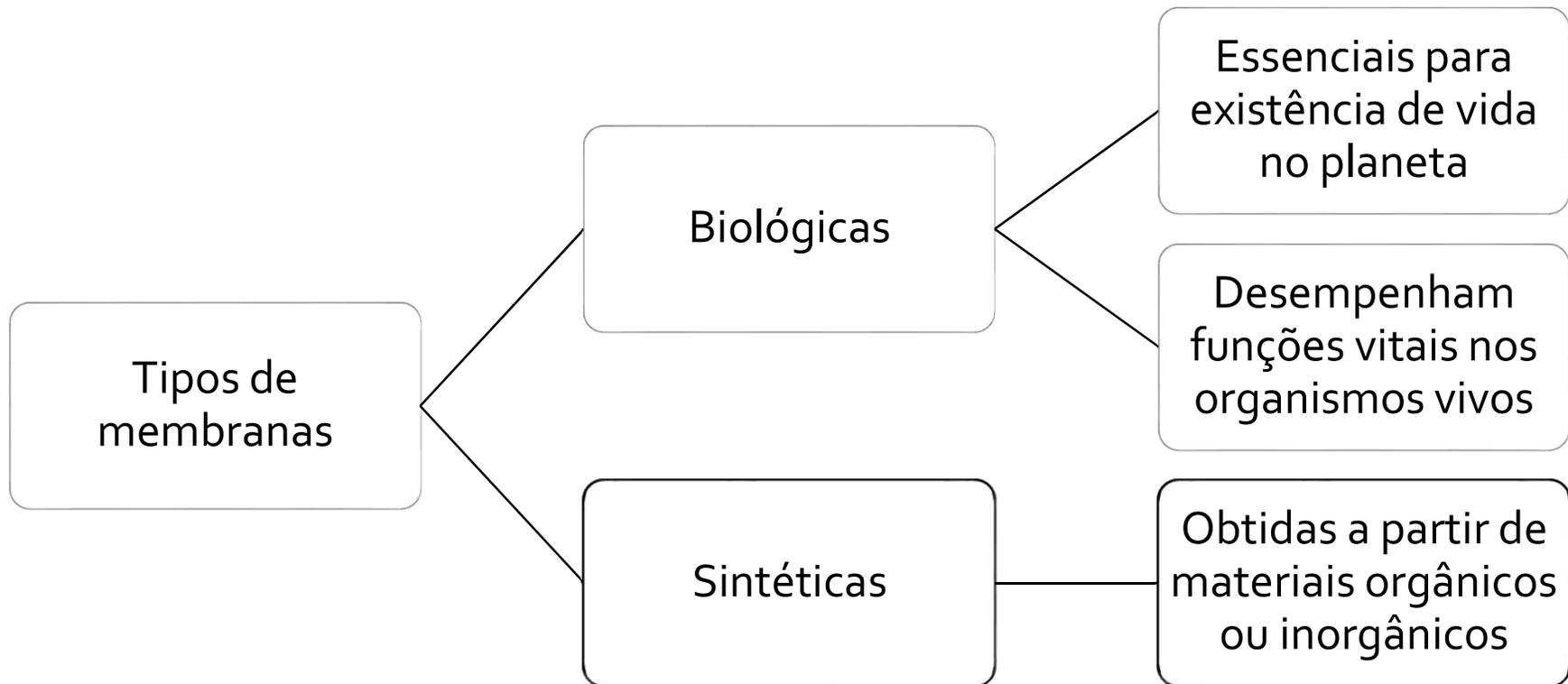


PHA 3418 – TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTES

Aula 3 – Materiais utilizados na fabricação de membranas, tipos de membranas, fabricação e módulos



Prof.: José Carlos Mierzwa
mierzwa@usp.br



Membranas utilizadas nos processos de separação

MEMBRANAS SINTÉTICAS

- Mais relevantes para o tratamento de água e efluentes e separação de gases;
- Membranas orgânicas 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;
 - Permeabilidade;
 - Durabilidade.

MEMBRANAS DE MICROFILTRAÇÃO E ULTRAFILTRAÇÃO

- A escolha do polímero é determinada:
 - Pelos requisitos de processamento (fabricação das membranas);
 - Potencial de ocorrência de depósitos;
 - Estabilidade térmica e química da membrana.

MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES E PERVAPORAÇÃO

- É necessário obter membranas densas;
- Neste caso a escolha do material determina o desempenho da membrana:
 - Seletividade;
 - Fluxo.

MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA

- São obtidas a partir dos mesmos materiais que as membranas de microfiltração e ultrafiltração;
- Neste caso promove-se as seguintes modificações:
 - Aumento da concentração do polímero,
 - Tratamento térmico;
 - Produção de membranas compostas.

MEMBRANAS DE TROCA IÔNICA

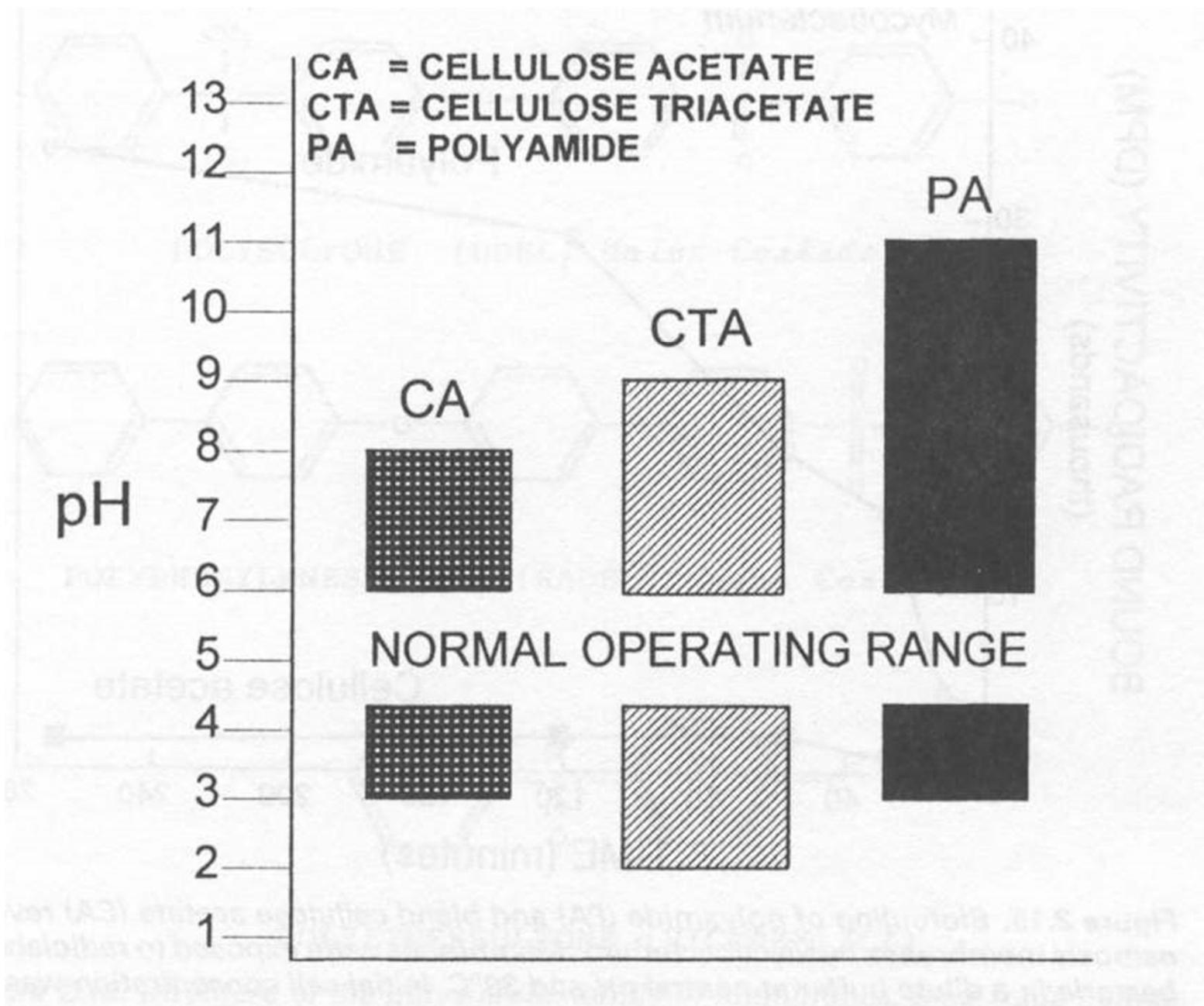
- São utilizados polímeros que contém grupos iônicos;
- Os grupos iônicos são introduzidos por:
 - Membranas catiônicas:
 - Sulfonação;
 - Carboxilação.
 - Membranas aniônicas:
 - Aminação.
- Para evitar uma expansão excessiva pela absorção de água é necessário promover ligações cruzadas no polímero.

