa et al., 2013)

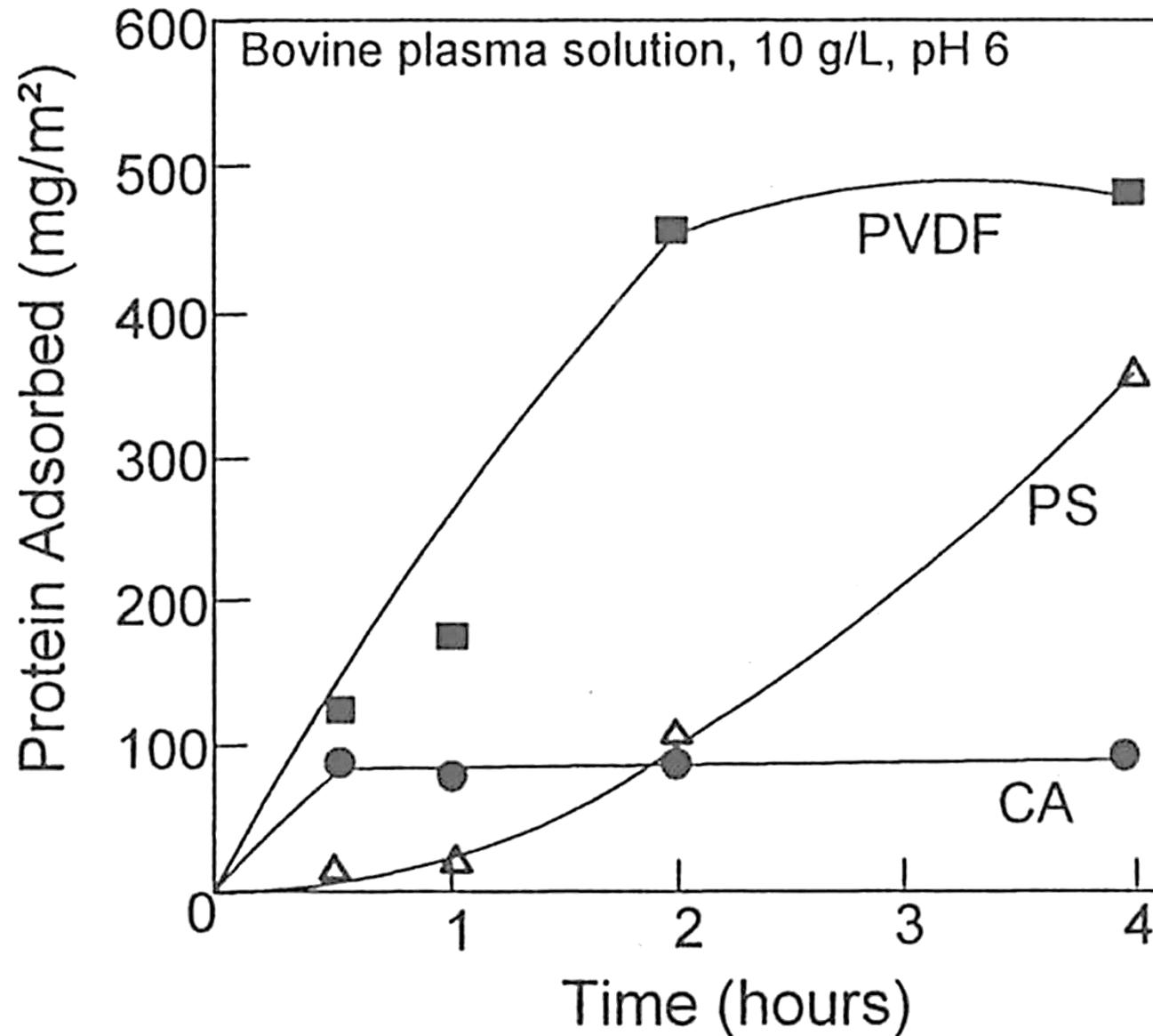


Figura – Tendência de adsorção de proteínas (sol. de plasma bovino) nas membranas.

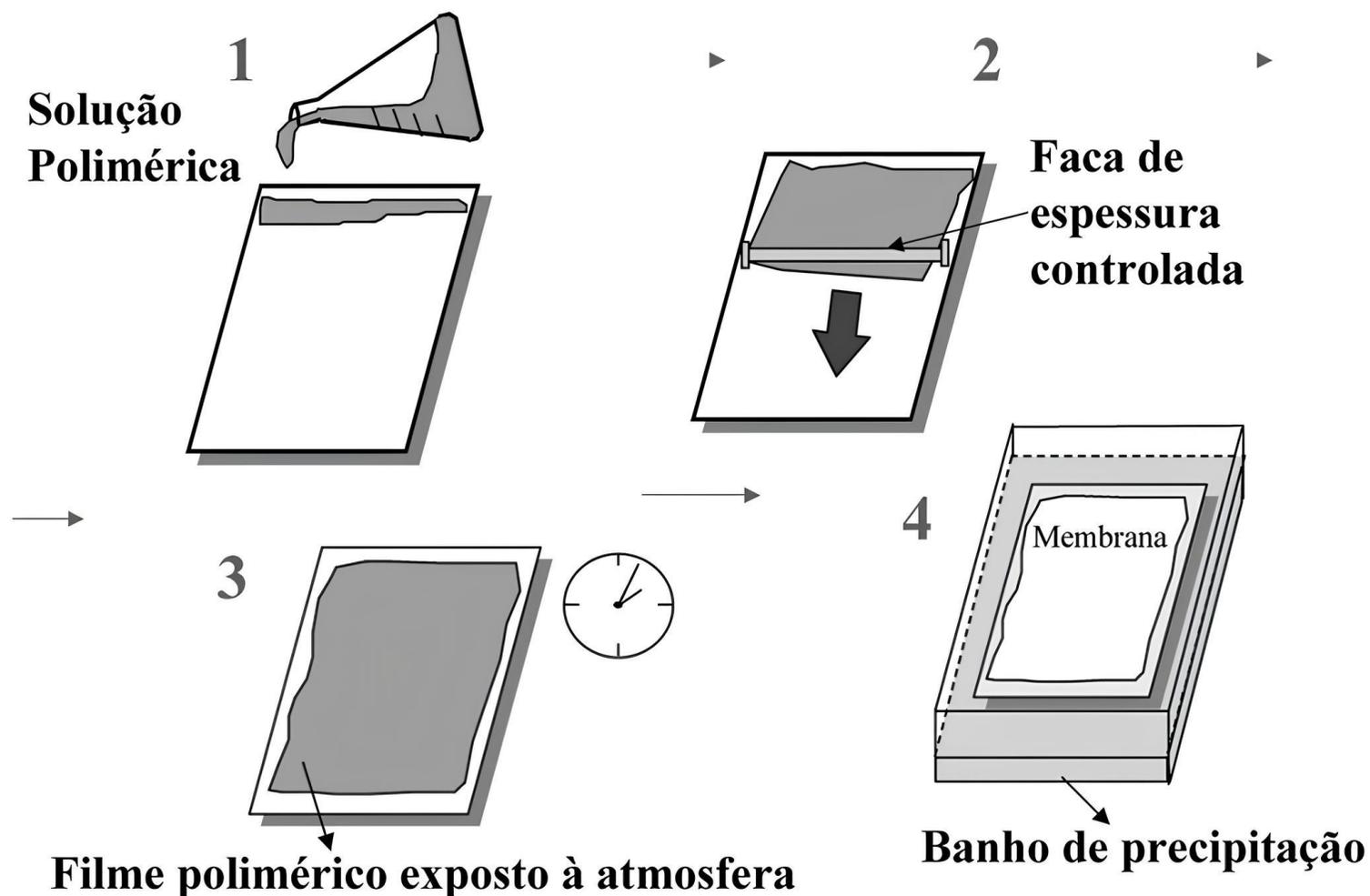
Síntese de membranas porosas

Inversão de fase

- A grande maioria das membranas microporosas, isotrópicas e anisotrópicas, disponíveis comercialmente, são preparadas pela [Técnica Da Inversão De Fase](#);
- O polímero é dissolvido em um solvente adequado e a solução é espalhada formando um filme de espessura uniforme, entre 20 e 200 μm ;
- O processo inicia pela desestabilização da solução polimérica, o que se consegue através da indução do estado de supersaturação, pela adição de um outro componente, um não-solvente para o polímero, ou pela mudança da temperatura da solução;
- A solução, então, torna-se termodinamicamente instável e tende a se separar em pelo menos duas fases líquidas: rica e pobre em polímero;
- A fase rica dará origem a estrutura, enquanto a fase pobre dará origem aos poros.
- A viscosidade aumenta com a concentração de polímero na fase rica, dificultando a transferência de massa no sistema.

