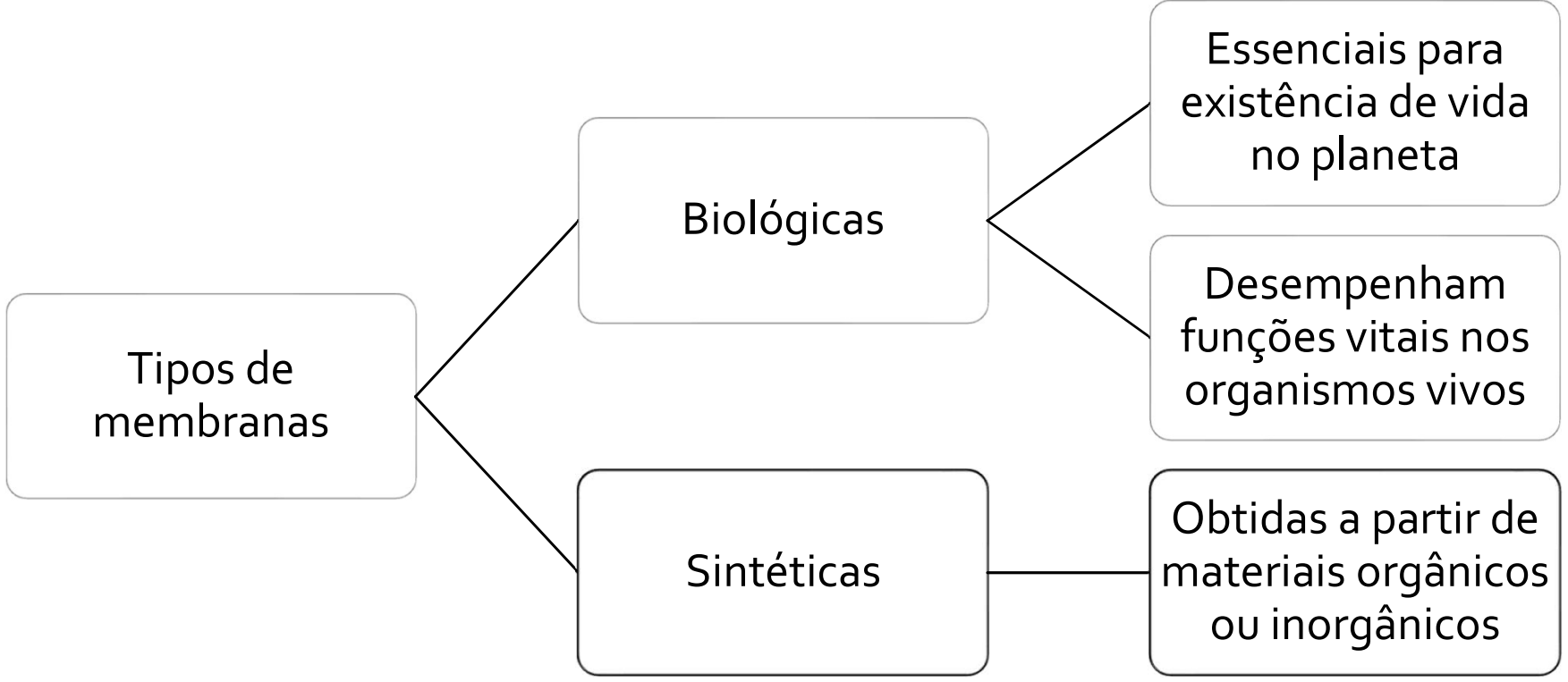


PHD 5053 – Processos de Separação por Membranas para Tratamento de Água e Efluentes

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

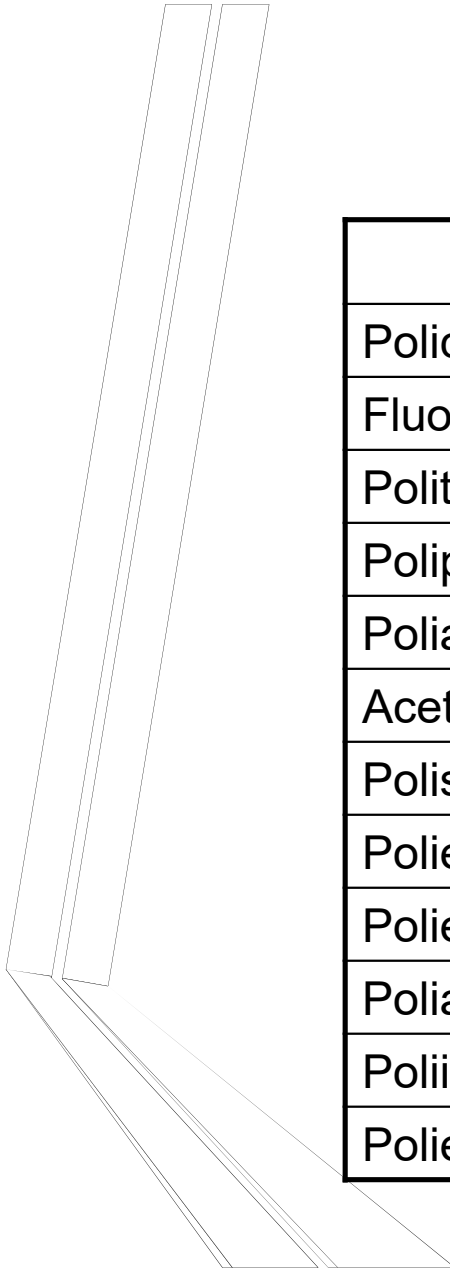
- São obtidas a partir dos mesmos materiais que as membranas de microfiltração e ultrafiltração;
- Neste caso promove-se as seguintes modificações:
 - Aumento da concentração do polímero,
 - Tratamento térmico;
 - Produção de membranas compostas.



Membranas de troca iônica

- São utilizados polímeros que contêm 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



The diagram on the left shows a perspective view of a membrane stack, consisting of multiple thin, parallel layers of material, likely representing the membranes used in the processes listed in the table.

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.



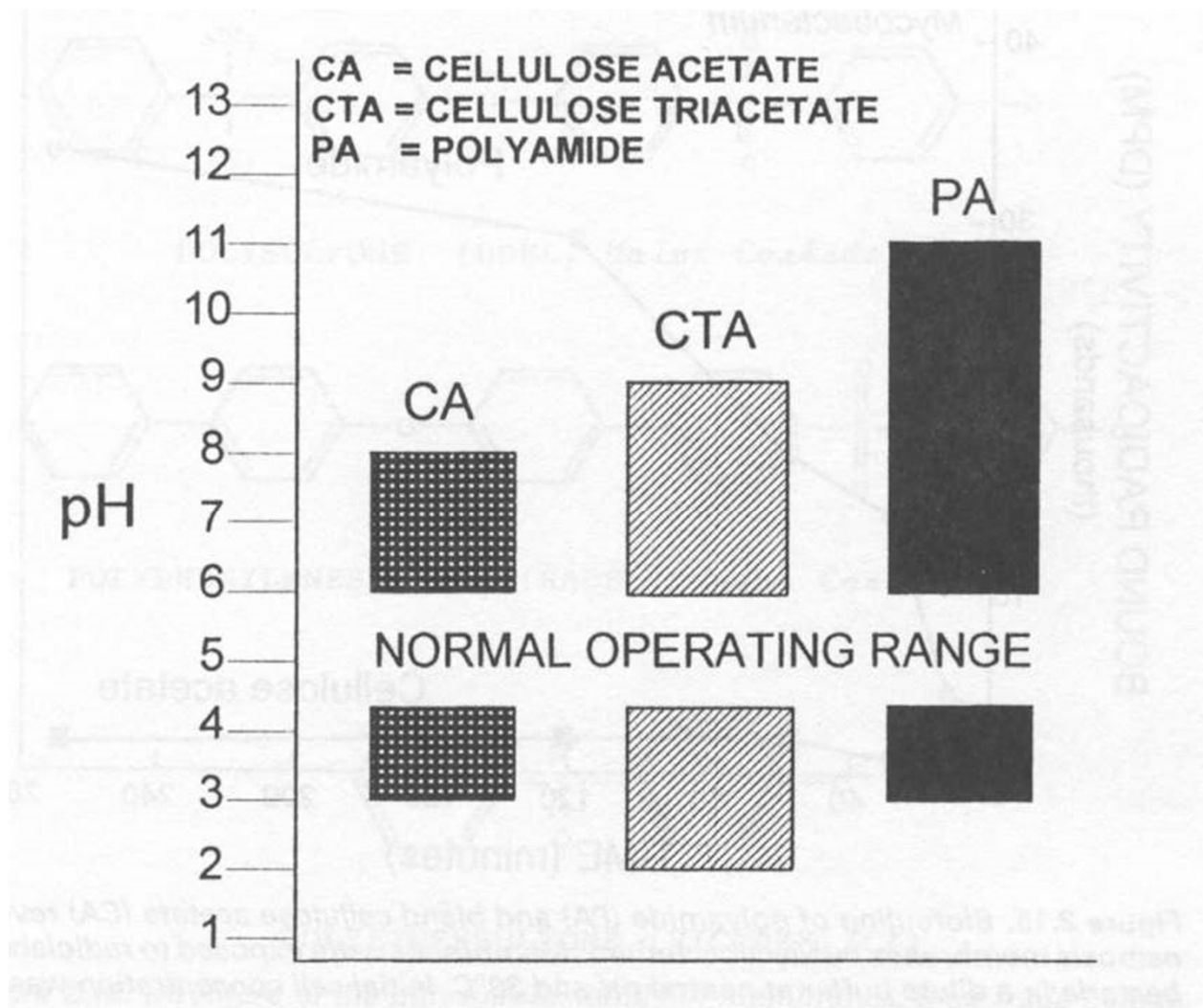
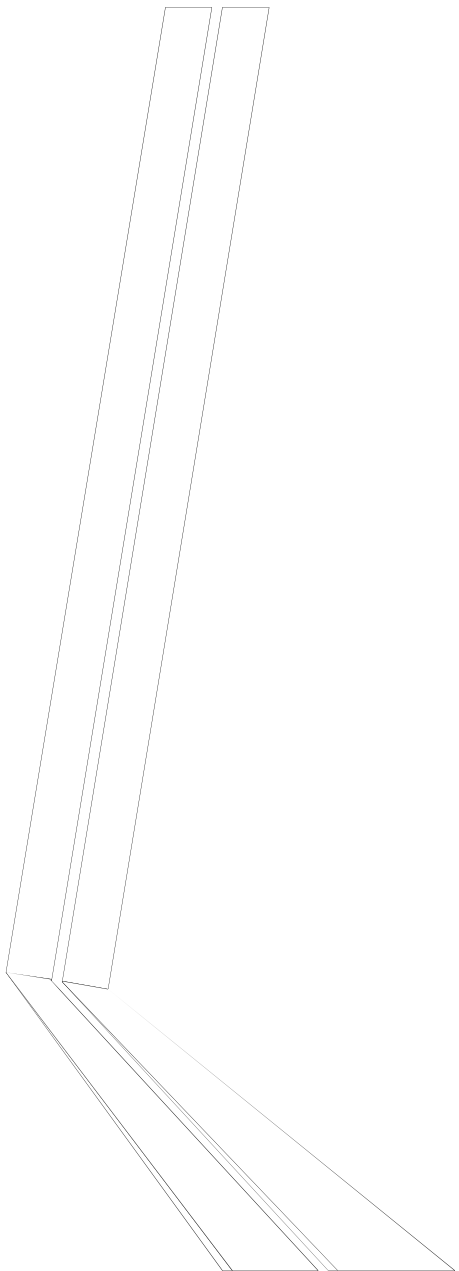
Membranas cerâmicas (cont.)