POLÍMEROS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE MEMBRANAS

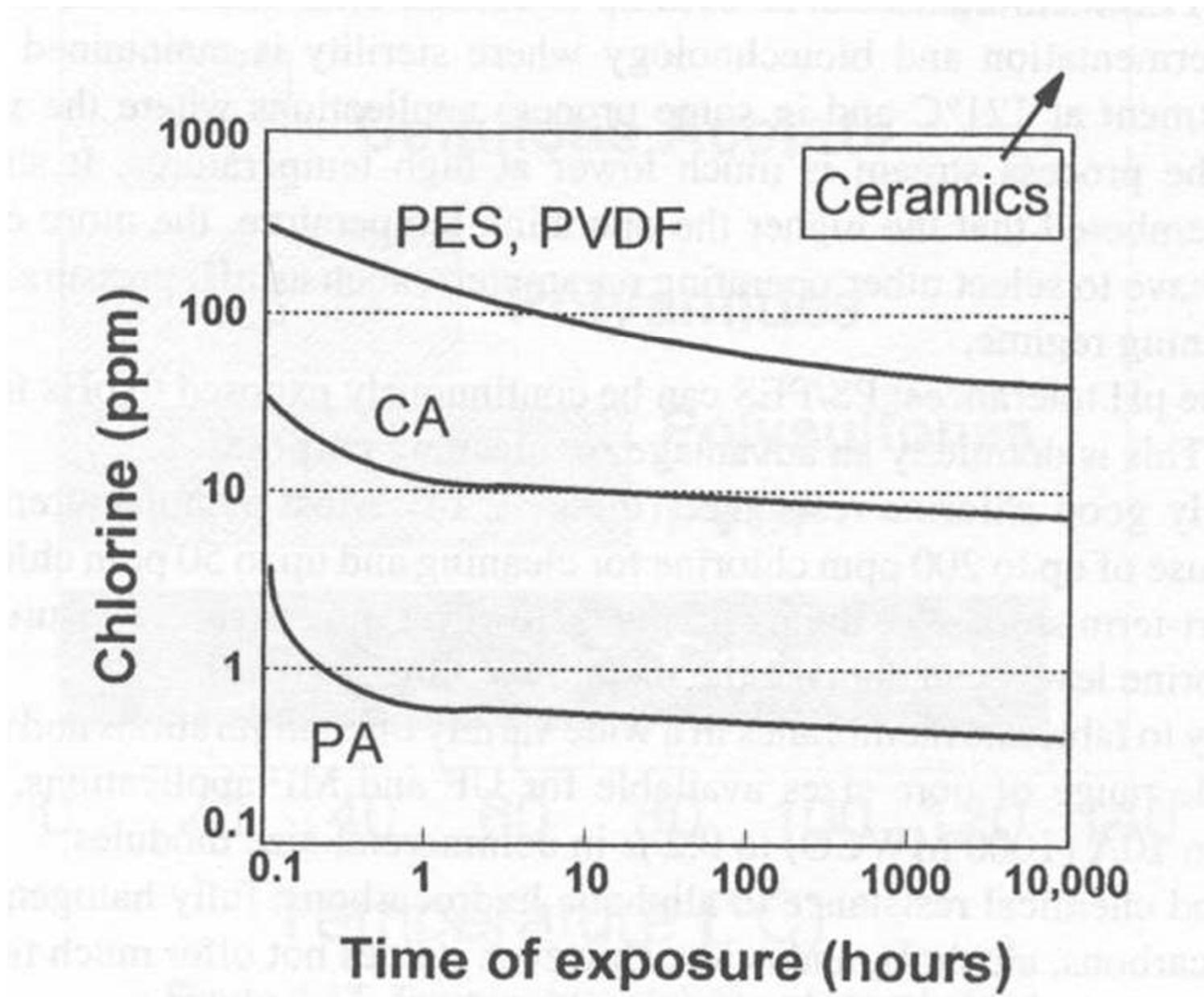
| Polímero | Membranas |
|-----------------------------------|------------------|
| Policarbonato (PC) | MF |
| Fluoreto de Polivinilideno (PVDF) | MF e UF |
| Politetrafluoretileno (PTFE) | MF |
| Polipropileno (PP) | MF |
| Poliamida (PA) | MF; UF e OR |
| Acetato de celulose (CA) | MF e UF |
| Polisulfona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

MEMBRANAS INORGÂNICAS

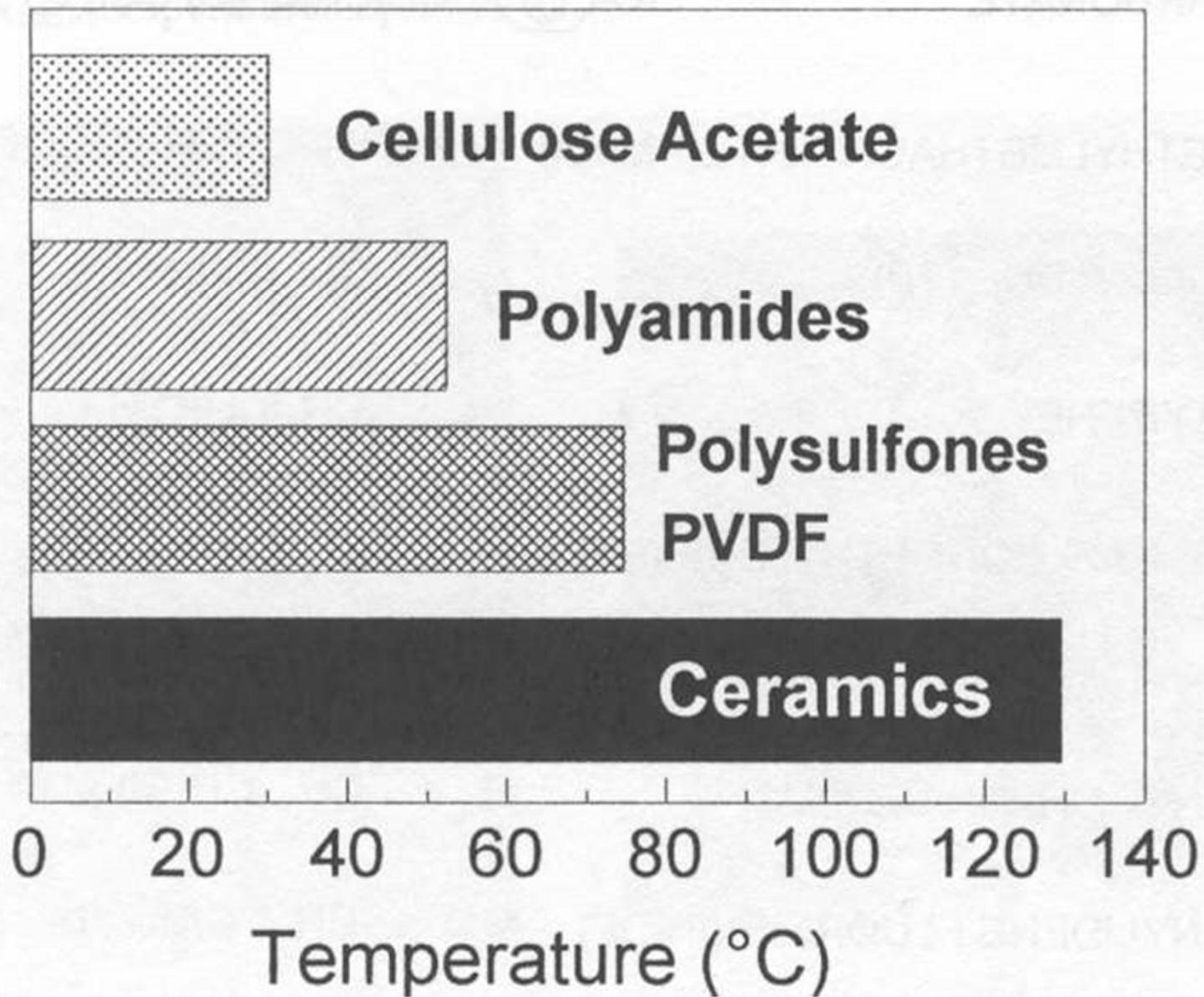
- Materiais inorgânicos apresentam maior estabilidade química e térmica em comparação aos polímeros;
- A utilização de membranas inorgânicas ainda é limitada, restringindo-se aos processos de MF e UF;
- Podem ser obtidas a partir de quatro tipos de materiais:
 - Cerâmicos;
 - Metálicos;
 - Vítreos;
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



Tolerância das membranas à variação do pH



Tolerância ao cloro



Resistência à temperatura

MEMBRANAS HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS

- Membranas hidrofílicas → apresentam afinidade pela água;
- Membranas hidrofóbicas → não tem afinidade pela água.
- Em tratamento de água, qual o melhor tipo de membrana?
 - Membranas que minimizem a deposição ou aderência de qualquer tipo de material;
 - Tenham grande afinidade pela água.

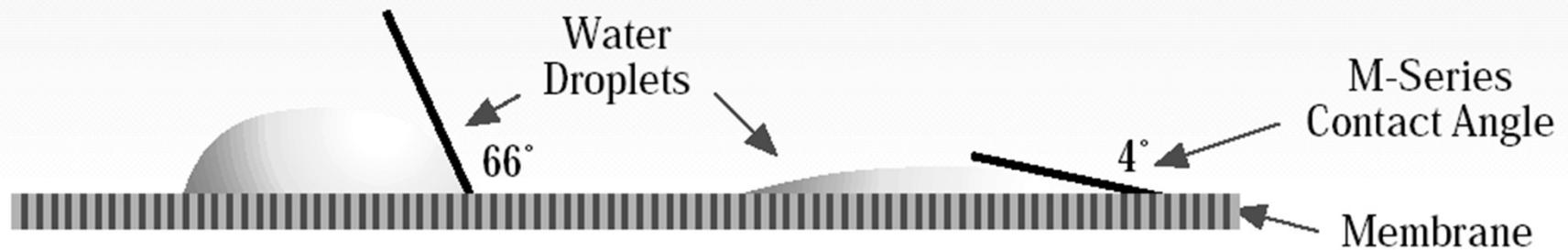
MEMBRANAS HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS (CONT.)

- Muitos polímeros são relativamente hidrofóbicos:
 - 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;

MEMBRANAS HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS (CONT.)

- Quanto mais a gota se espalhar mais hidrofílica é a membrana;
- Membranas hidrofóbicas:
 - Tendem a atrair partículas, proteínas e óleo para a superfície;
 - Apresentam menor fluxo de água.