Síntese de membranas porosas (cont.)

Precipitação por imersão

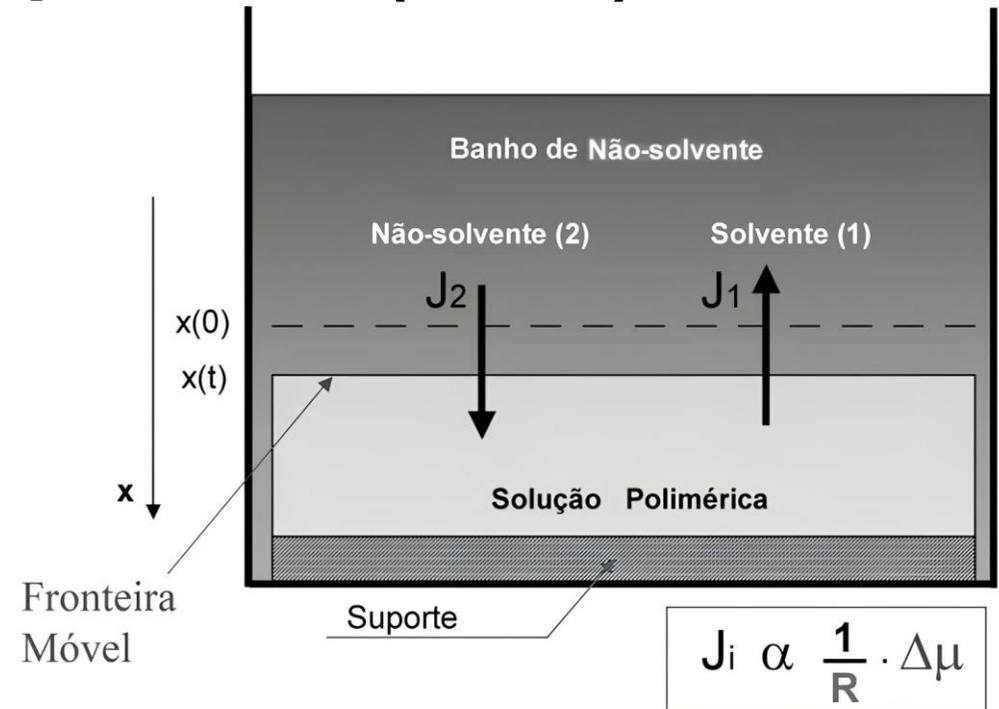


SEQUÊNCIA DE ETAPAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DE MEMBRANAS POR IMERSÃO EM BANHO DE NÃO-SÓLVENTE.

Síntese de membranas porosas (cont.)

Precipitação por imersão

- Na inversão de fase por precipitação por imersão há sempre a troca de massa entre o banho de precipitação e a solução polimérica, tendo como força motriz a diferença de potencial químico dos componentes entre o banho e a solução;
- Dependendo da relação entre os fluxos de solvente e não solvente, pode-se levar a solução diretamente a vitrificação, sem que haja separação de fases líquido-líquido. Desta forma, poderá ser formada uma membrana densa, típica para osmose inversa.
- Caso contrário, será produzida uma membrana contendo poros na sua superfície, aplicável a processos como microfiltração e ultrafiltração.
- De maneira geral: separação líquido/ líquido lenta: membrana densa. Separação líquido-líquido instantânea: membrana porosa.



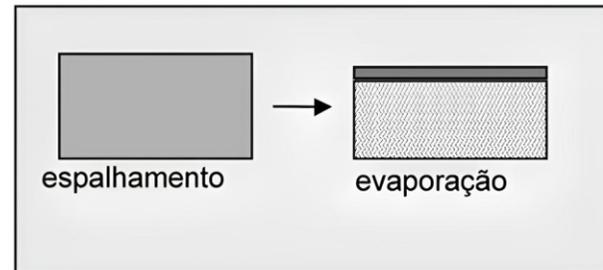
Síntese de membranas porosas (cont.)

Inversão de fases

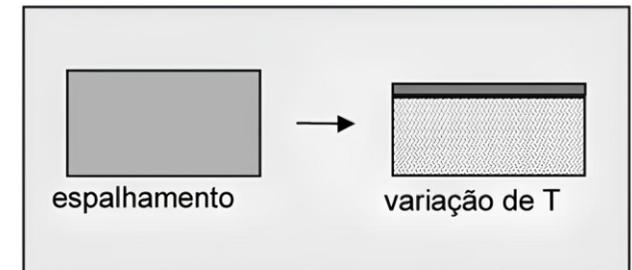
PROCESSOS DE INVERSÃO DE FASE

- Precipitação por imersão
- Precipitação térmica
- Precipitação por evaporação de solvente
- Precipitação pela presença de vapores de não-solvente

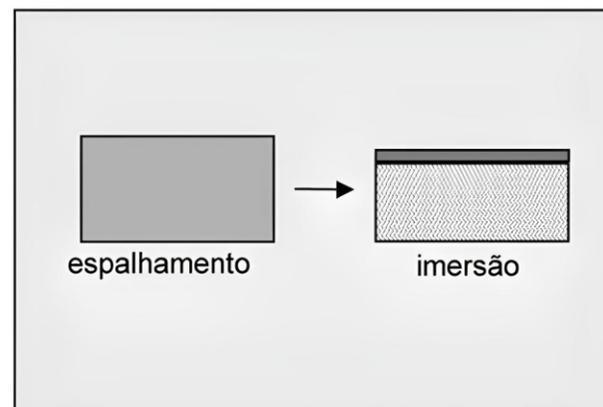
a) Evaporação



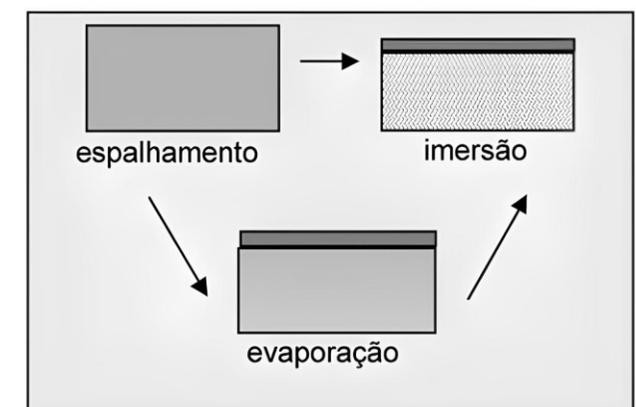
b) Temperatura



c) Imersão



d) Evaporação + Imersão



Técnicas de indução de separação de fase em sistemas poliméricos.

Vídeo 1: <https://www.youtube.com/watch?v=WTrjqXbzhjE>

Vídeo 2: <https://www.youtube.com/watch?v=8yLTYItbC64>

Vídeo 3: <https://www.youtube.com/watch?v=IkMi2dcXj8M>

Síntese de membranas porosas (cont.)

	Técnica	Poros	Aplicação
Membrana Microporosa	sinterização	0,1 - 50 μm	meios agressivos
	estiramento	0,1 - 1 μm	meios agressivos
	irradiação gravação (<i>Track-Etching</i>)	0,02 - 10 μm	técnicas analíticas
	precipitação	10 nm - 5 μm	diálise, MF, UF

Principais técnicas para fabricação de membranas microporosas

Síntese de membranas porosas (cont.)

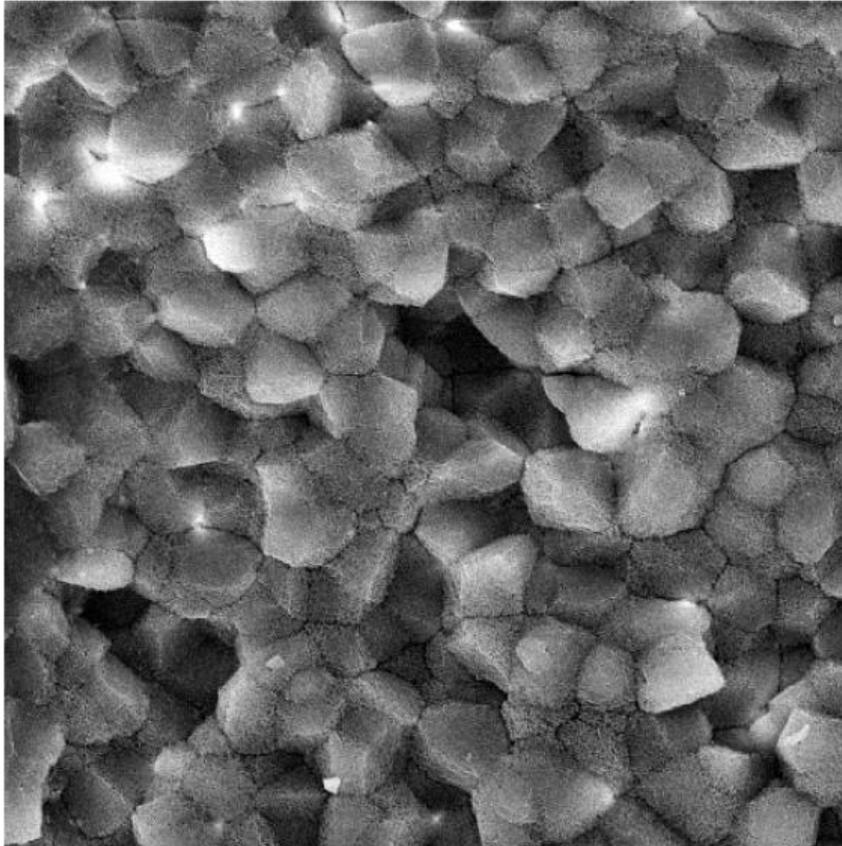


Figura: Detalhe da seção transversal de uma membrana isotrópica porosa produzida por sinterização de partículas de polietileno.