- Membranas metálicas são obtidas por sinterização;
- Membranas cerâmicas resultam da combinação de um metal com um não-metal, resultando na formação de óxidos, nitretos ou carbetos;
 - Os processos de obtenção são a sinterização e sol-gel.

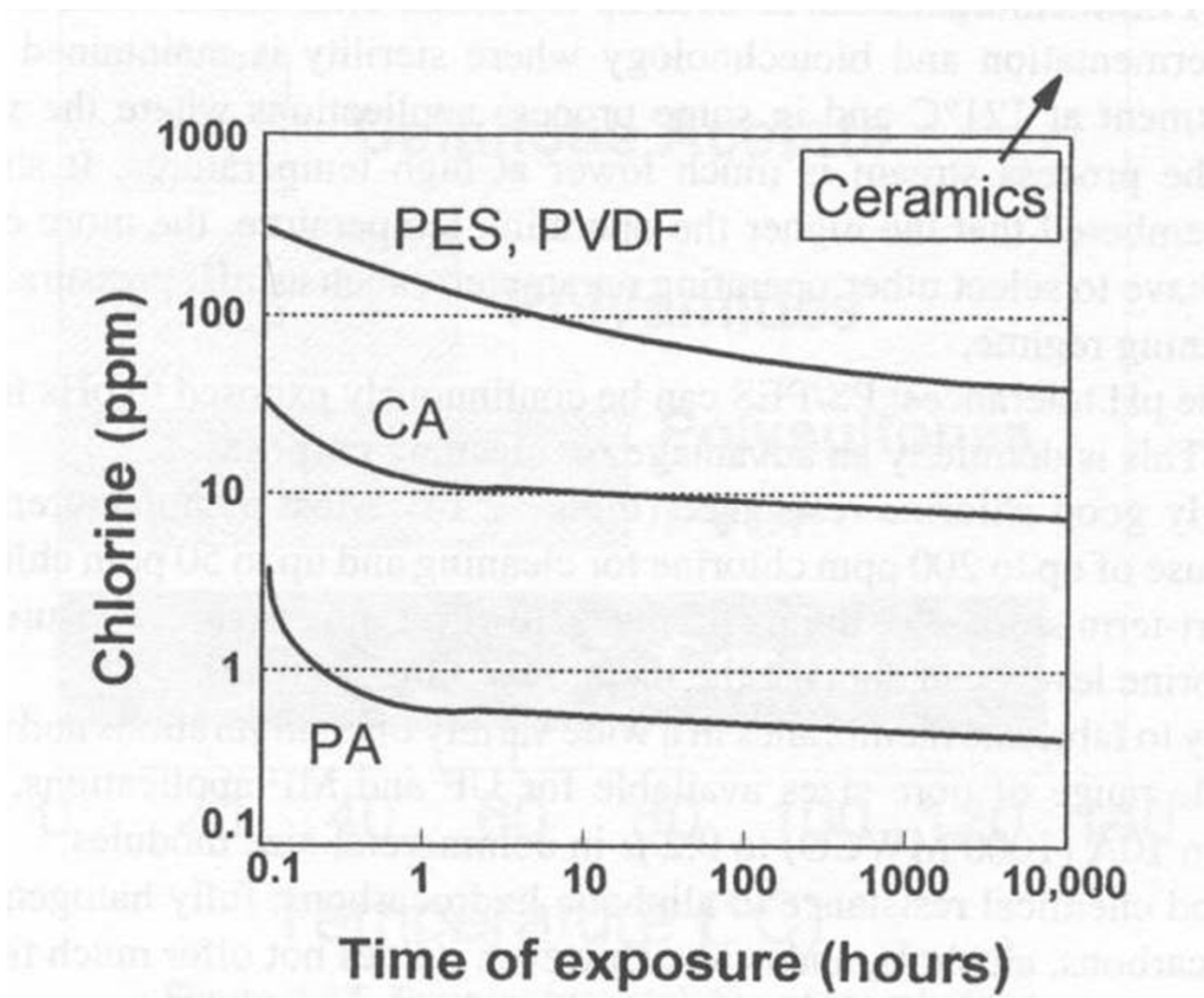
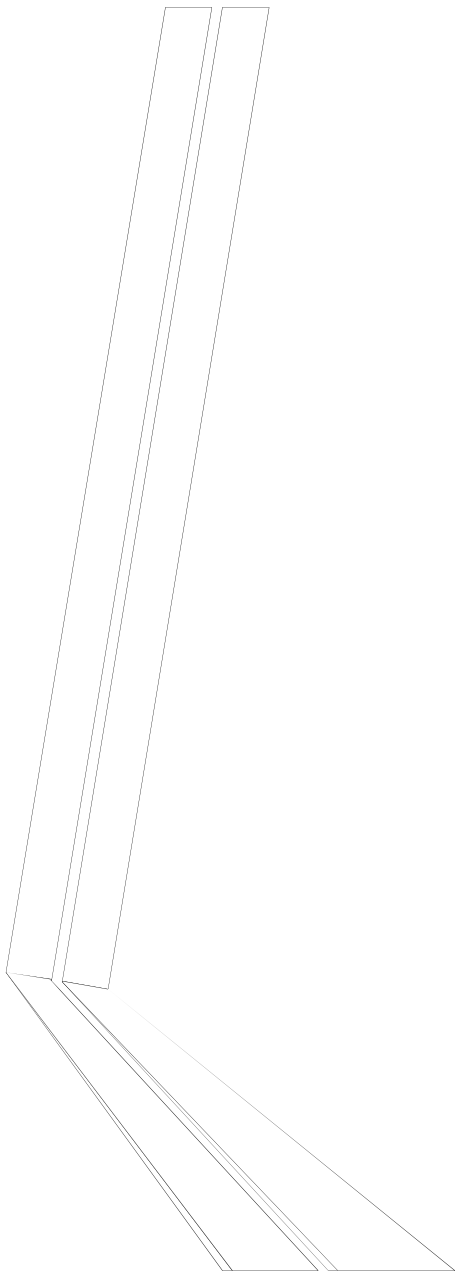


Membranas cerâmicas (cont.)