A Measure of Hydrophilicity



| MEMBRANE MATERIAL | PTFE | Poly-Propylene | PVDF | Unmodified PAN | Hydrophilic Polysulfone | Ceramic | M-Series Ultrafilic® |
|-------------------|------|----------------|------|----------------|-------------------------|---------|----------------------|
| CONTACT ANGLE | 112° | 108° | 66° | 46° | 44° | >30° | 4° |

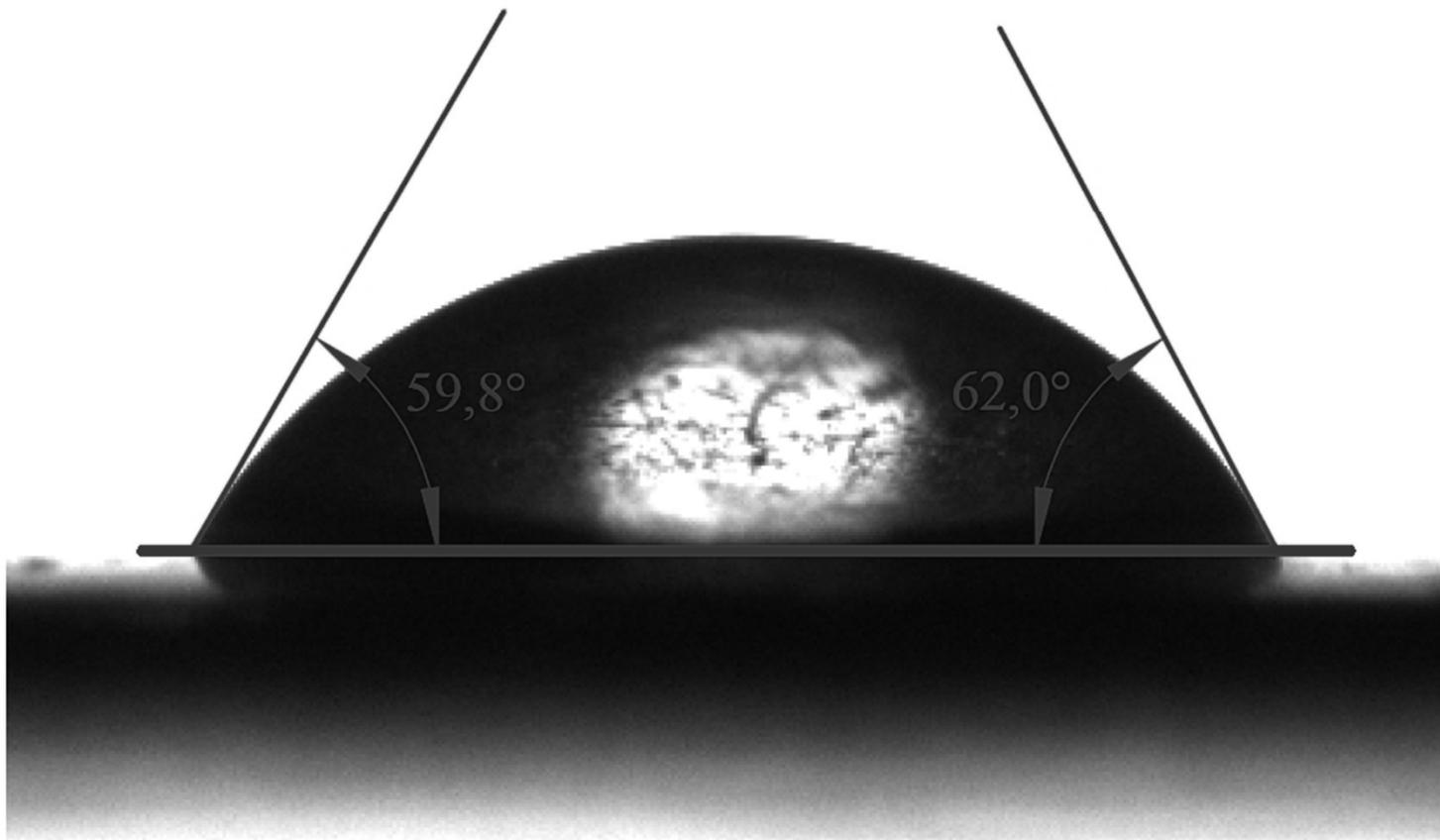
← Increasing Hydrophilicity →

Oleophilic:

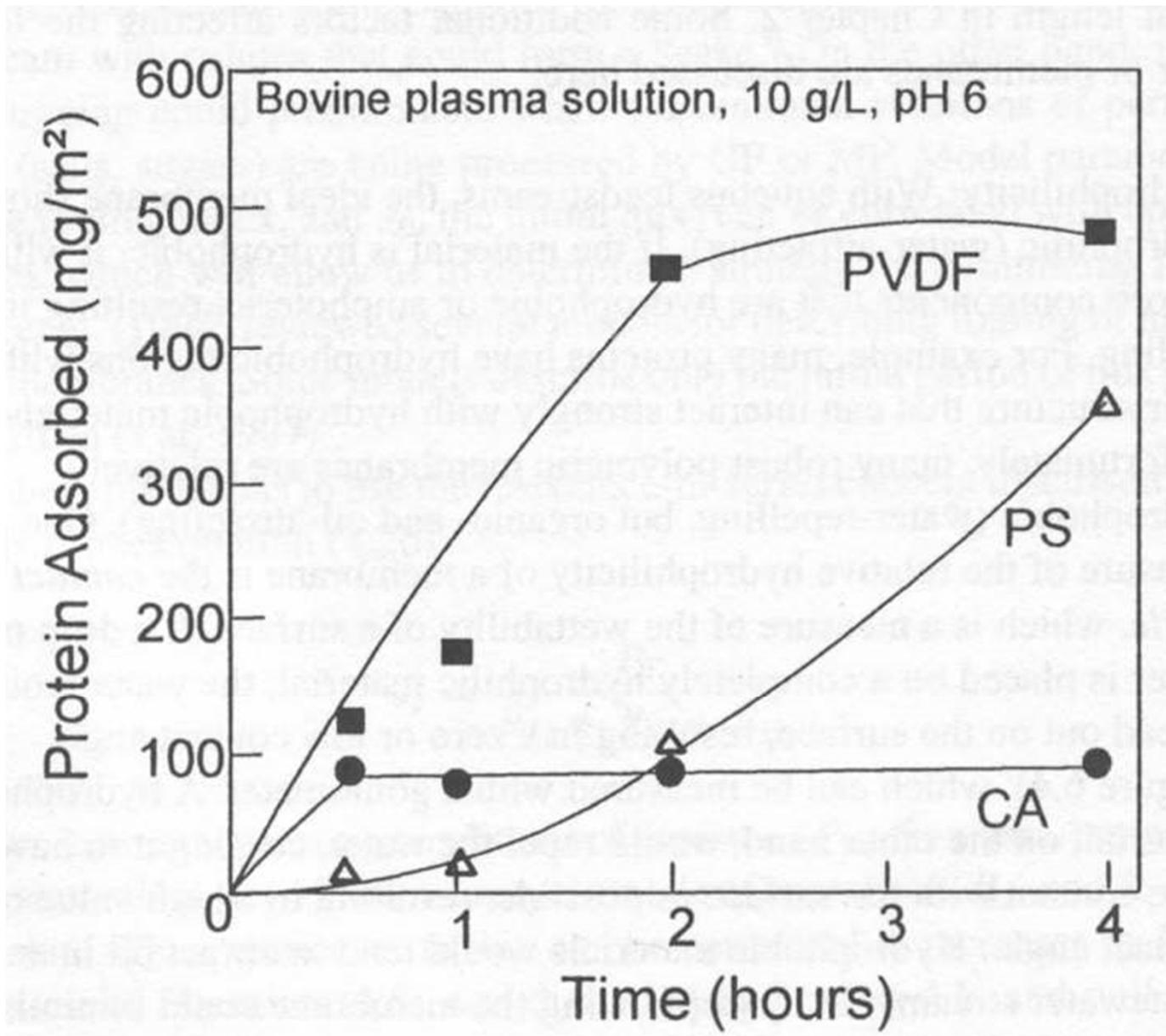
- Repels Water
- Absorbs Oil
- Fouls with Free Oils
- Lower Flux per Foot
- Difficult to Clean

Oleophobic:

- Repels Oils
- Absorbs Water
- Not Fouled by Free Oils
- Higher Flux per Foot
- Easier to Clean

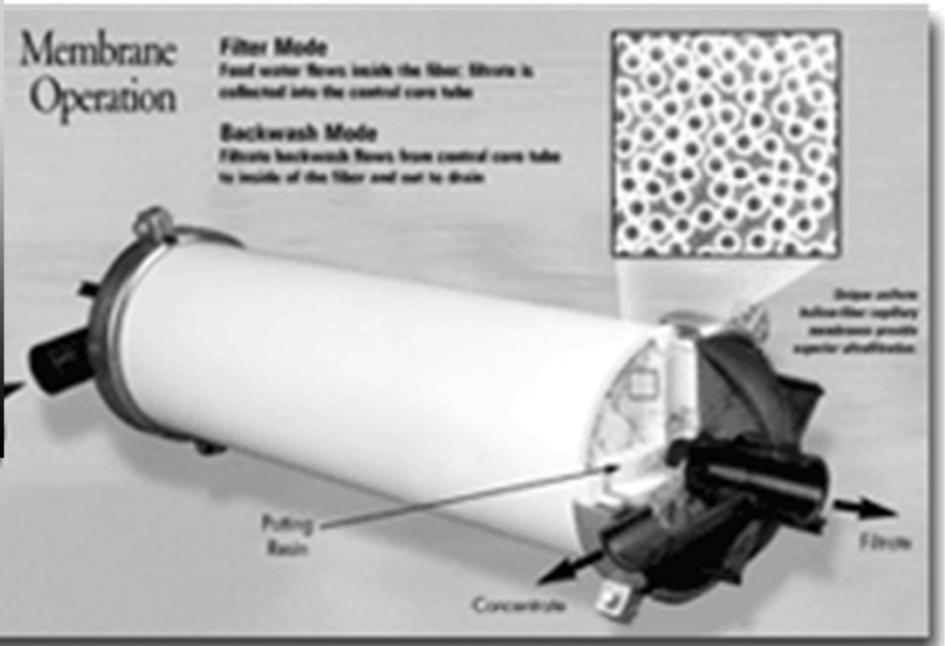
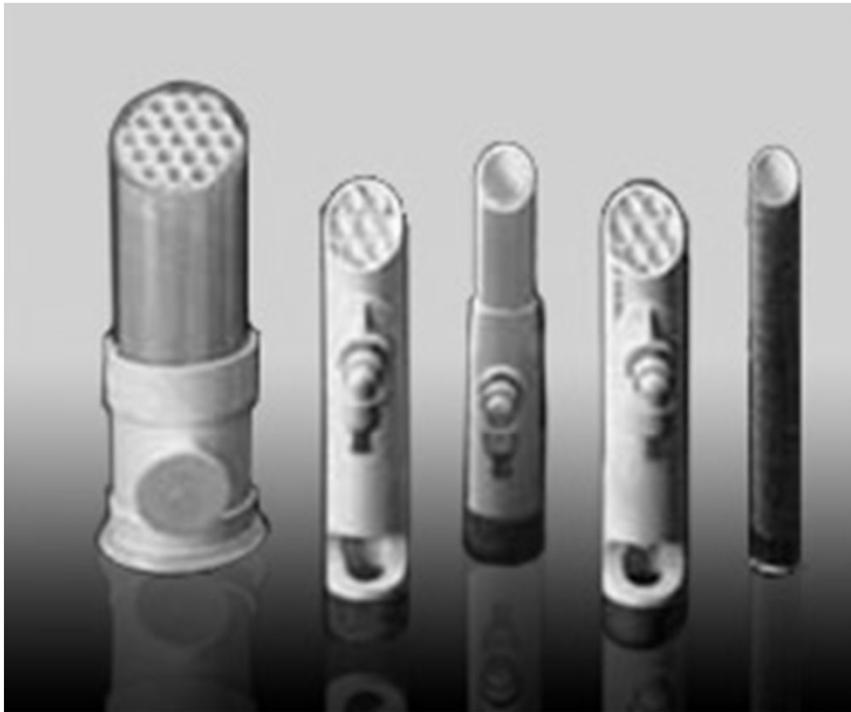