Sinterização: fusão de um material na forma de pó em um molde sob pressão.

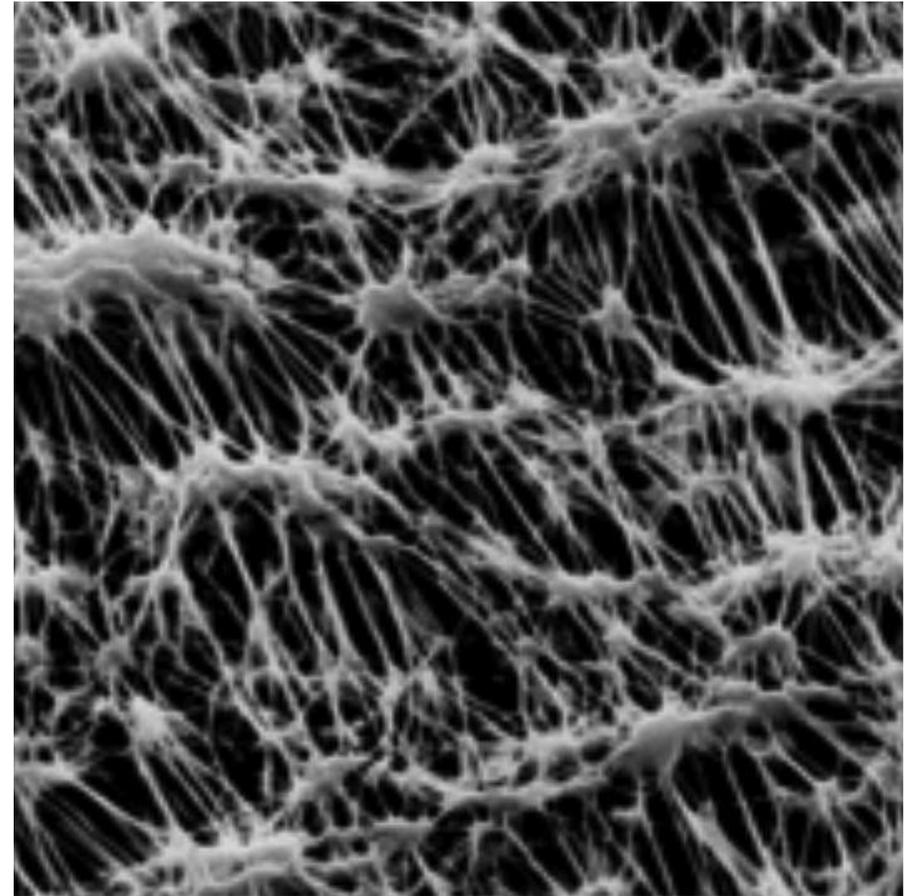
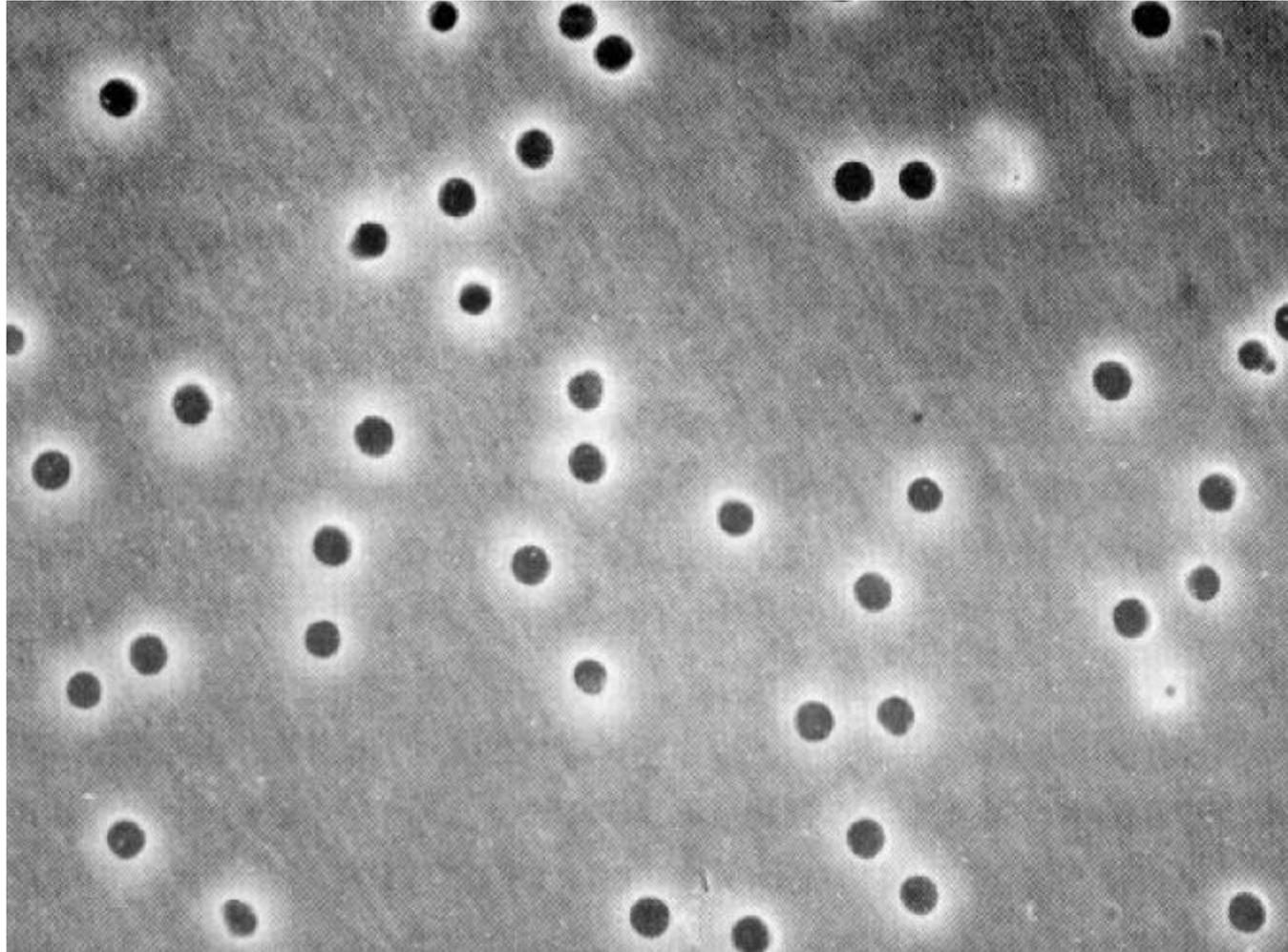


Figura: Detalhe da seção transversal de uma membrana isotrópica de Politetrafluoretileno (PTFE) produzida por estiramento mostrando a porosidade gerada.

Um filme denso é estirado (enlongado). O procedimento provoca pequenas fraturas no filme polimérico, dando origem aos poros.

Síntese de membranas porosas (cont.)



Superfície de uma membrana de policarbonato produzida por gravação.