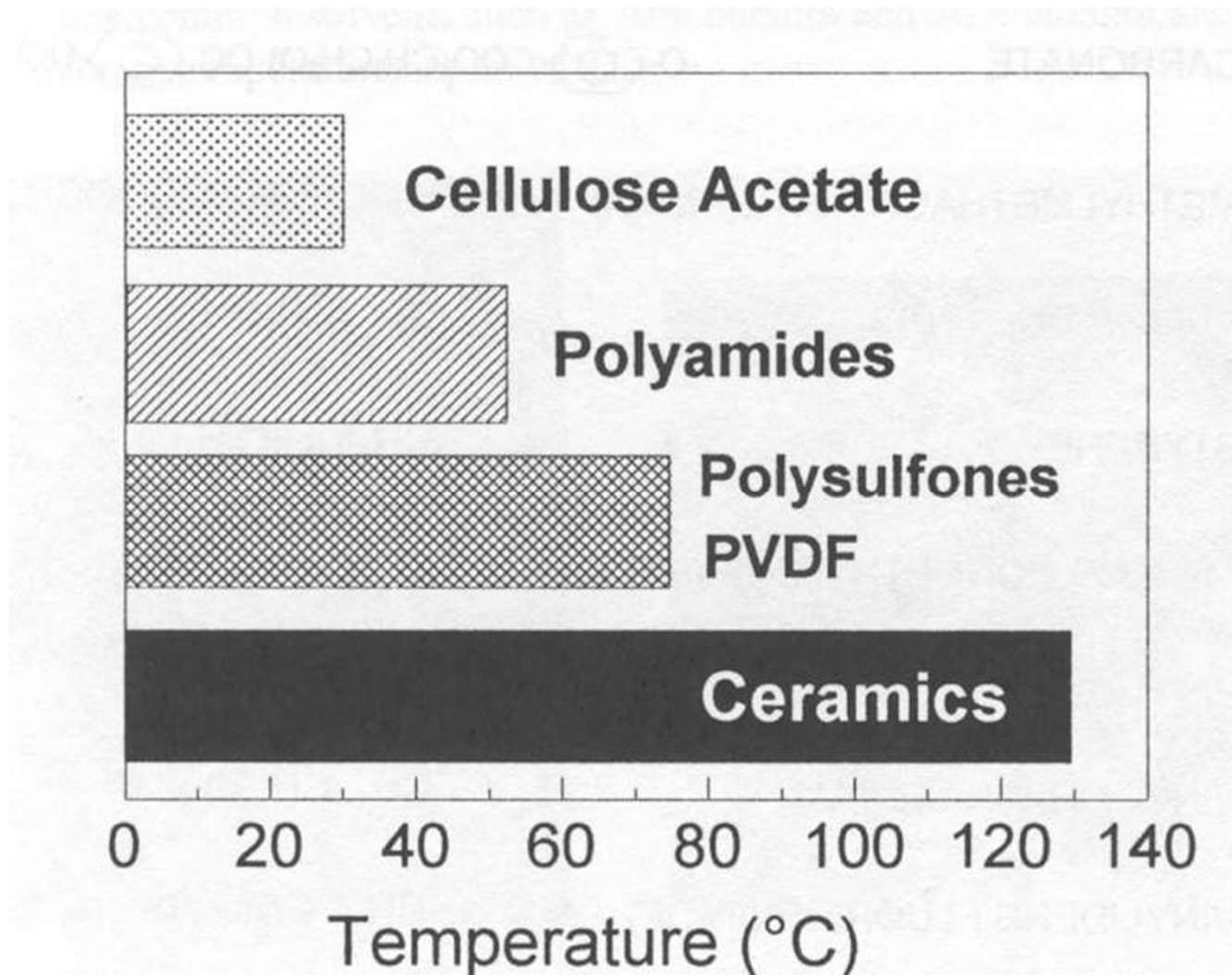
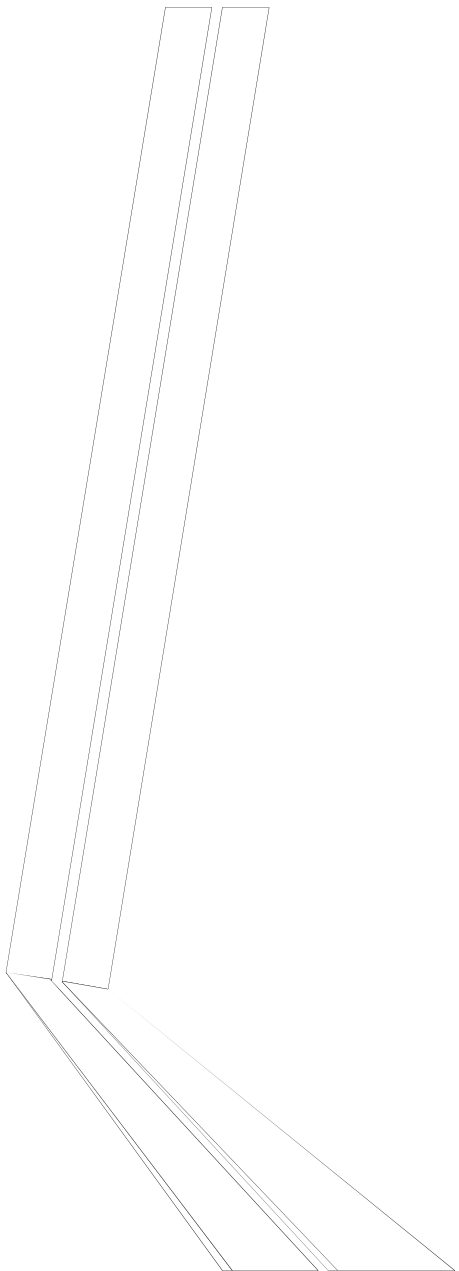
- Membranas vítreas podem ser consideradas como membranas cerâmicas e são obtidas pelo processo de lixiviação de vidros mistos;
- Recentemente as zeólitas têm sido utilizadas para a fabricação de membranas;
 - Membranas obtidas a partir destes materiais têm uma estreita faixa de tamanho de poros;
 - Podem ser utilizadas em processos de separação de gases e pervaporação.



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.)

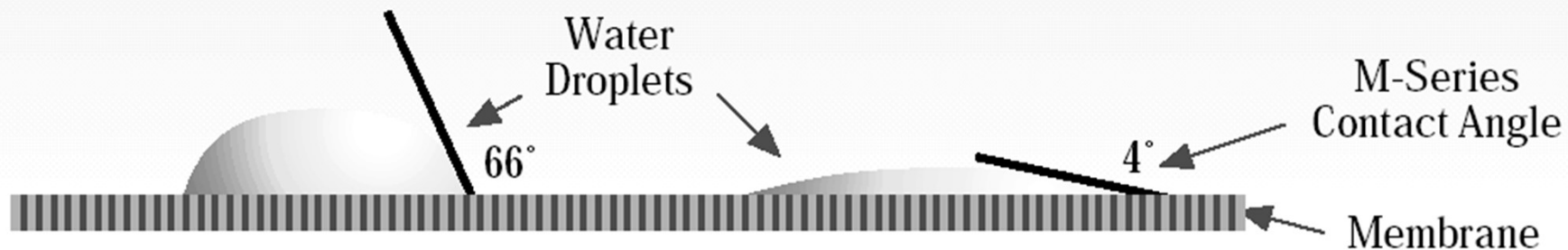
- Muitos polímeros são relativamente hidrofóbicos:
 - Necessidade de alterar suas características;
- Como verificar se a membrana é hidrofílica ou hidrofóbica?
 - Medindo o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície da membrana;