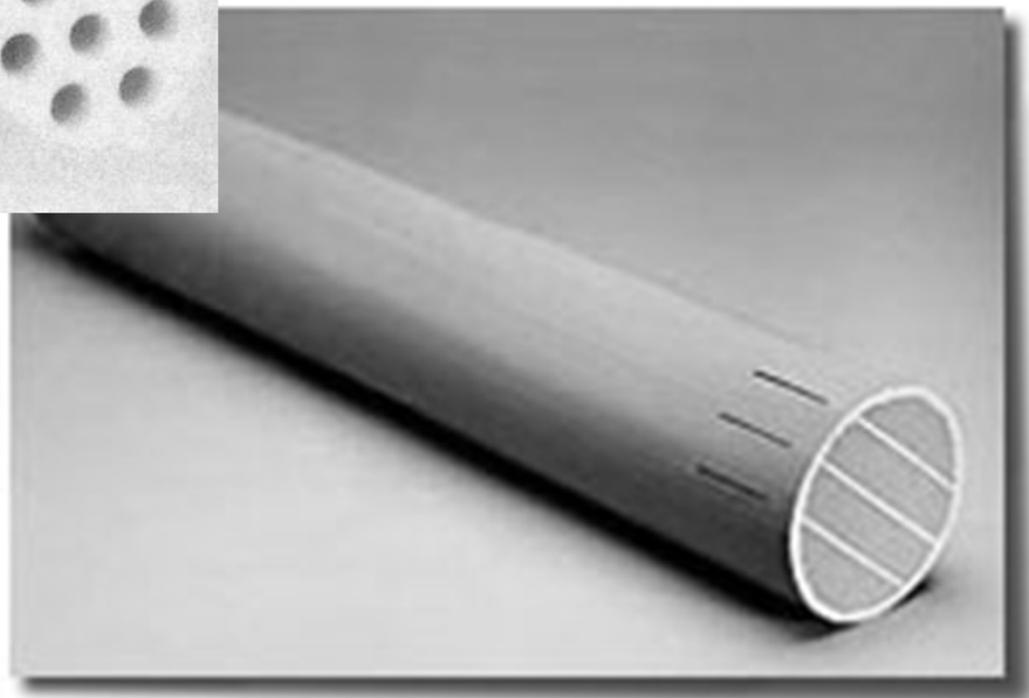
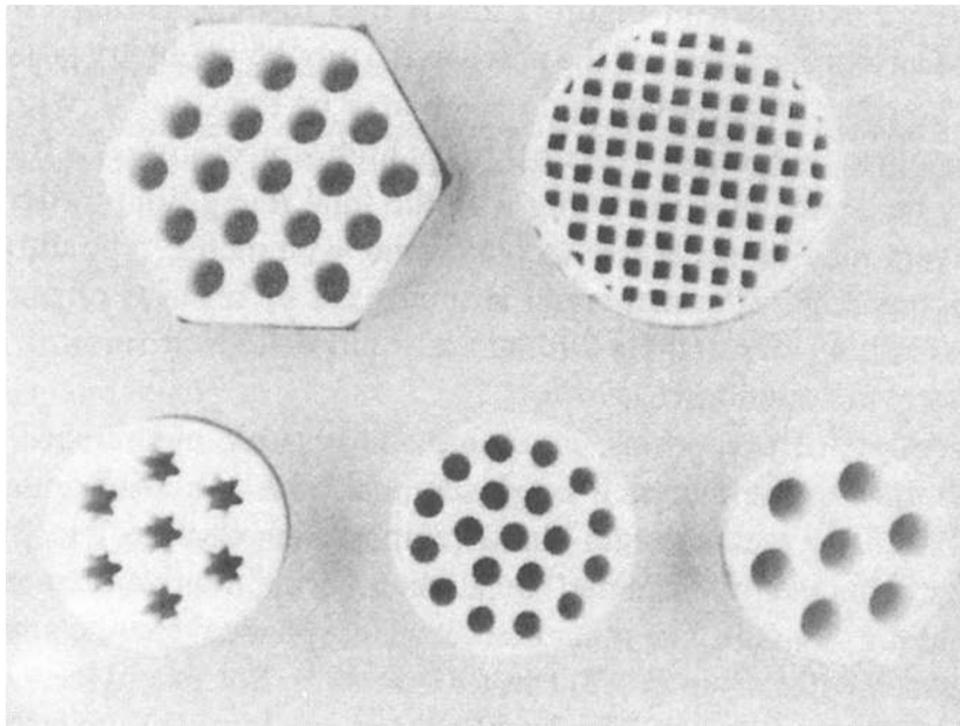
Representação do ângulo de contato utilizado para verificar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico de uma membrana (Fonte: Mierzwa et al., 2013)



Tendência de adsorção de proteínas nas membranas

Membranas poliméricas





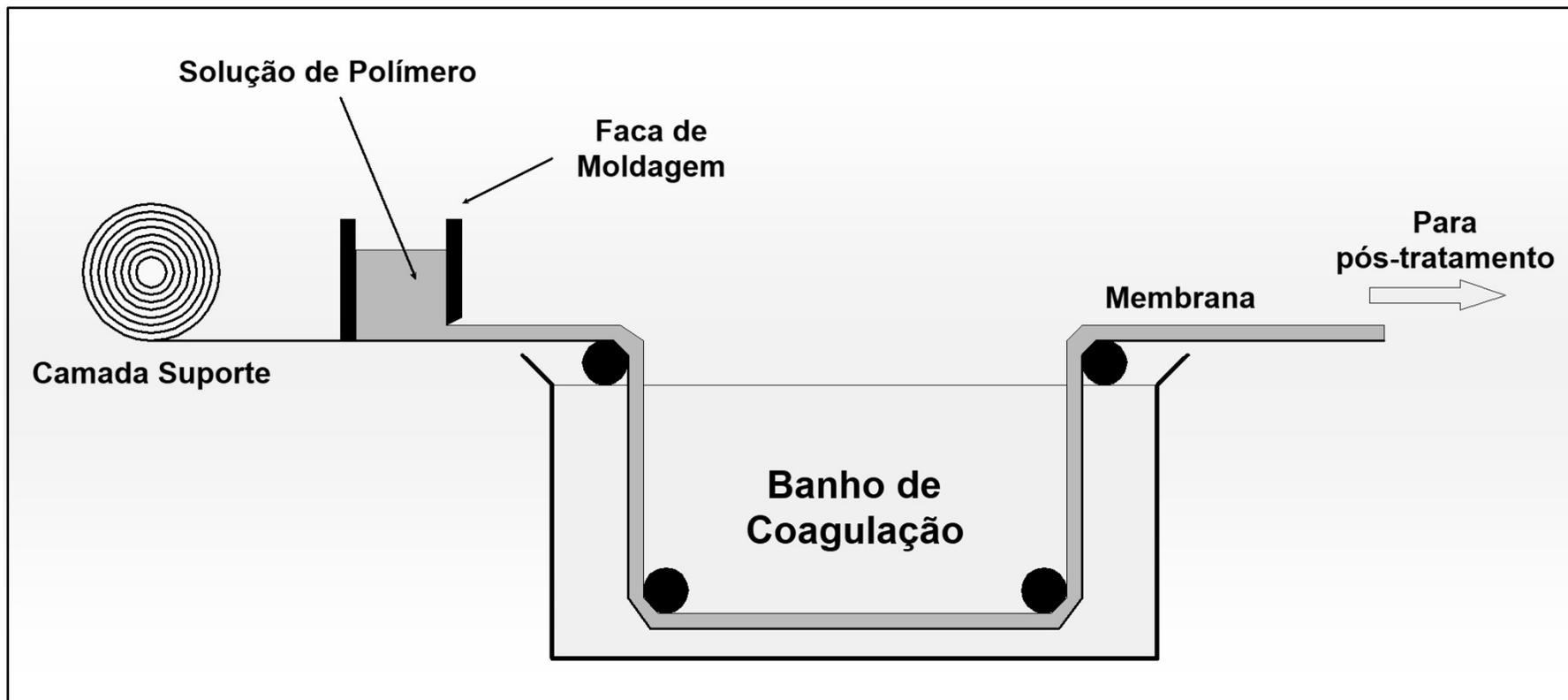
Membranas cerâmicas

PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

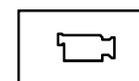
- As membranas podem ser fabricadas utilizando-se os seguintes processos:
 - Sinterização (poliméricas, cerâmicas e metálicas);
 - Inversão de fases (poliméricas);
 - Estiramento (poliméricas);
 - Irradiação e “gravura” (poliméricas);
 - Processo Sol-gel (cerâmicas).