Síntese de membranas densas

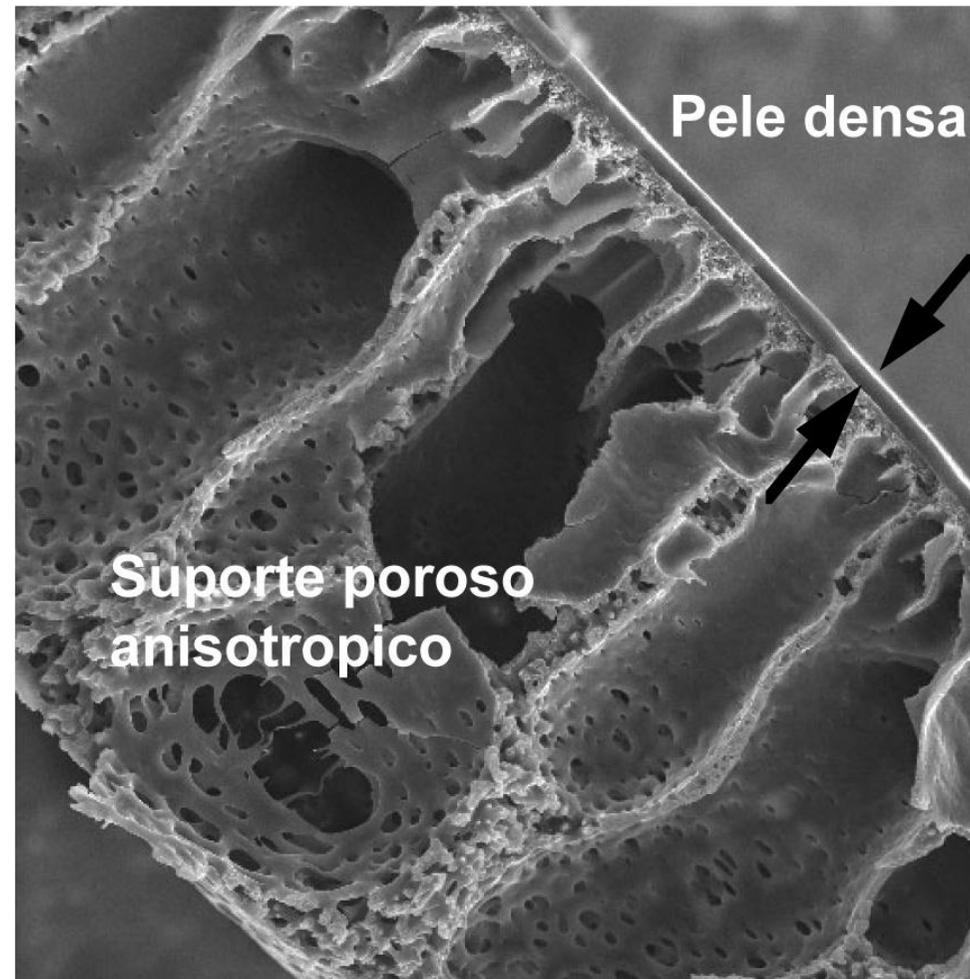
MEMBRANAS DENSAS ISOTRÓPICAS

- *Evaporação de Solvente*
- *Extrusão*
- *Laminação*
- *Sopro*

MEMBRANAS DENSAS ANISOTRÓPICAS

- *Inversão de fase (integral)*
- *Deposição de um filme denso sobre um suporte microporoso (composta).*
 - Espalhamento
 - Polimerização “in situ”
 - Polimerização por plasma

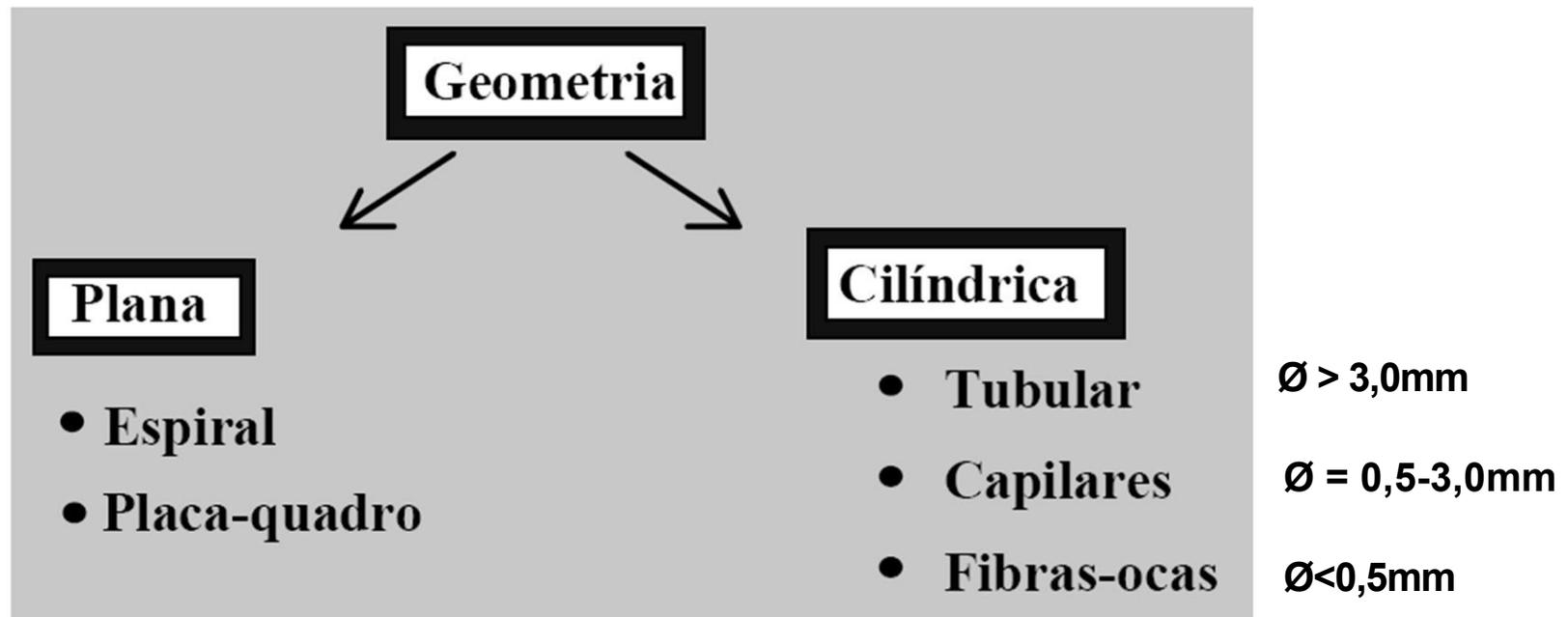
membranas densas



A resistência a filtração e a seletividade da membrana são determinadas pela “pele” densa. A sua espessura varia entre 0,1 e 0,5 μm e corresponde a cerca de 1% da espessura do suporte poroso.

Figura –Seção transversal de uma membrana anisotrópica densa composta com suporte de poli (éter sulfona) e pele de EPDM (copolímero olefínico baseado em eteno).

Geometria das Membranas



Fabricação de membranas

Geometria plana

- As membranas integrais porosas obtidas por precipitação de uma solução polimérica, especialmente na geometria plana, são de longe a forma mais empregada em todos os PSM.
- Para esta técnica, o processo de fabricação é facilmente desenvolvido e deve contemplar todas as etapas necessárias ao processo de inversão de fase.

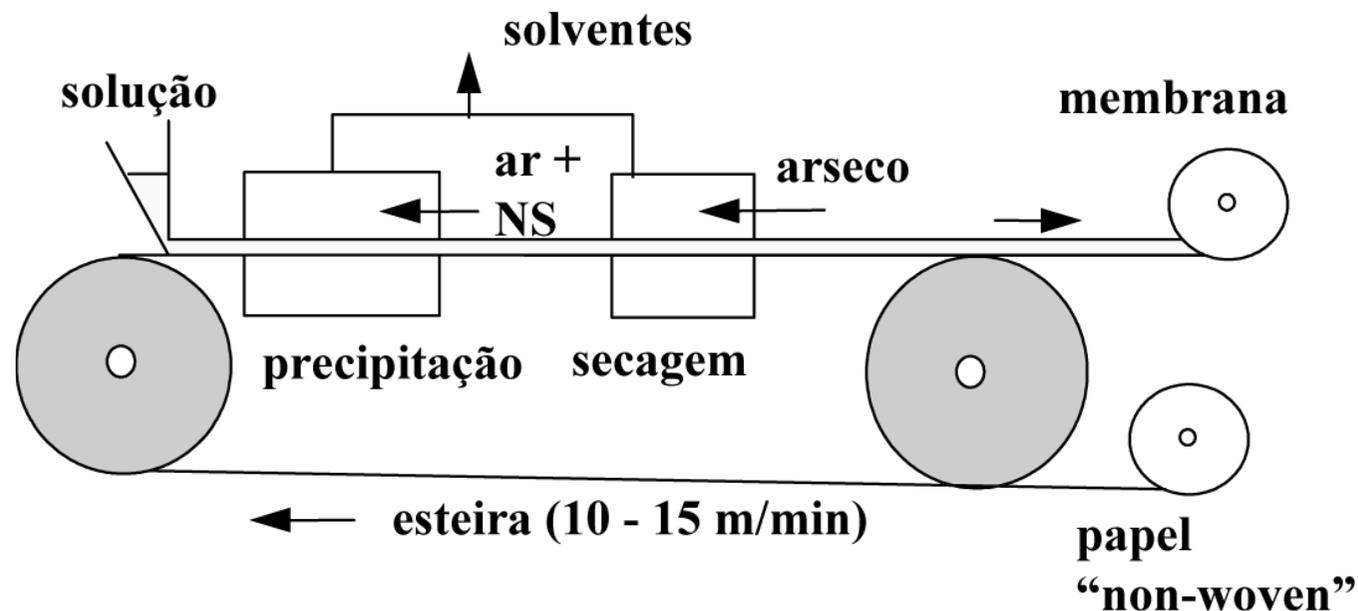


Figura – Fabricação de membrana plana por evaporação do solvente e não-solvente.