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°

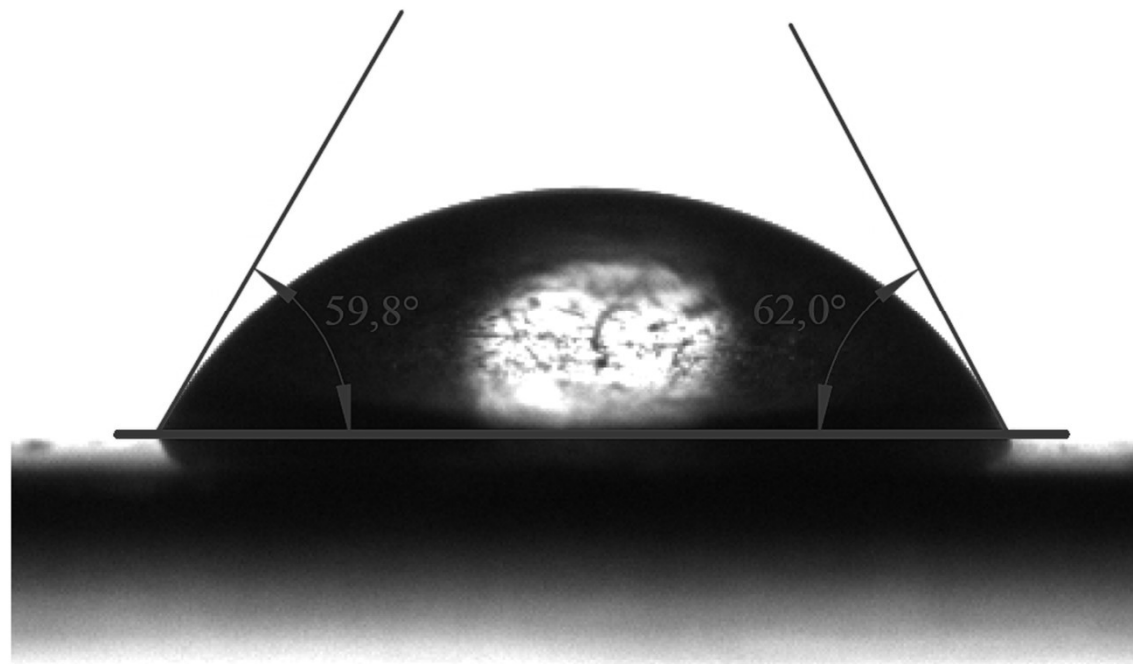
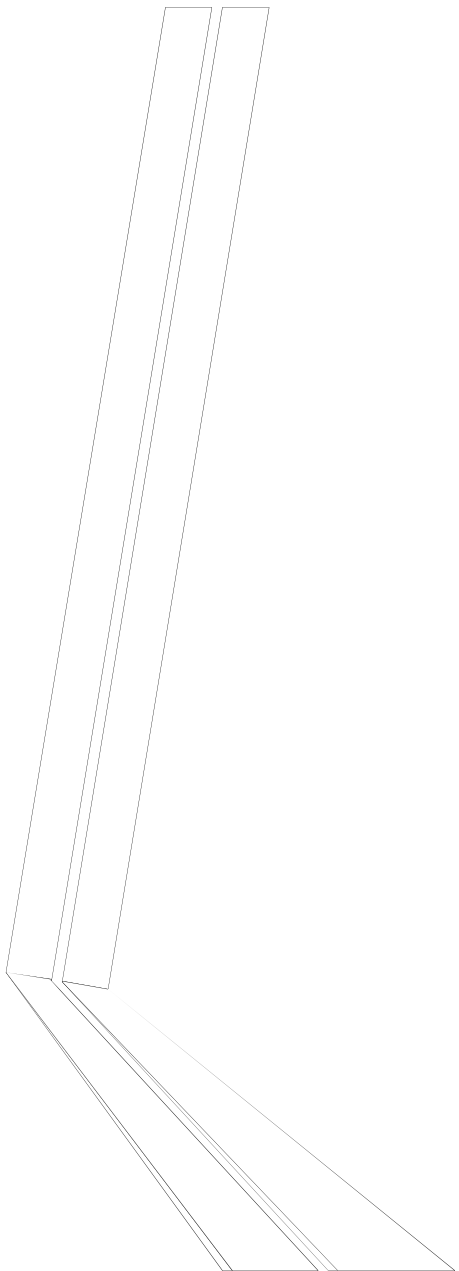
Increasing Hydrophilicity

Oleophilic:

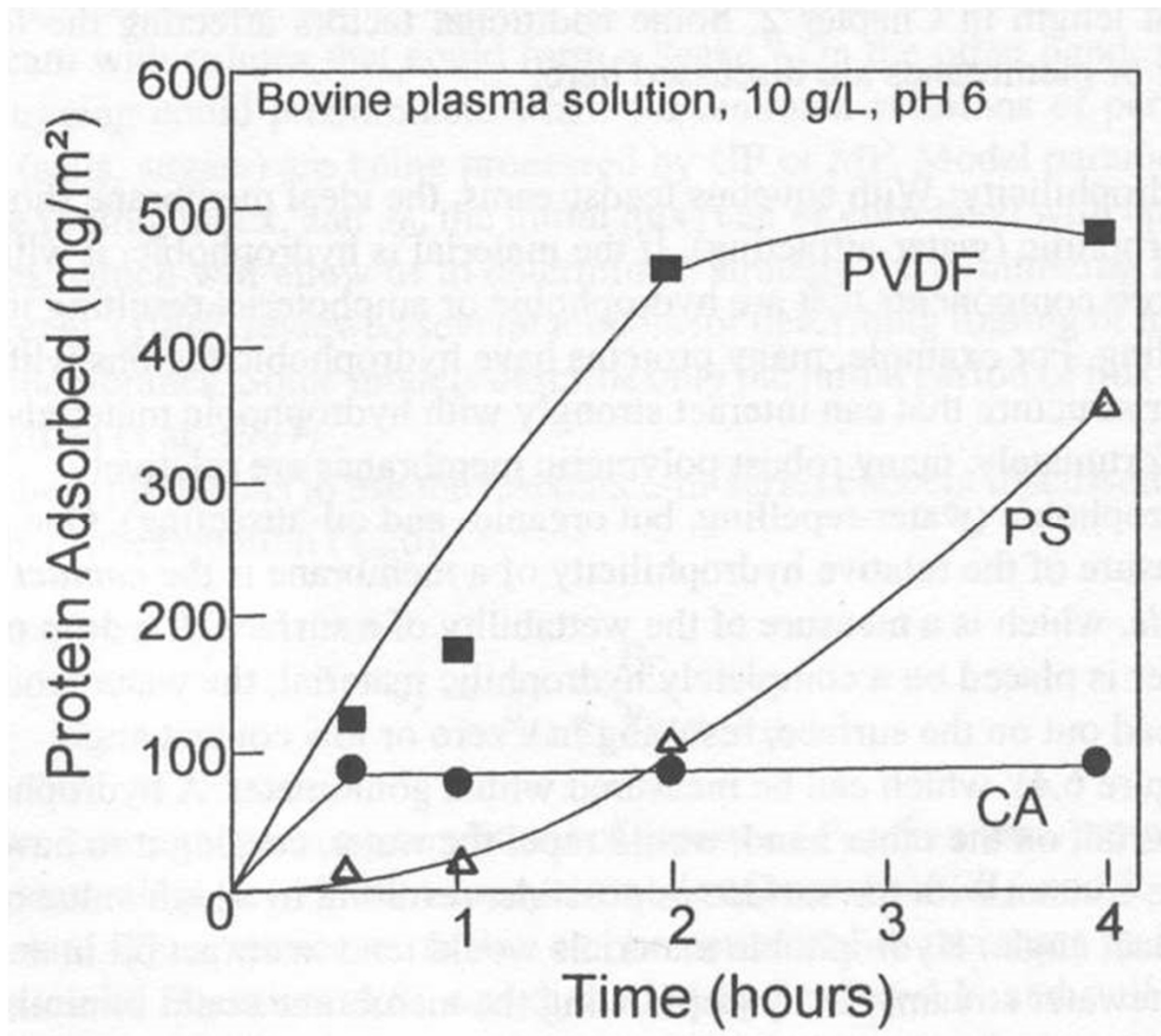
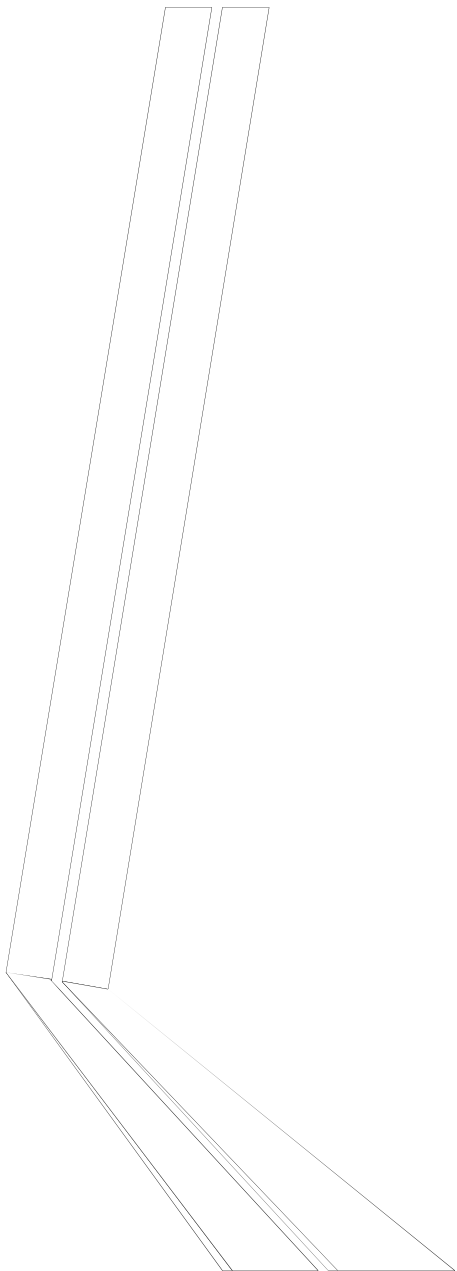
- Repels Water
- Absorbs Oil
- Fouls with Free Oils
- Lower Flux per Foot
- Difficult to Clean