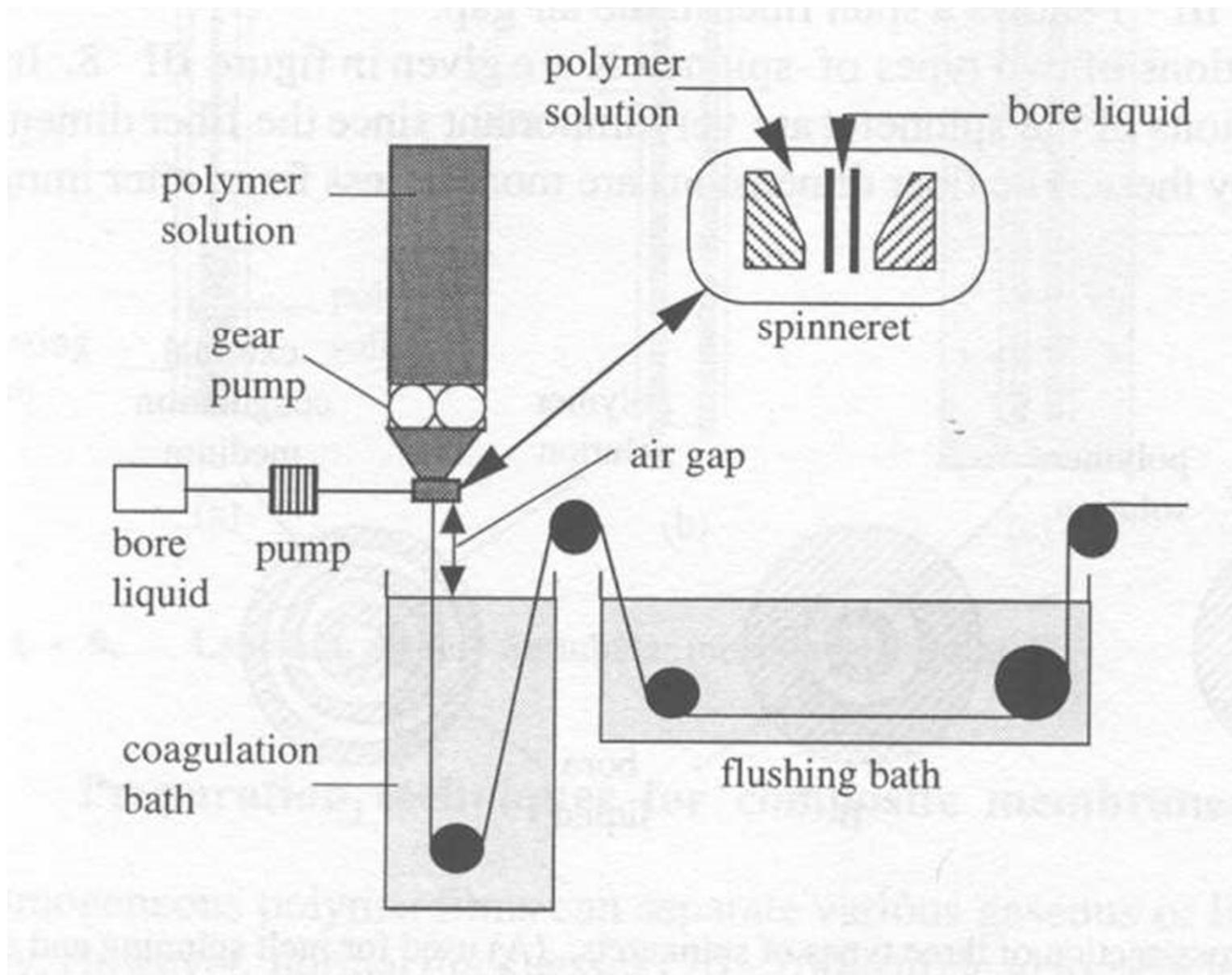
PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES

- É o processo utilizado para a fabricação da maioria das membranas poliméricas disponíveis;
- Neste processo o polímero é transformado de forma controlada de líquido para sólido;
 - Precipitação por evaporação;
 - Precipitação por imersão.