Fabricação de membranas

Geometria plana (cont.)

- As membranas fabricadas na geometria plana são depositadas **sobre um suporte poroso** para aumentar a resistência mecânica, facilitar o manuseio e reduzir a espessura de espalhamento da solução. Este suporte deve apresentar uma superfície isenta de protuberâncias para minimizar a formação de defeitos (furos).
- **O material mais utilizado é preparado a partir de fibras de poliéster sinterizadas e calandradas (processo que alisa, aumenta coesão e resistência), denominado papel não tecido ou *non-woven*.**

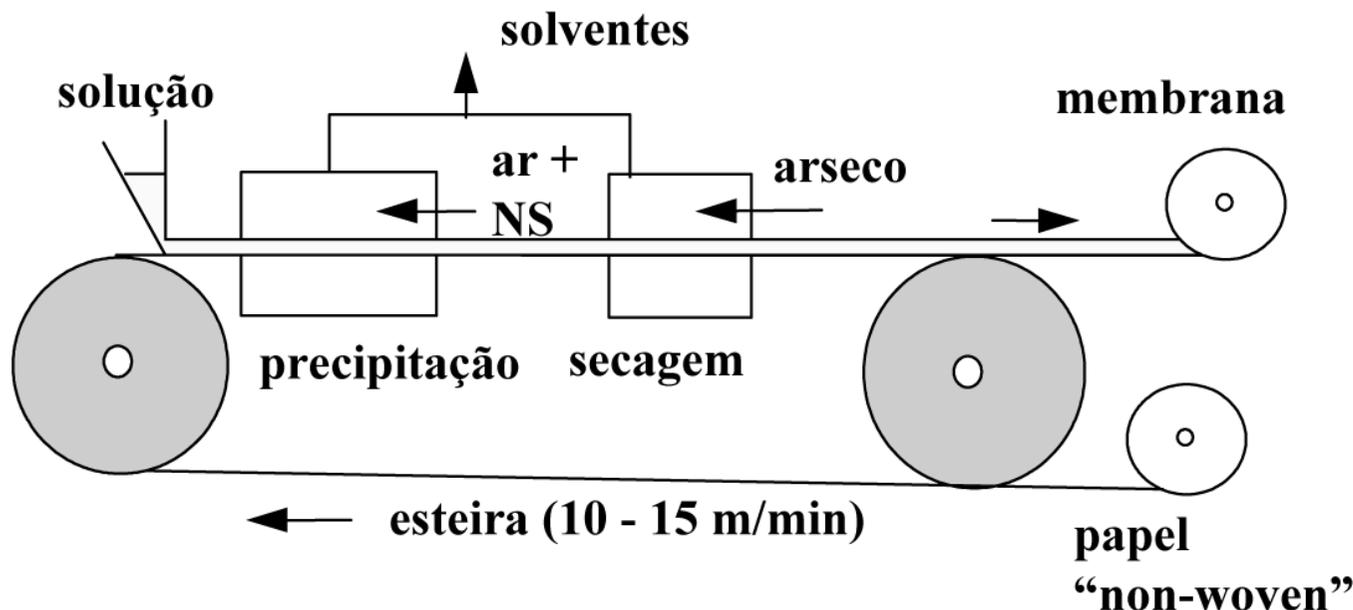


Figura – Fabricação de membrana plana por evaporação do solvente e não-solvente.

Após a precipitação, a membrana é conduzida para outra câmara onde ocorre a evaporação do solvente e não-solvente residuais. Finalmente, a membrana é condicionada em rolos ou cortada em fatias, para posterior montagem de módulos de permeação.

Fabricação de membranas

Geometria plana (cont.)

- Na fabricação de membrana por precipitação em banho de não-solvente, a solução é espalhada sobre o suporte poroso e conduzida para um banho de precipitação (usualmente água).
- Após o banho de precipitação, utiliza-se outros banhos para extração de solvente residual ou para condicionamento térmico da membrana. A membrana pode ser armazenada úmida ou submetida a etapas de secagem para remoção do não-solvente presente nos seus poros.

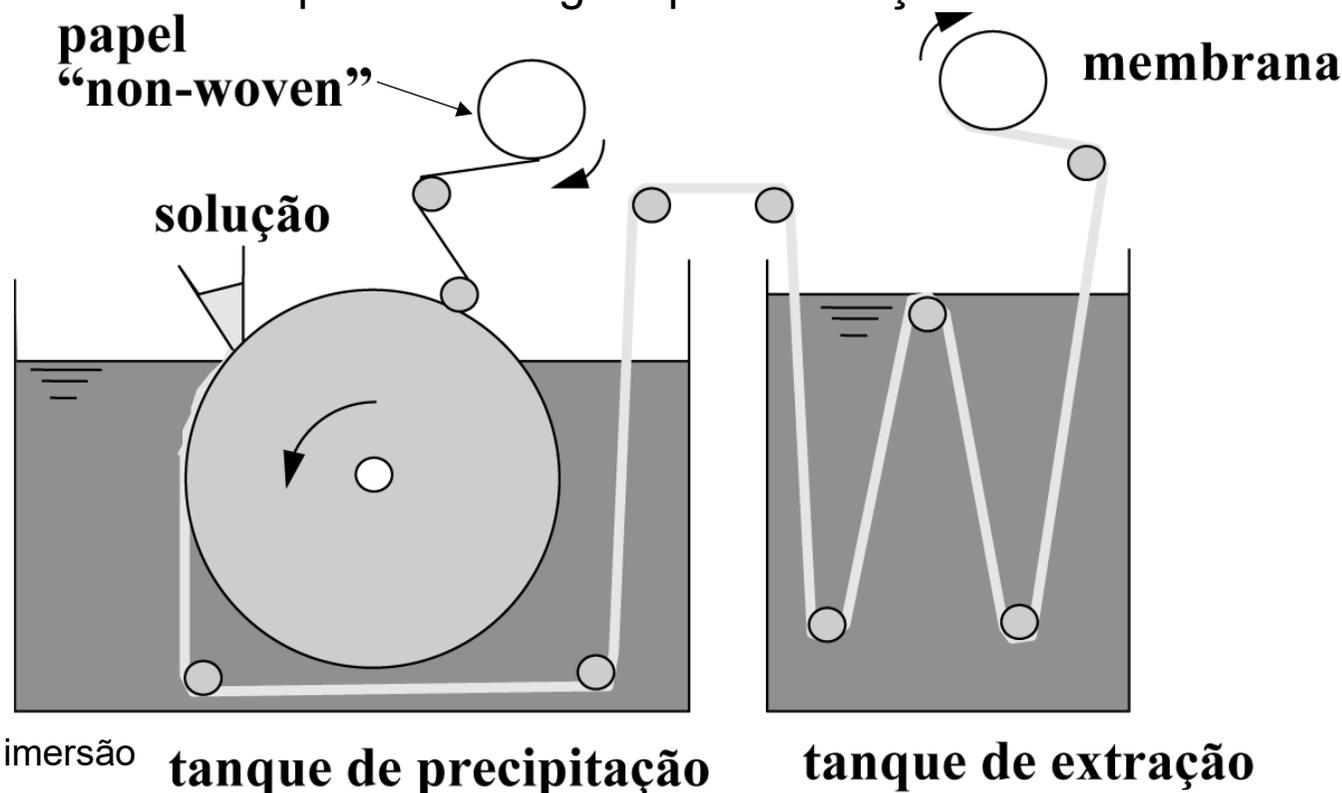
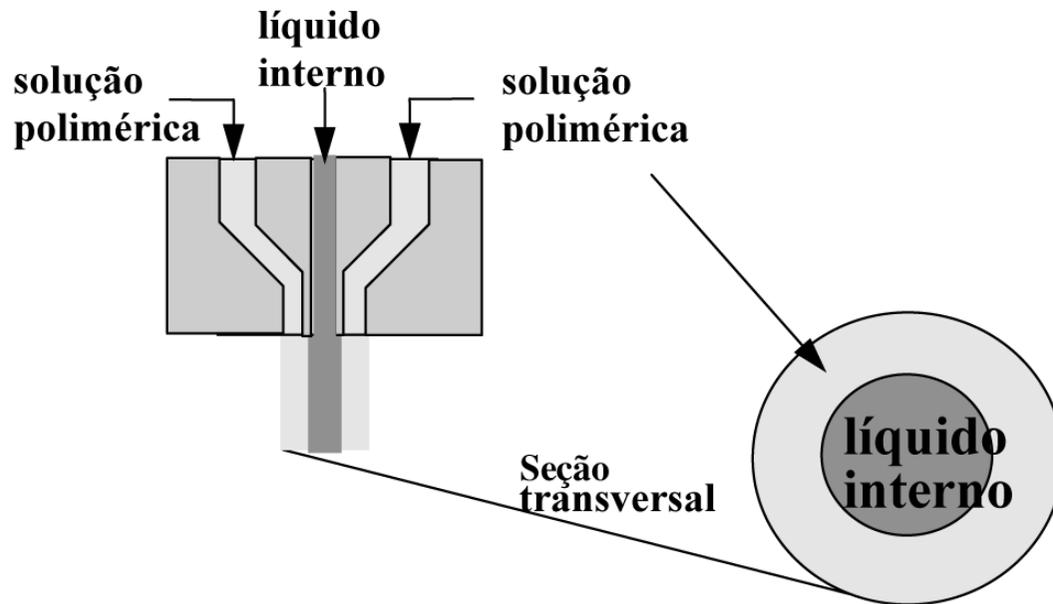