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

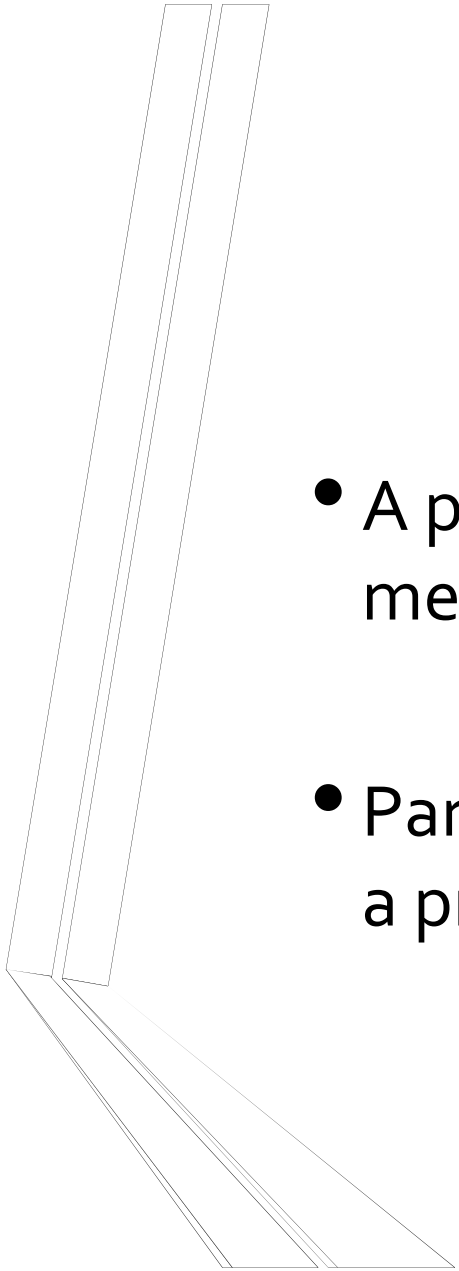
Tipos de membranas

- As membranas comumente utilizadas no tratamento de água e efluentes podem ser:
 - Tubulares;
 - Planas.
- Membranas tubulares, em função do diâmetro, são classificadas em:
 - Fibra oca ($\phi < 0,5$ mm)
 - Capilar ($0,5 < \phi < 5$ mm)
 - Tubular ($\phi > 5$ mm).

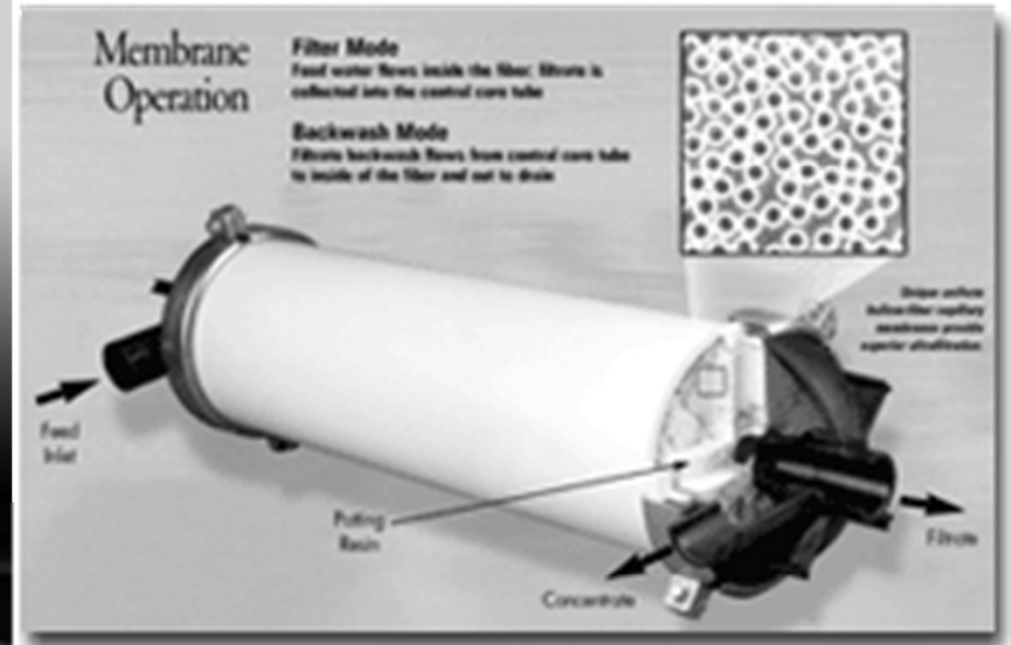
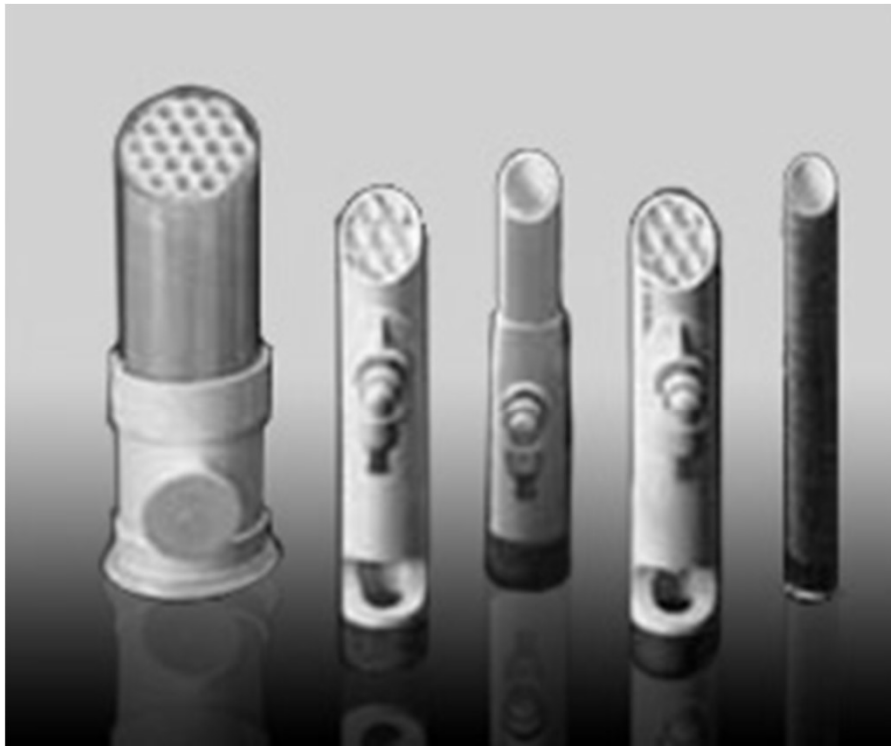


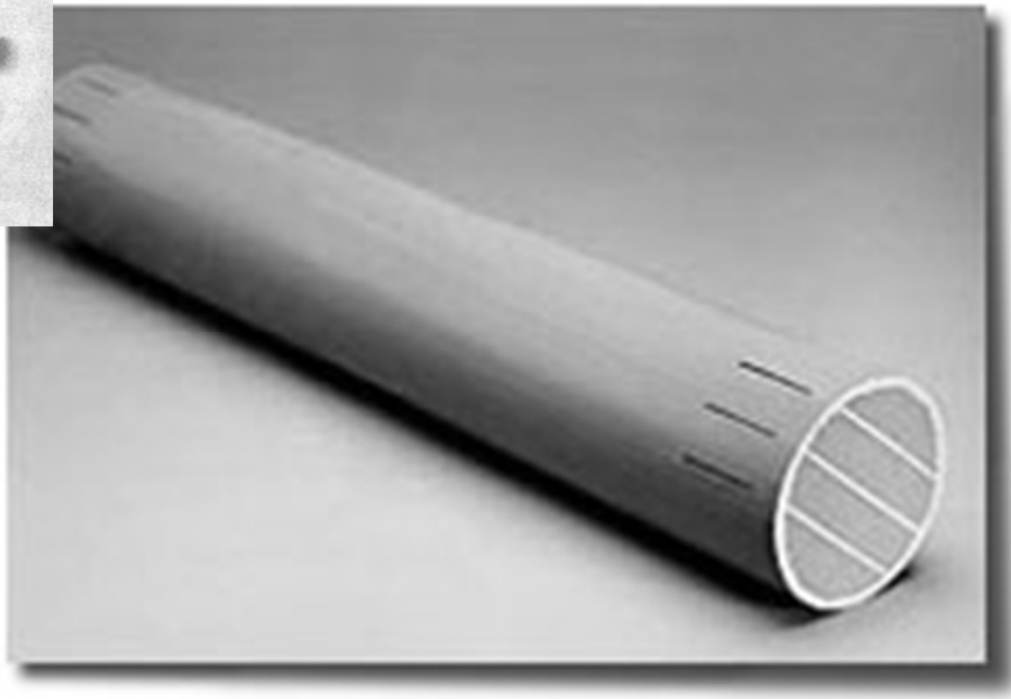
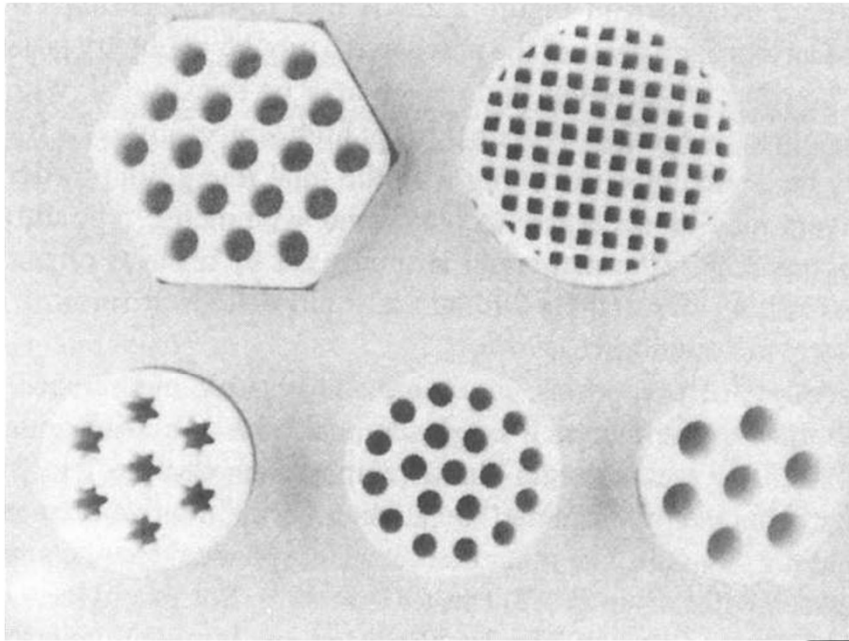
Tipos de membranas (cont.)