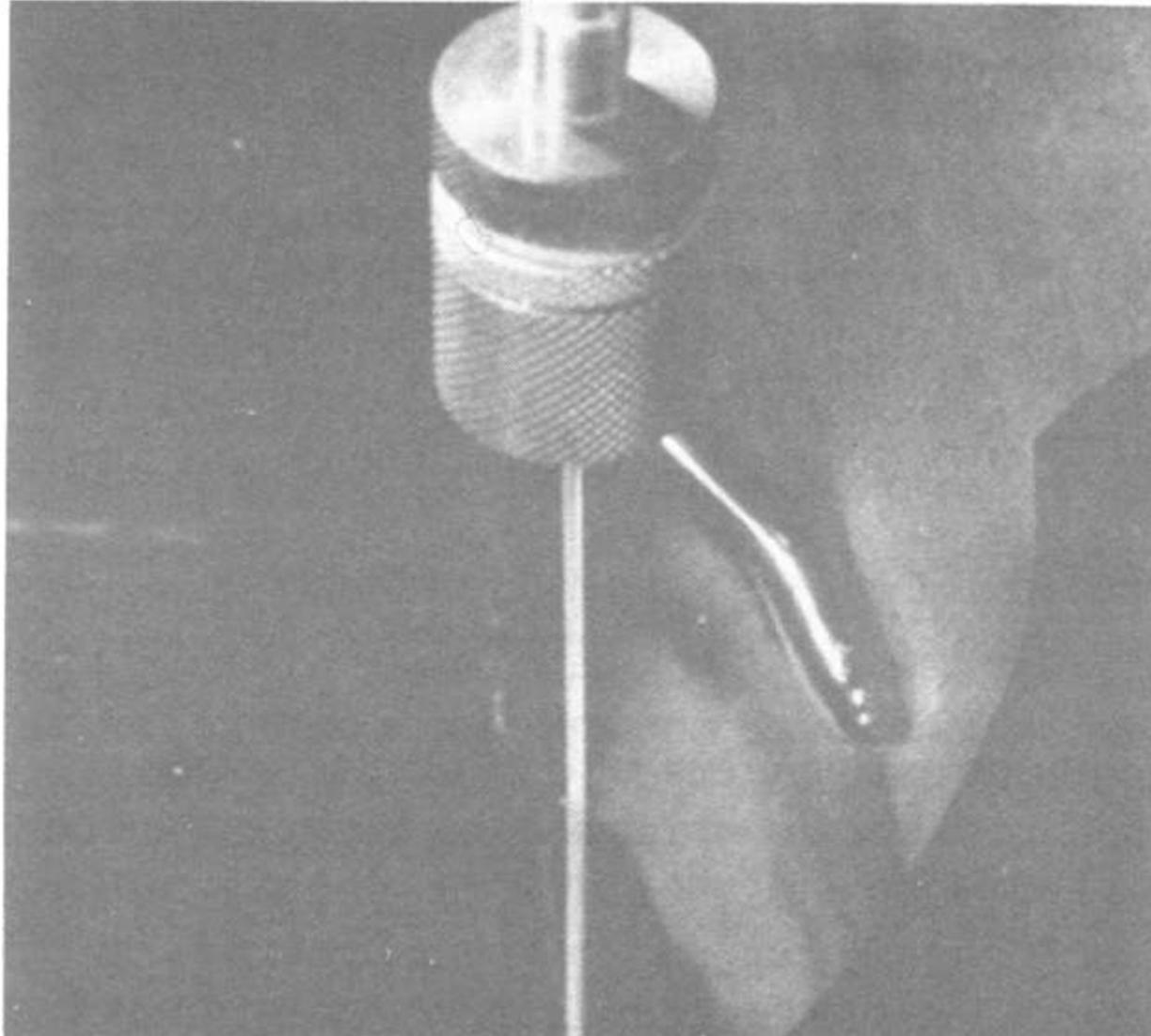


Precipitação por imersão

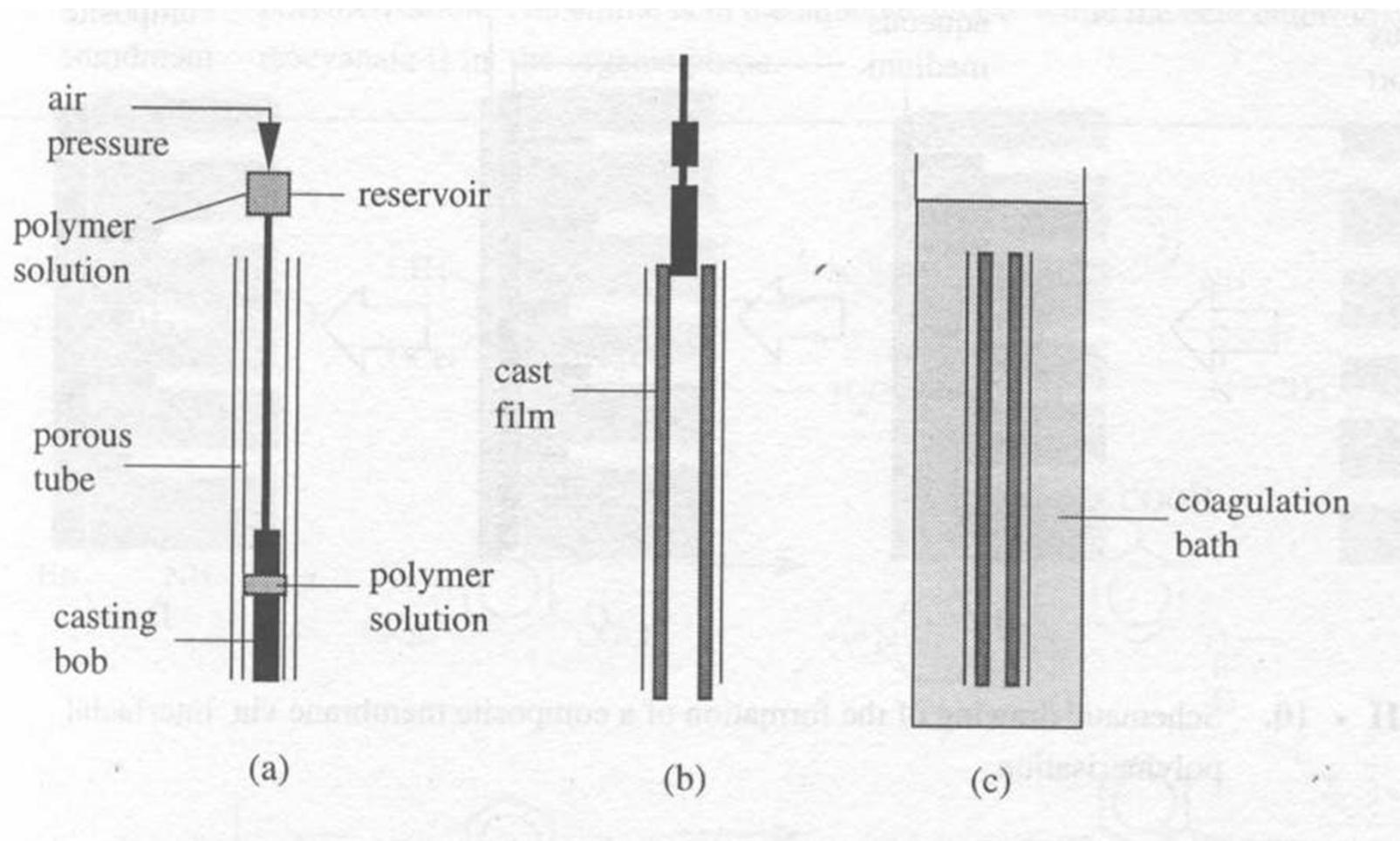




Produção de membranas capilares e fibra oca



Fibra na saída da extrusora



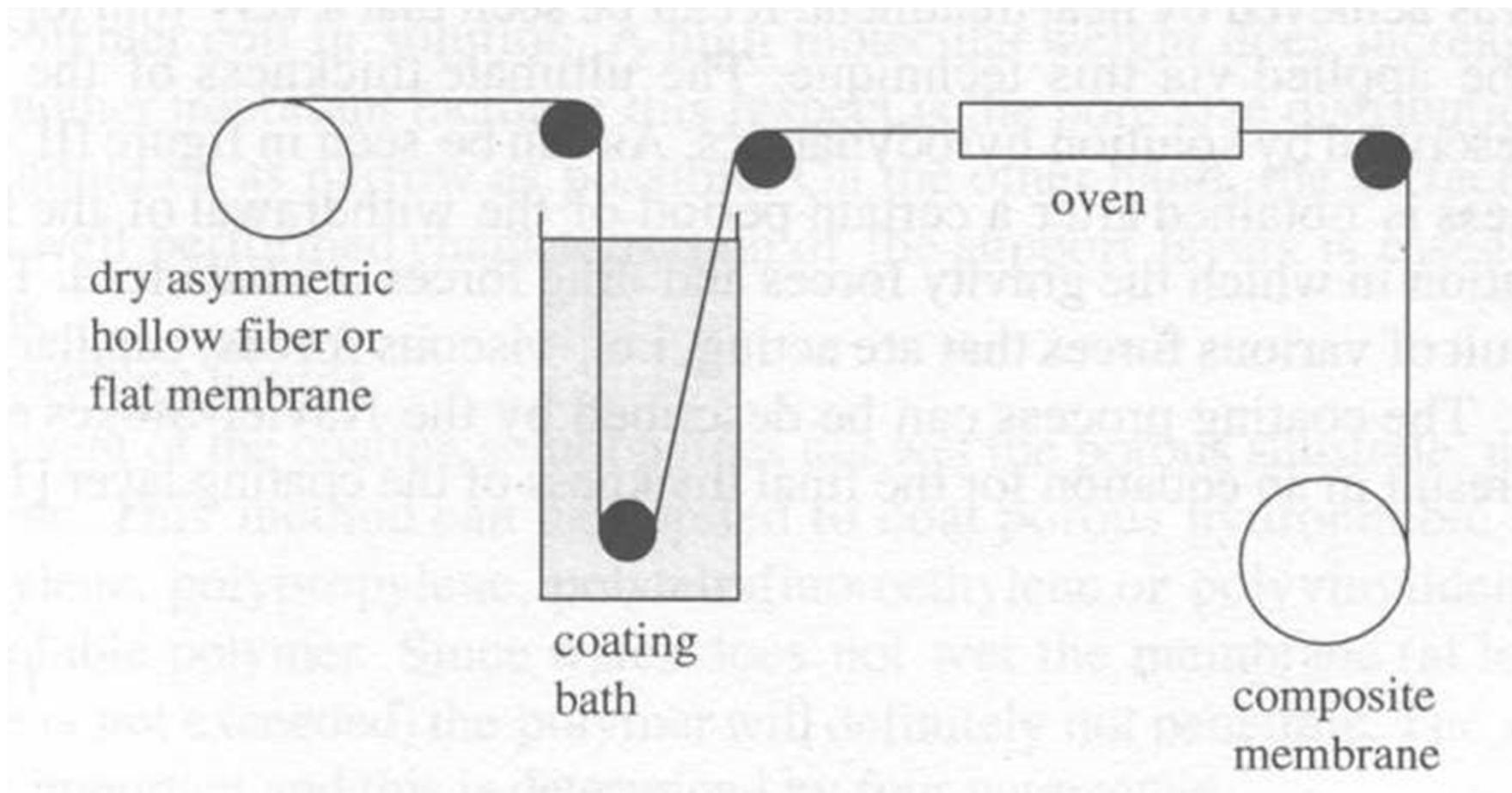
Preparação de membranas tubulares

MEMBRANAS COMPOSTAS

- Para a obtenção de membranas mais restritivas é necessário utilizar membranas densas com pequena espessura (0,1 a 1,0 μm);
- 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.

MEMBRANAS 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 pode ser feita por:
 - Polimerização interfacial;
 - Revestimento profundo;
 - Revestimento por aspersão;
 - Revestimento rotacional.



Obtenção de membrana composta por revestimento Profundo

TIPOS DE MÓDULOS UTILIZADOS

- A unidade operacional na qual as membranas são mantidas para uso é denominada módulo;
- Esta unidade é constituída pela membrana, estrutura para suportar a pressão e dispositivos de entrada e saída;

TIPOS DE MÓDULOS UTILIZADOS (CONT.)

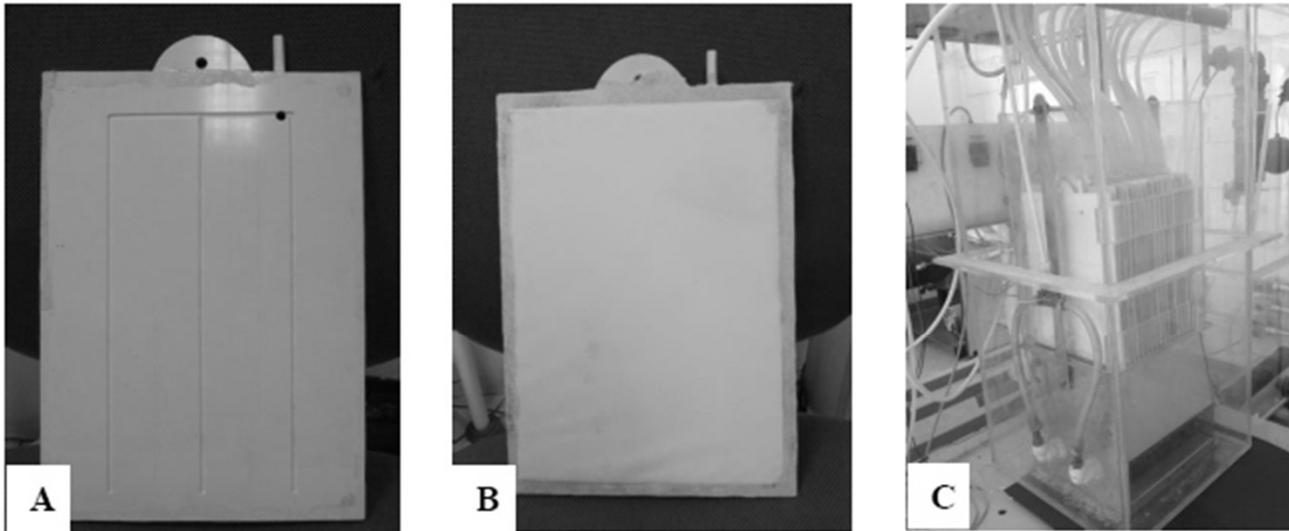
- Os módulos são projetados para atender a três objetivos:
 - Limitar o fenômeno de polarização de concentrações;
 - Ser uma estrutura compacta, fornecendo a máxima superfície por unidade de volume;
 - Evitar o vazamento entre os compartimentos de alimentação e permeado.

TIPOS DE MÓDULOS UTILIZADOS (CONT.)

- Os módulos também devem atender aos seguintes requisitos:
 - Facilidade de limpeza;
 - Facilidade de montagem e desmontagem;
 - Manter o menor volume de fluído no seu interior.