Figura – Precipitação por imersão em não-solvente.

Fabricação de membranas

Geometria cilíndrica

- Técnica de extrusão a frio com precipitação por imersão é a técnica que possibilita maior flexibilidade em termos de morfologia da membrana.



Fibra na saída da extrusora imersa em banho de coagulação.

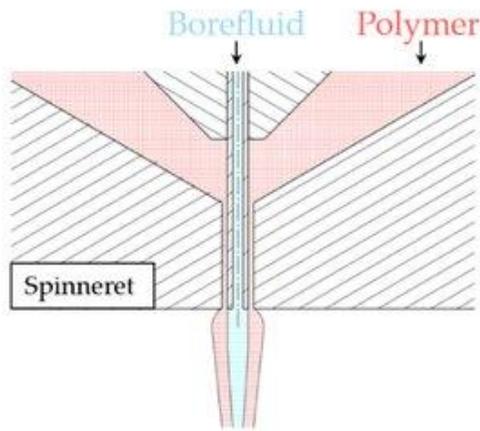
[How Are Hollow Fiber Membranes Made? The Complete Step-by-Step Guide - Water Treatment Supplier](#)

Figura: Esquema (Corte) da saída de uma extrusora para a produção de membranas na forma de fibras ocas ou capilares.

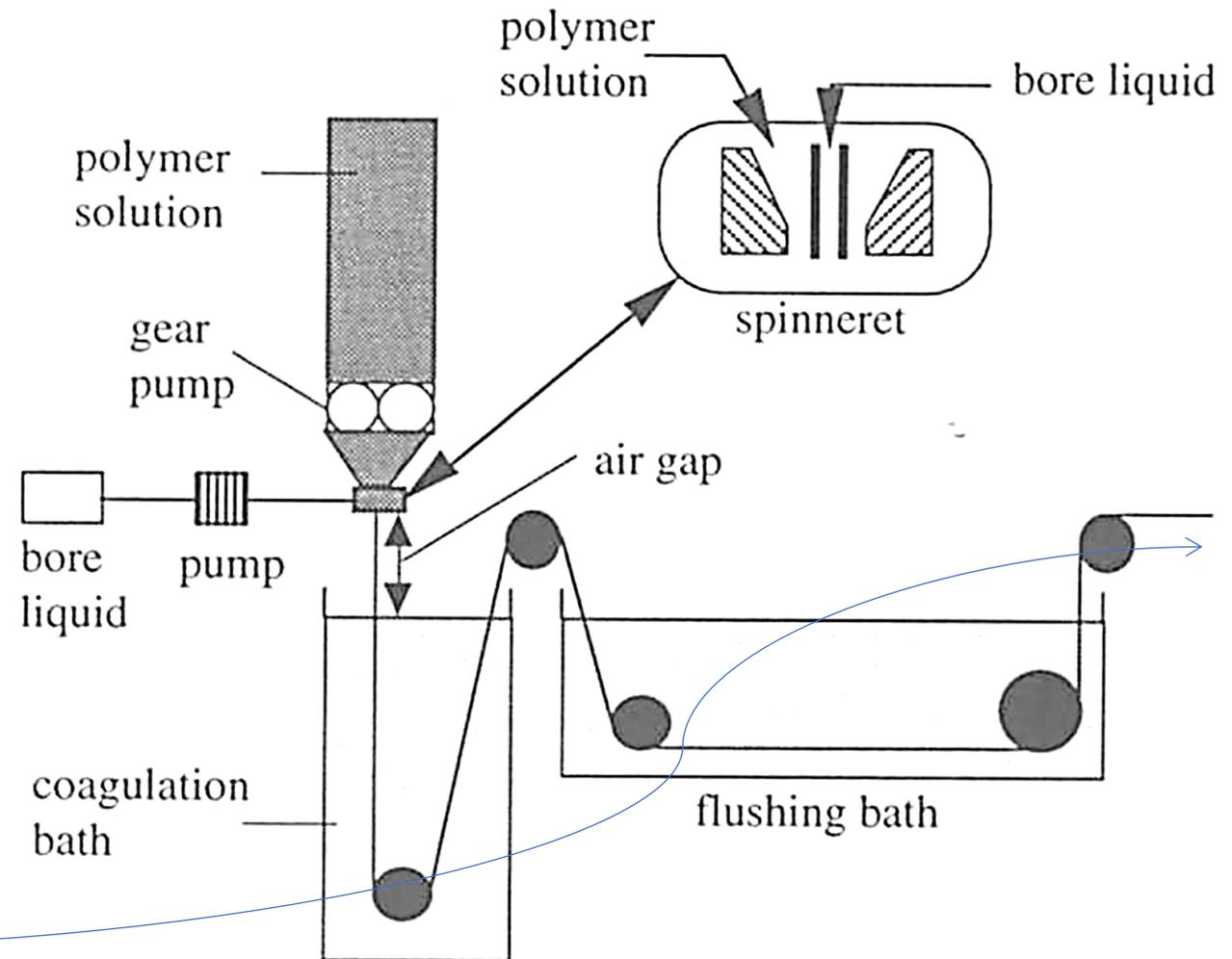
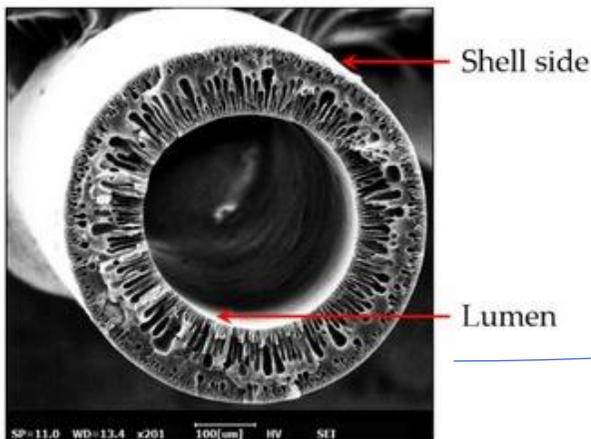
Fabricação de membranas

Geometria cilíndrica (cont.)

Representação esquemática da extrusora ("fieira")



Seção transversal de membrana de fibra-oca



Produção de membranas capilares e fibras ocas.