- A partir de materiais poliméricos é possível obter membranas em qualquer configuração;
- Para o caso das membranas cerâmicas o mais comum é a produção de membranas tubulares.

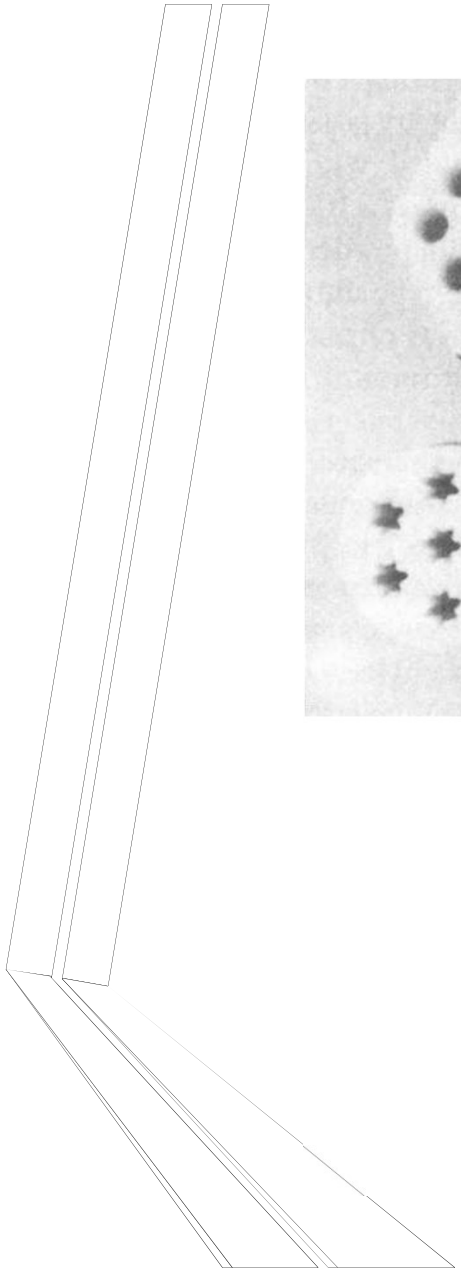


Membranas poliméricas





**Membranas
cerâmicas**



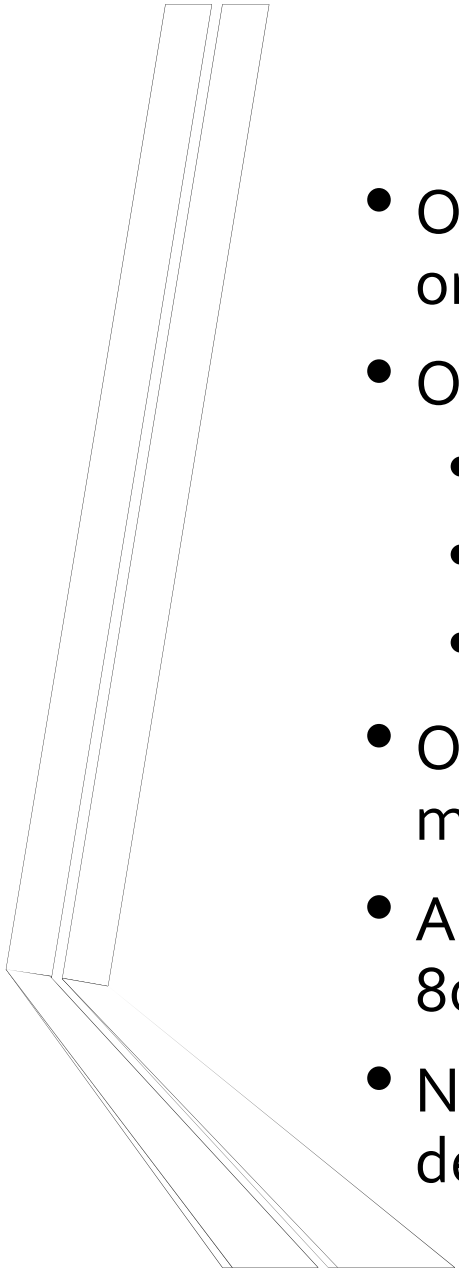


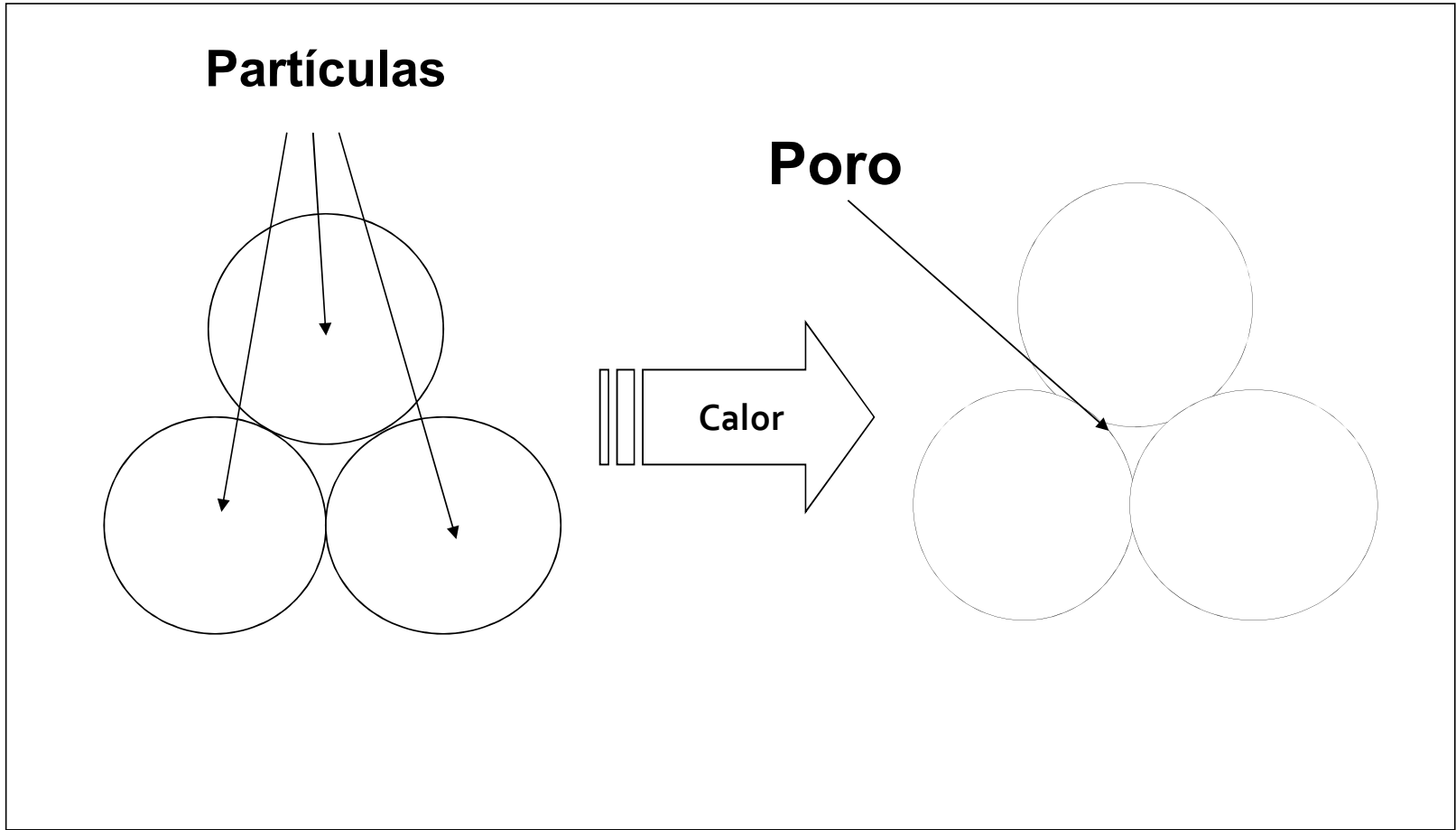
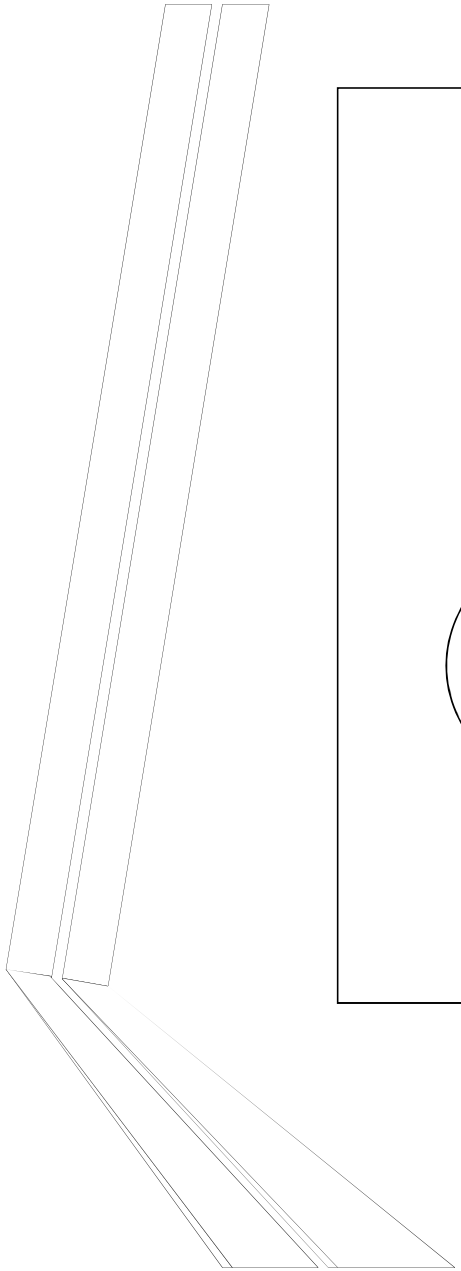
Processos de fabricação