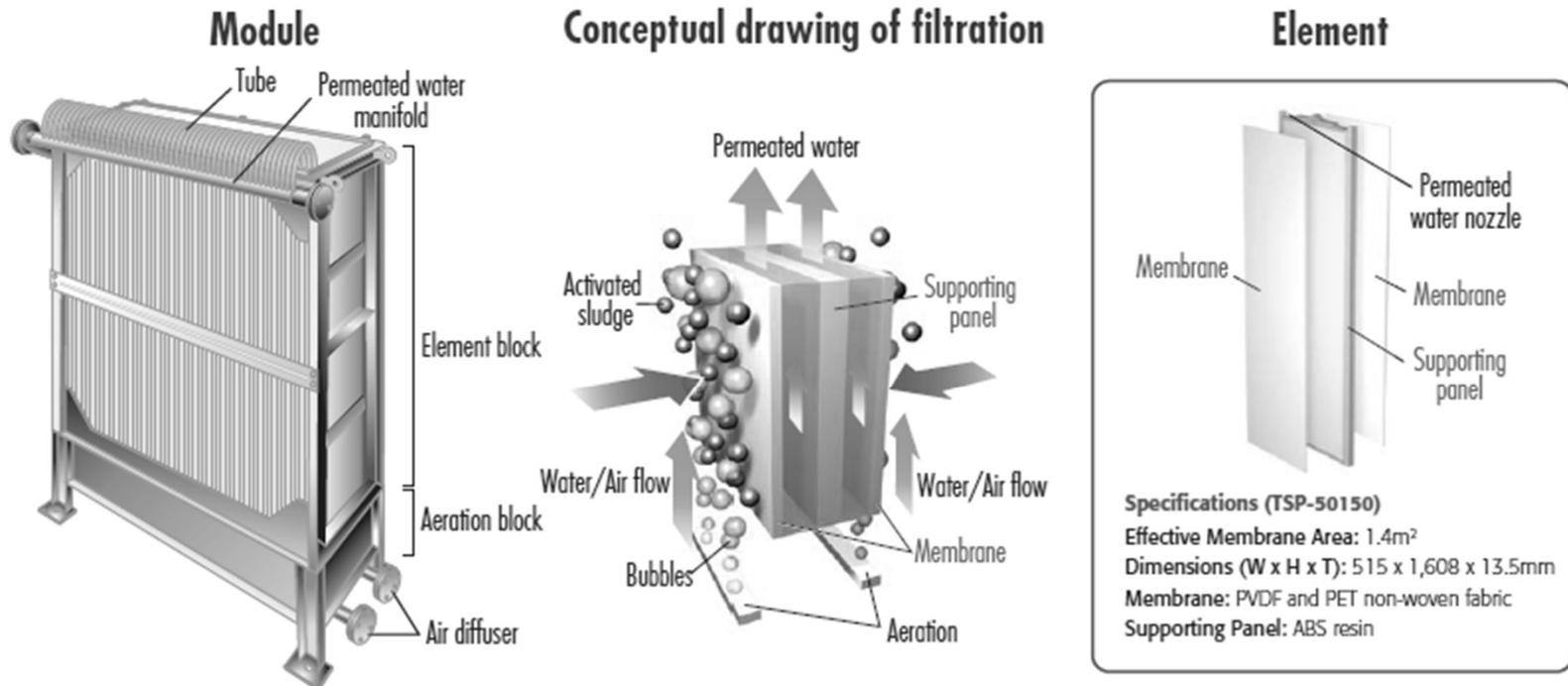
TIPOS DE MÓDULOS UTILIZADOS (CONT.)

- Os principais tipos de módulos existentes são:
 - Placas planas;
 - Tubulares;
 - Fibra oca;
 - Enrolados em espiral.



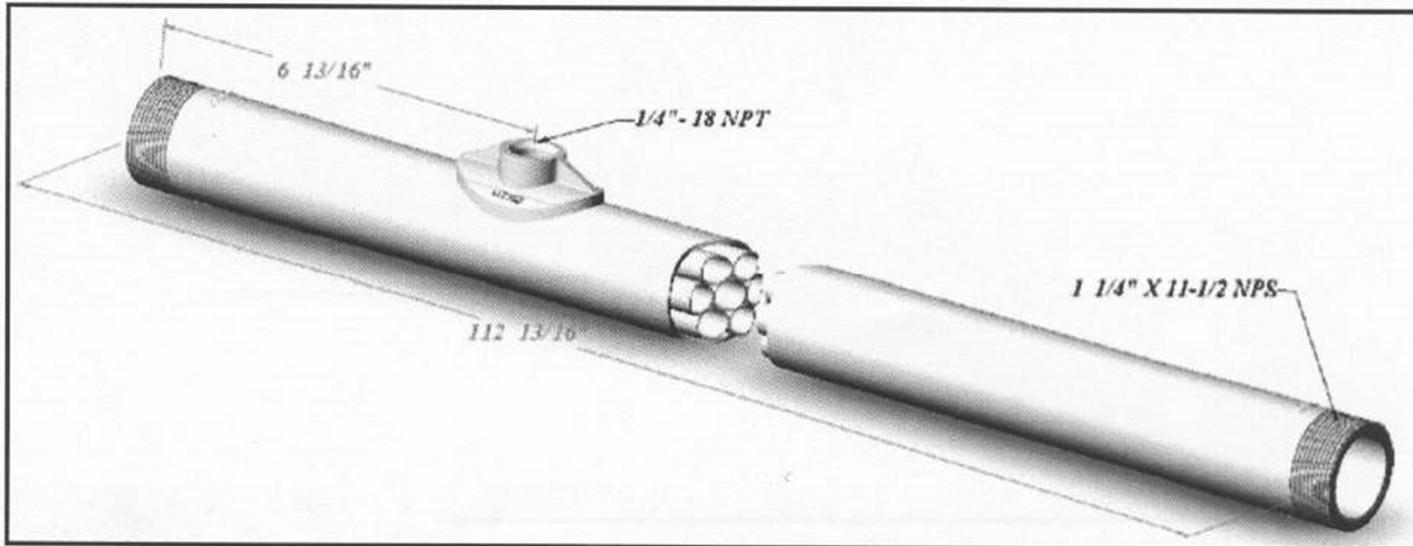
Módulo de placas planas

Figura 4. Sistema de membrana de placa plana, onde: A – placa de PVC usinada; B - membrana de placa plana

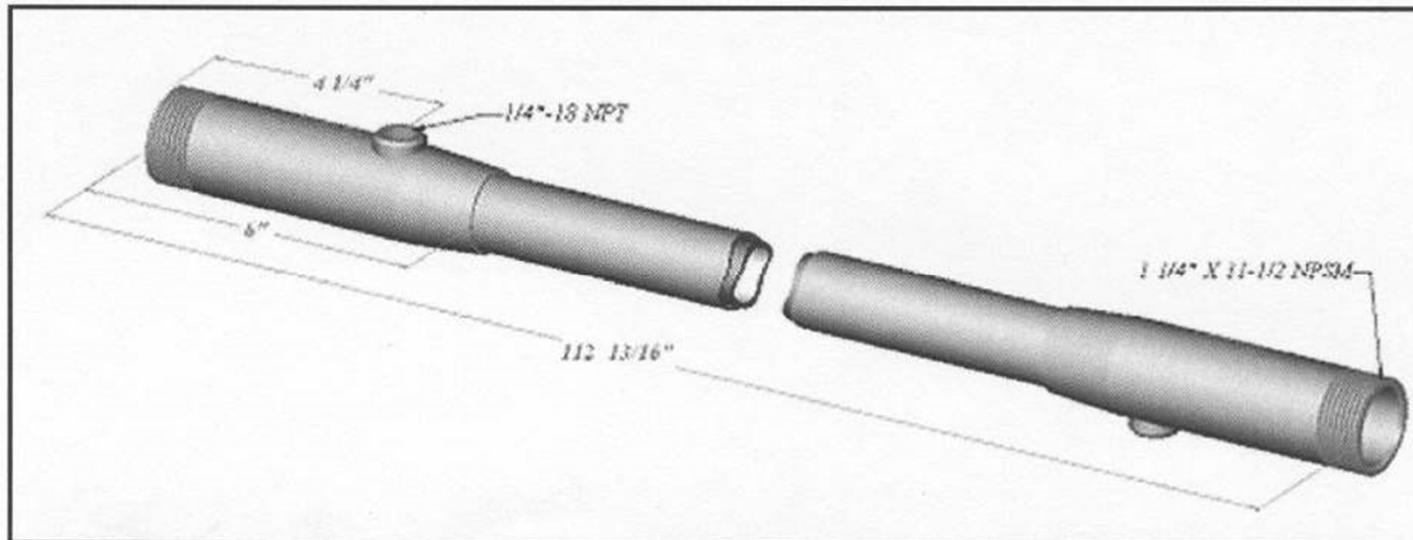


MÓDULOS DE PLACAS PLANAS

- Foi uma das primeiras configurações a ser utilizada nos sistemas de separação;
- A densidade de empacotamento é baixa variando de 100 a 400 m²/m³.
- O volume de fluido mantido no sistema varia de 1,0 a 1,5 L/m² de membrana;
- Atualmente encontram aplicação limitada.