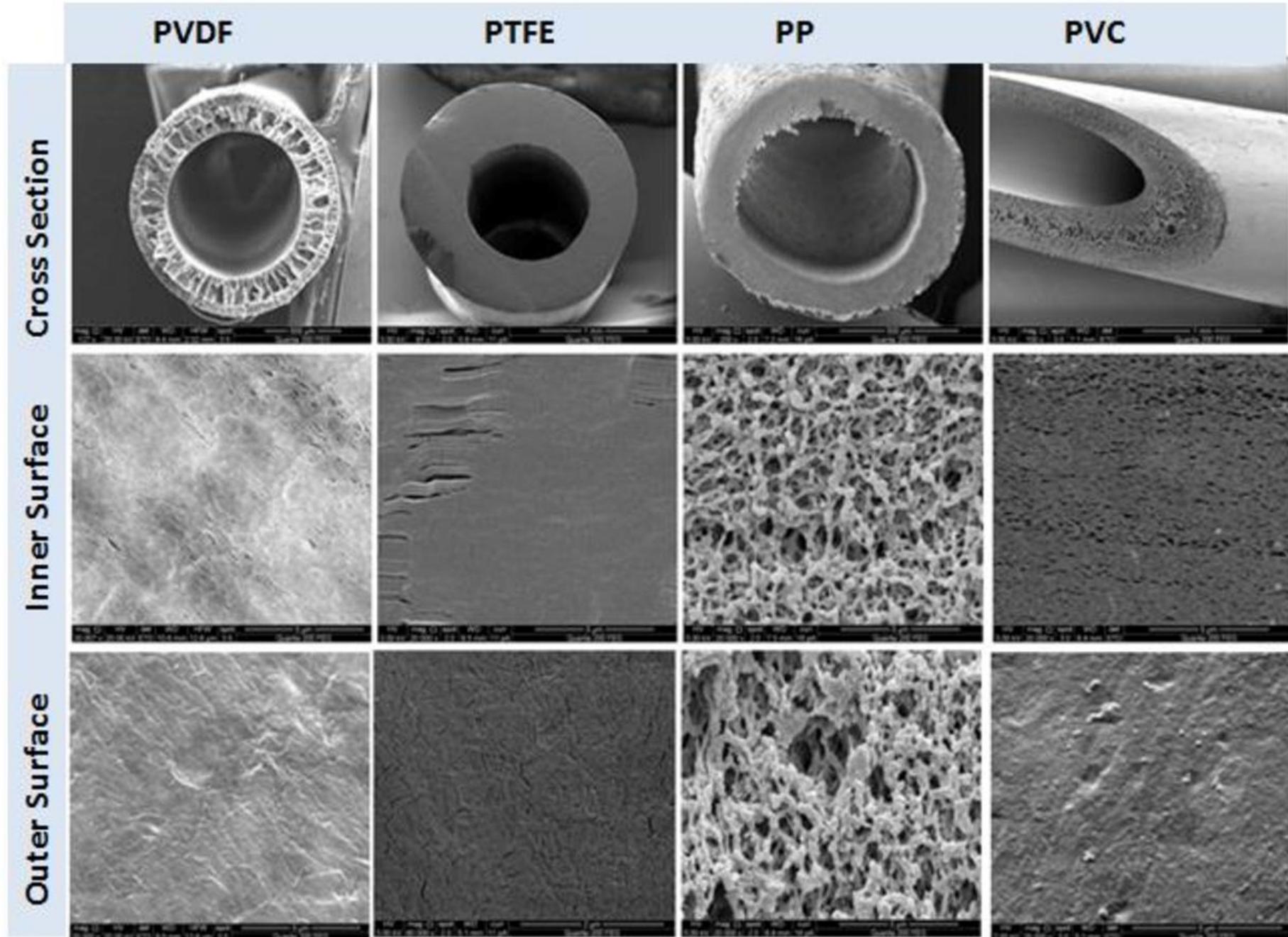
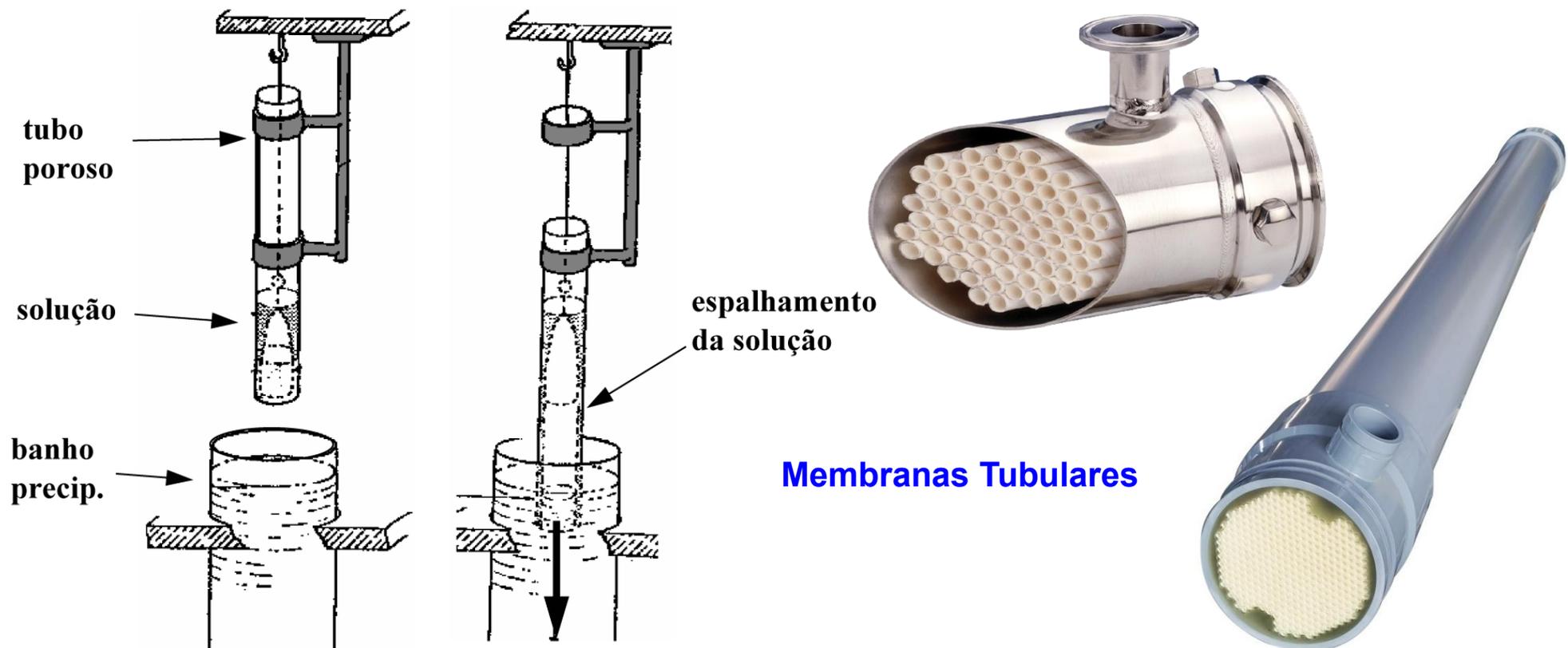


Figure 3. FESEM images of hollow fiber membranes.

Fabricação de membranas

Membrana tubular

- As membranas tubulares são produzidas depositando um filme de solução polimérica sobre a superfície de um tubo poroso e levando este filme a precipitação. O tubo poroso pode ser de material cerâmico ou um tipo de papel poroso (*non-woven*).
- A fabricação desta membrana é realizada de maneira semi-contínua.



Esquema de fabricação de membranas tubulares.

Fabricação de membranas

Membrana tubular (cont.)