- 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).

Sinterização

- Obtenção de membranas porosas a partir de materiais orgânicos e inorgânicos;
- O método envolve:
 - Preparação do pó do material;
 - Moldagem e compressão;
 - Aquecimento;
- O diâmetro do pó irá determinar o diâmetro dos poros das membranas;
- A temperatura de aquecimento está compreendida entre 60% a 80% da temperatura de fusão do material;
- Na sinterização a superfície de contato entre as partículas desaparece, resultando na formação de poros.

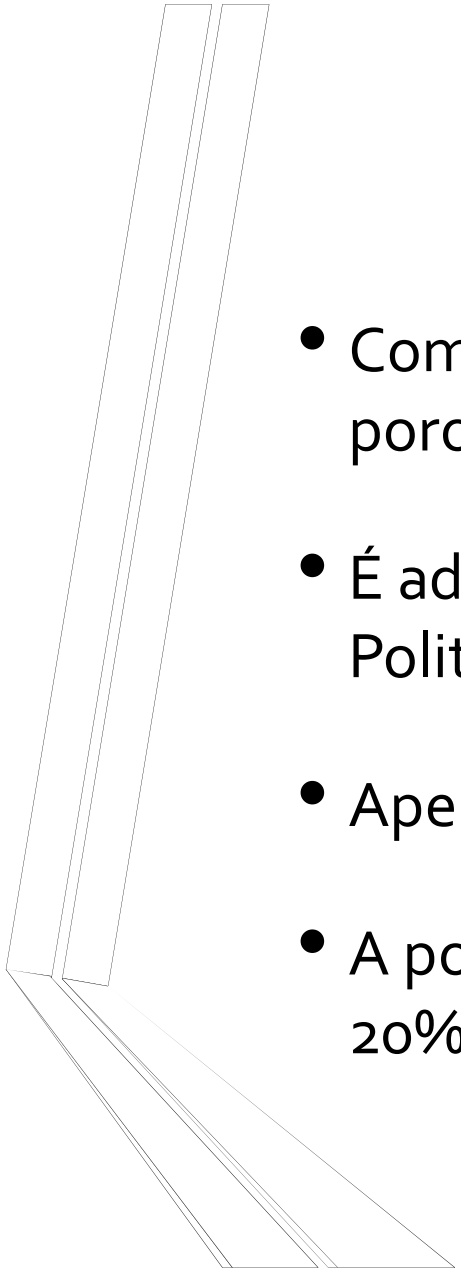




Representação do processo de sinterização

Sinterização (cont.)

- Com este método é possível obter membranas com diâmetro de poro variando de 0,1 a 10 μm ;
- É adequado para a fabricação de membranas de Politetrafluoretileno (Teflon), uma vez que este é insolúvel;
- Apenas membranas de microfiltração são obtidas;
- A porosidade da membrana obtida é baixa, variando de 10% a 20%.



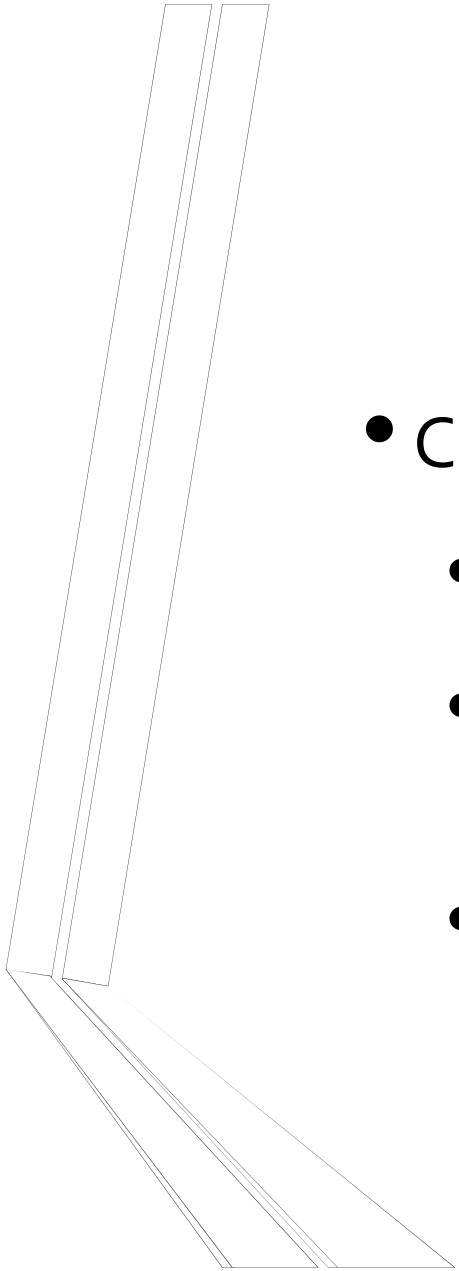


Processo de inversão de fases

- 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;
- O método mais simples para isto é o de precipitação por evaporação de solvente.