Módulo multitubular da Koch



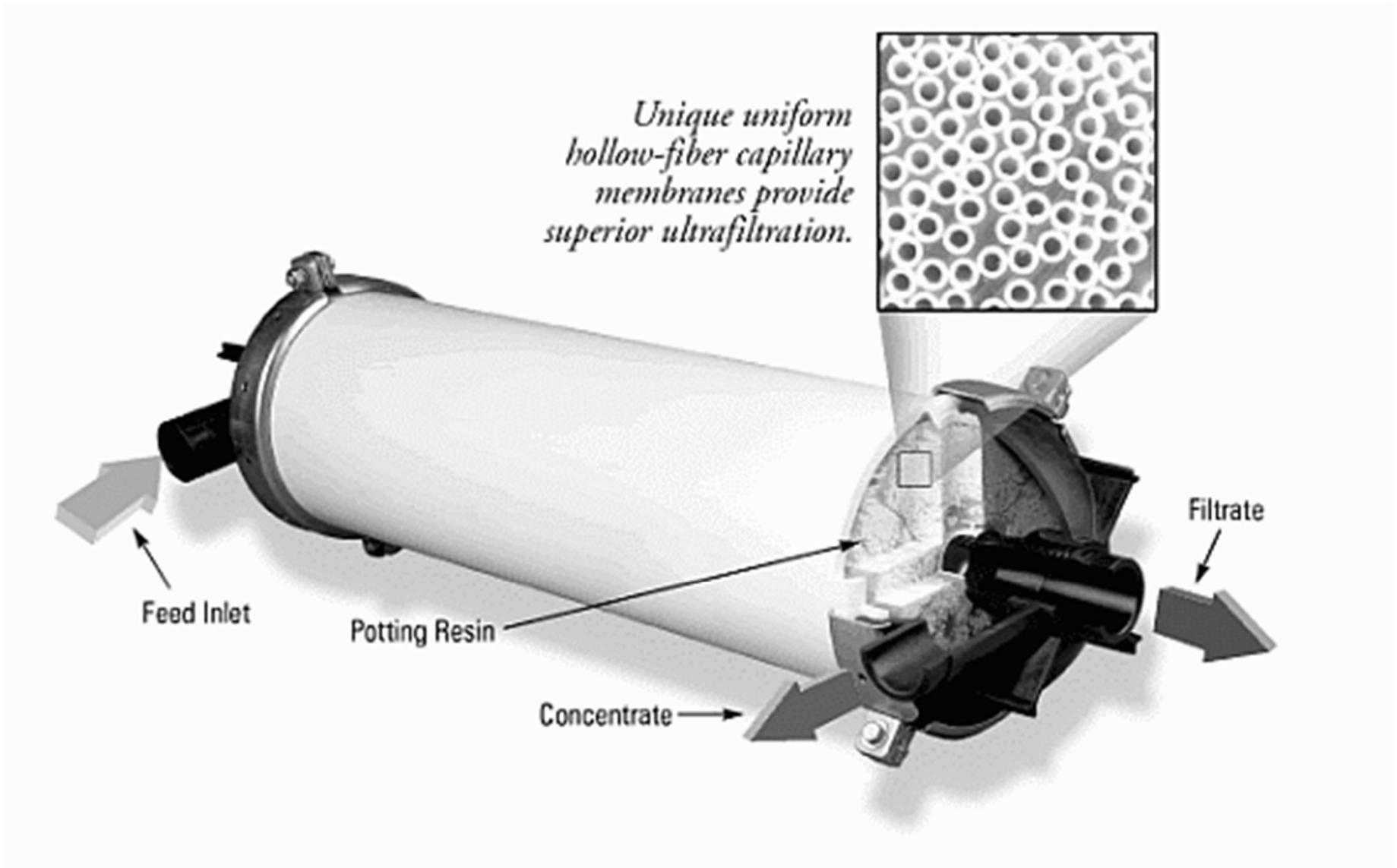
Módulo tubular da Koch

MÓDULOS TUBULARES

- Por apresentarem diâmetro relativamente grande não é necessário utilizar pré-filtros muito restritivos;
- A densidade de empacotamento é baixa;
- As características hidrodinâmicas do fluxo são bem definidas;

MÓDULOS TUBULARES (CONT.)

- Pode-se utilizar velocidades de circulação de até 6 m/s, possibilitando fluxo turbulento;
- São adequados para tratamento de fluídos viscosos;
- O volume de fluído mantido no interior dos módulos é relativamente elevado.



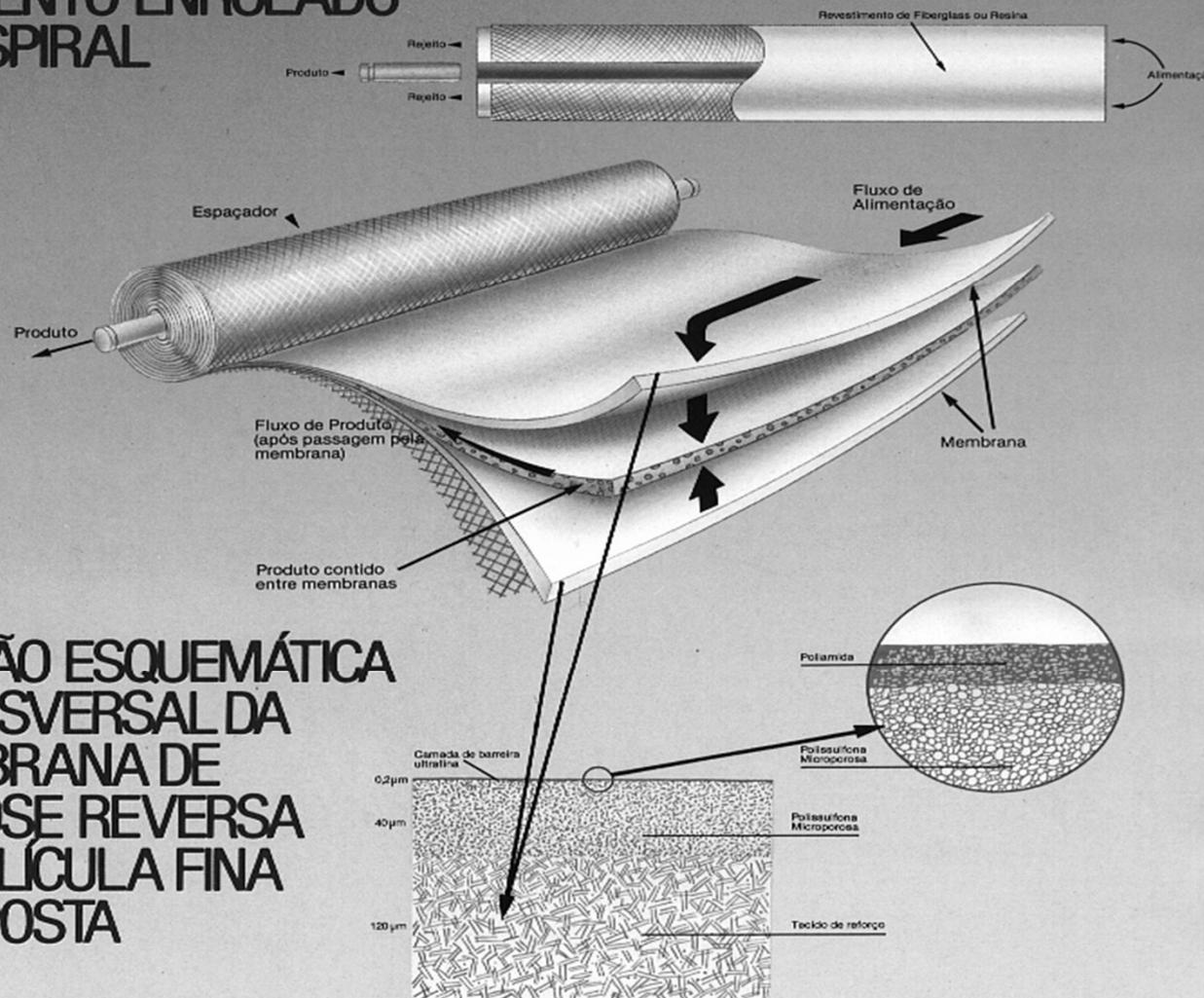
MÓDULOS DE FIBRA OCA

- São similares aos módulos multitubular;
- Um grande número de fibras são agrupadas no interior do vaso de pressão, resultando em uma grande área de membrana;
- A densidade de empacotamento é inversamente proporcional ao diâmetro das fibras, podendo atingir $1000\text{m}^2/\text{m}^3$ para UF;
- A velocidade de escoamento nos módulos de fibra oca é normalmente baixa, resultando em um escoamento laminar;

MÓDULOS DE FIBRA OCA (CONT.)

- O volume de fluído mantido no interior do módulo é baixo;
- Como o diâmetro das membranas é muito pequeno deve-se prever um sistema de pré-filtração adequado;
- Uma grande vantagem deste tipo de módulo é a possibilidade de realizar operações de contralavagem.

TIPO DE MEMBRANA ELEMENTO ENROLADO EM ESPIRAL

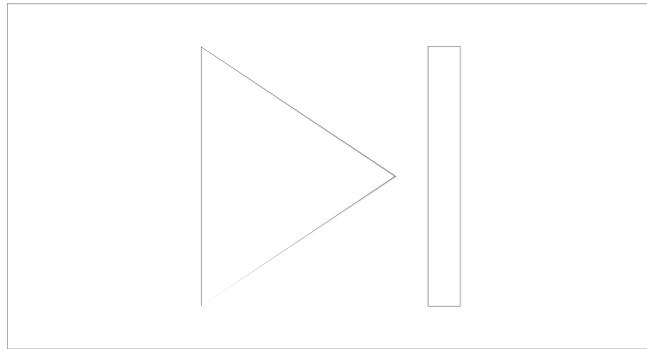


MÓDULOS ENROLADOS EM ESPIRAL

- É um dos projetos mais compactos e baratos disponíveis atualmente;
- São obtidos a partir de membranas planas, enroladas ao redor de um tubo perfurado;
- Além das membranas, são utilizados espaçadores para formar o canal de alimentação e de permeado;
- A velocidade de escoamento nos canais de alimentação varia de 0,1 a 0,6 m/s;
- O espaçador da alimentação contribui para o aumento da turbulência.

MÓDULOS ENROLADOS EM ESPIRAL (CONT.)

- Para evitar danos às membranas a perda de carga deve ser limitada entre 0,7 e 1,4 bar;
- Para evitar entupimento do canal de alimentação é necessário utilizar um sistema de pré-filtração adequado;
- A densidade de empacotamento varia de 700 a 1000 m^2/m^3 ;
- O volume de fluído mantido no interior do módulo é baixo.



**Vídeo fabricação de membranas
enroladas em espiral**