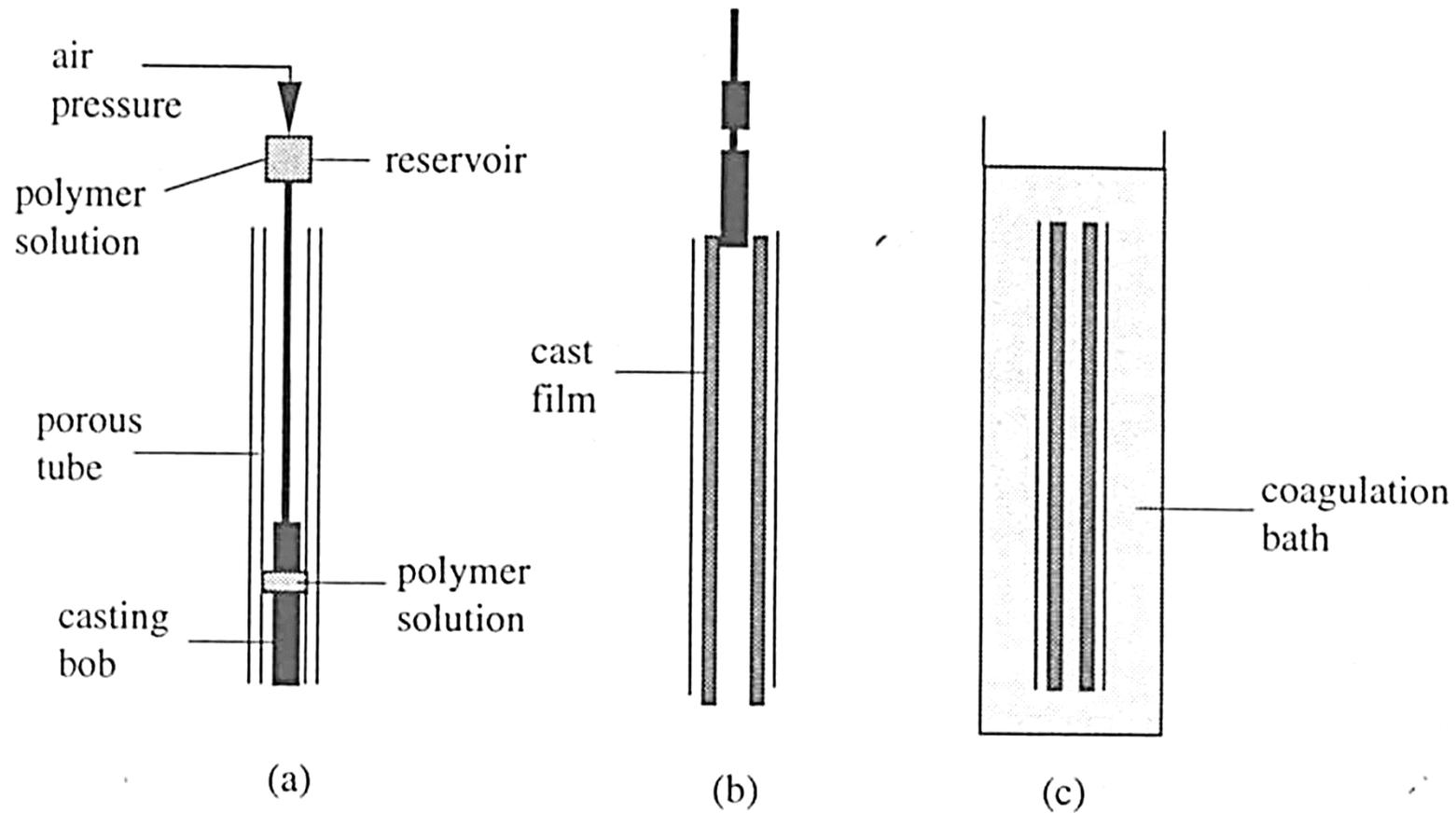
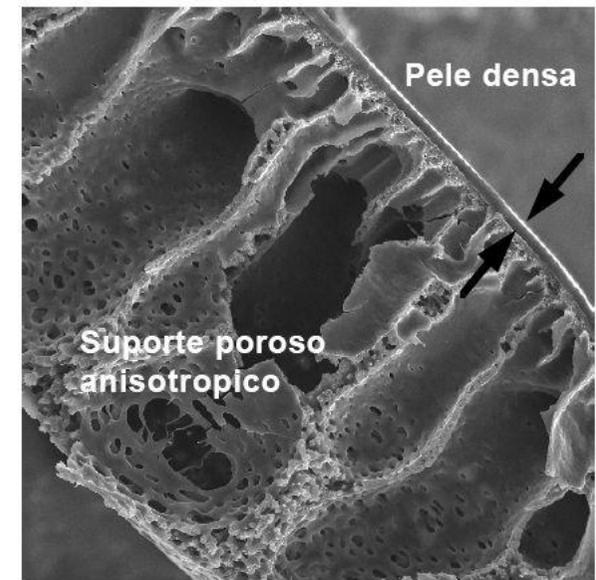


Figura – Preparo de membrana tubular.

Membranas anisotrópicas compostas

- Para a obtenção de membranas mais restritivas é necessário utilizar membranas densas com pequena espessura (0,1 a 0,5 μm) (Schneider & Tsutiya, 2001);
- Membranas com esta espessura são difíceis de manipular, devido a baixa resistência;
- Para contornar este problema foram desenvolvidas as membranas compostas;
- São constituídas por uma camada suporte, sobre a qual é depositada uma fina camada de outro material polimérico.



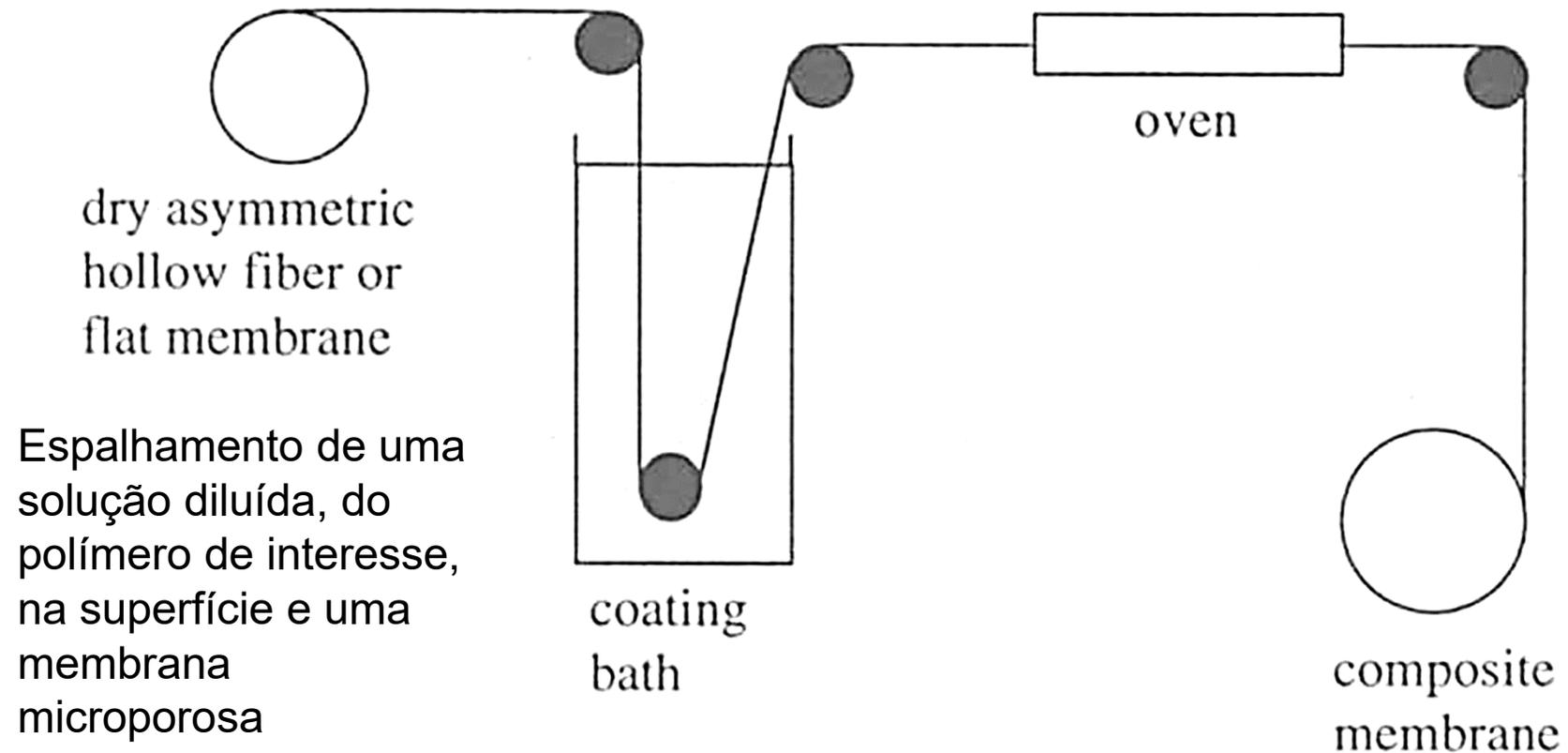
Seção transversal de uma membrana anisotrópica densa composta com suporte de poli(eter sulfona) e pele de EPDM.



Membranas anisotrópicas compostas (cont.)

- A vantagem das membranas compostas é que cada camada pode ser otimizada individualmente;
- Geralmente, a camada suporte é obtida pelo processo de inversão de fases.
- A deposição da camada de recobrimento (porosa ou densa) pode ser feita por:
 - ✓ Espalhamento (“casting”) (ou deposição de solução diluída).
 - ✓ Polimerização “in situ”.
 - ✓ Polimerização por plasma.

Evaporação controlada do solvente



Obtenção de membrana composta por revestimento profundo.

Referências

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2006, 180 p.

PHA3418 - Tecnologia de Separação por Membranas para Tratamento de Água e Efluentes. Disciplinas da USP. Notas de aula Prof. José Carlos Mierzwa. 2019