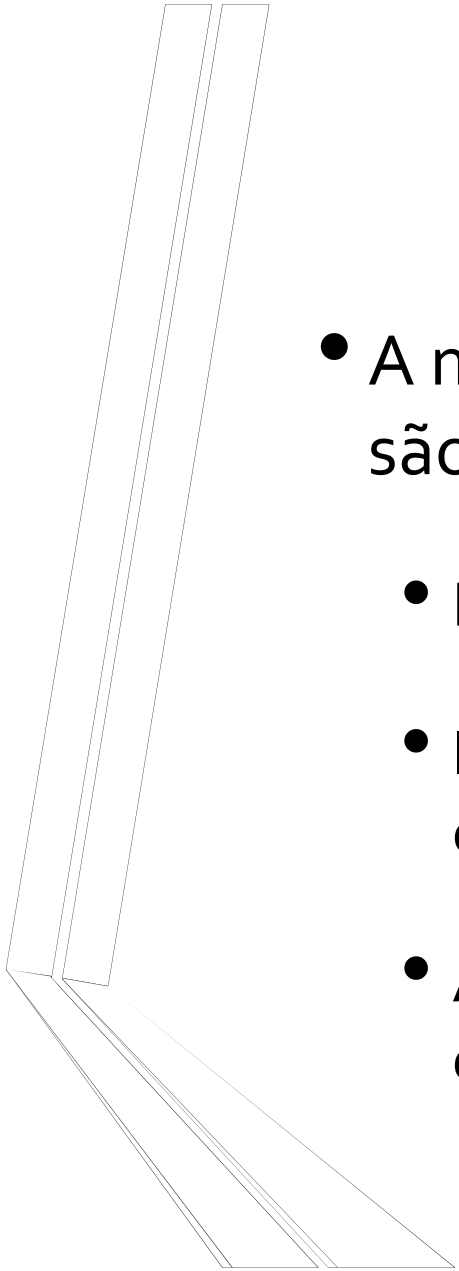
Precipitação por evaporação

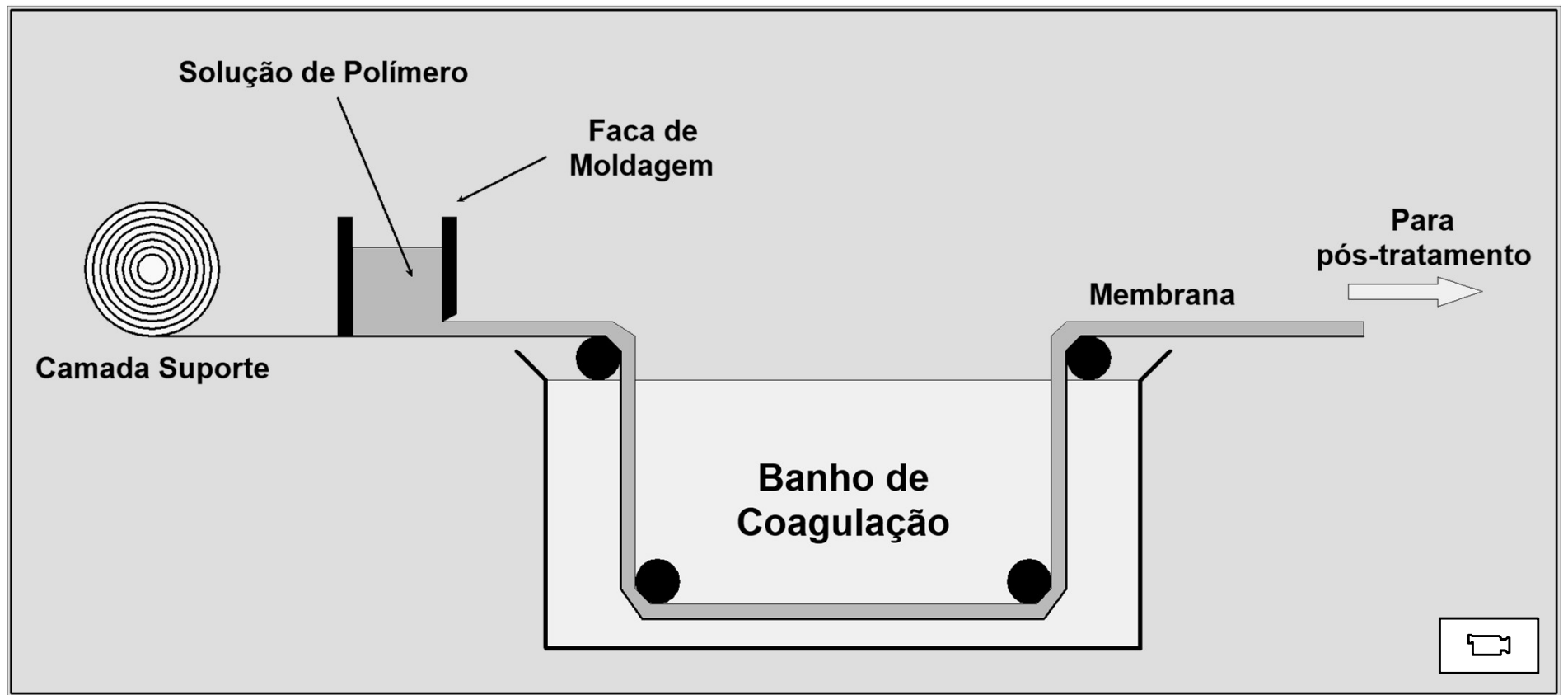
- Consiste das seguintes etapas:
 - Dissolução do polímero em um solvente adequado;
 - Moldagem da solução obtida em um suporte poroso ou não;
 - Evaporação controlada do solvente, que ao evaporar lentamente, forma os poros na membrana.



Precipitação por imersão

- A maioria das membranas disponíveis comercialmente são preparadas por este processo;
 - Moldagem de uma solução polimérica sobre um suporte;
 - Imersão do conjunto suporte membrana em um banho de coagulação, que contém um fluido não solvente;
 - A estrutura final da membrana é resultado da combinação entre transferência de massa e evaporação.





Precipitação por imersão

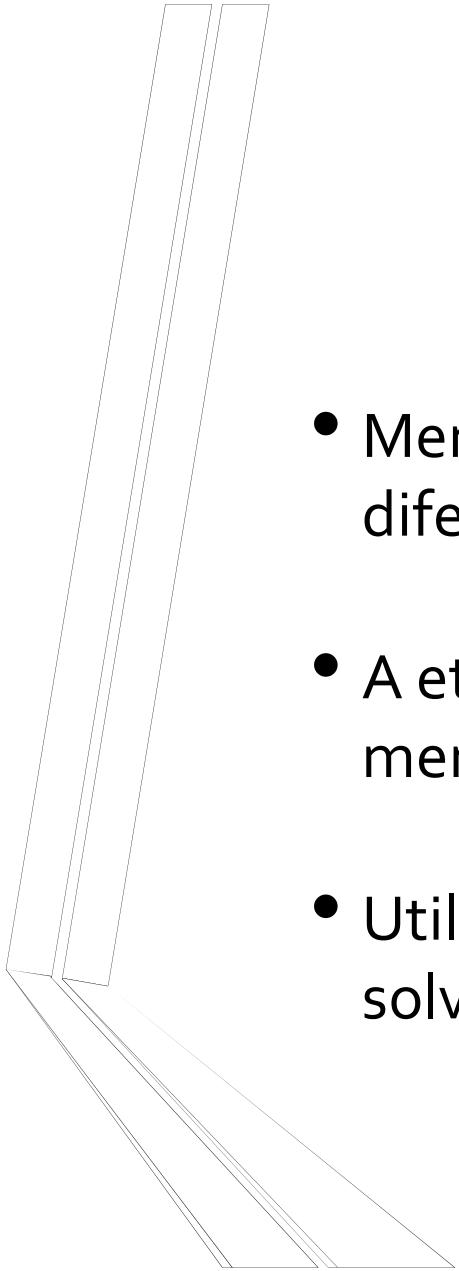


Precipitação por imersão (cont.)

- Após a precipitação a membrana obtida pode ser submetida a um processo adicional de tratamento;
- A água é geralmente utilizada como o fluido não-solvente;
- Os parâmetros que afetam o processo são:
 - Concentração do polímero;
 - Tempo de evaporação;
 - Umidade;
 - Temperatura;
 - Composição da solução de moldagem.

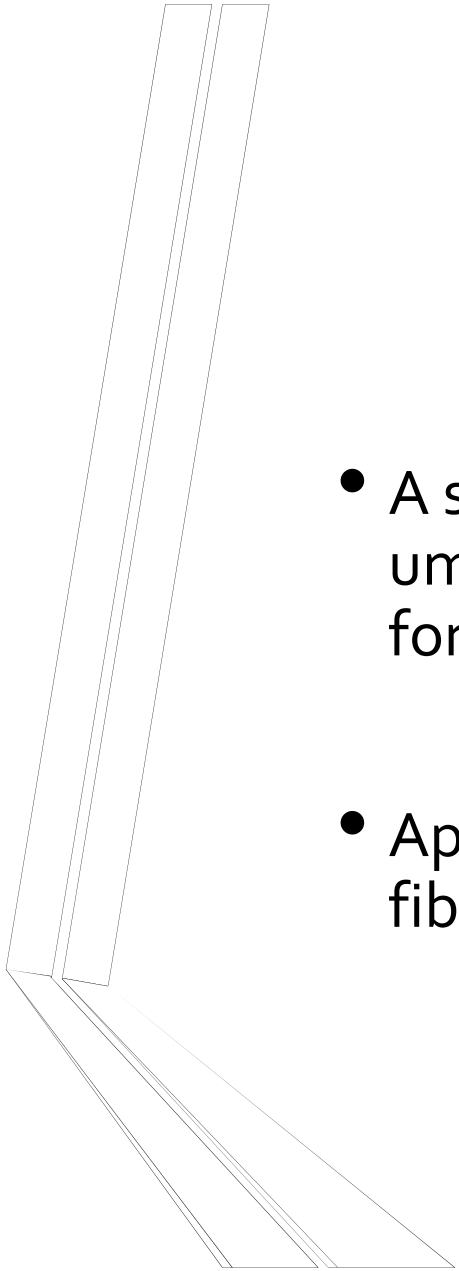
Precipitação por imersão (cont.)

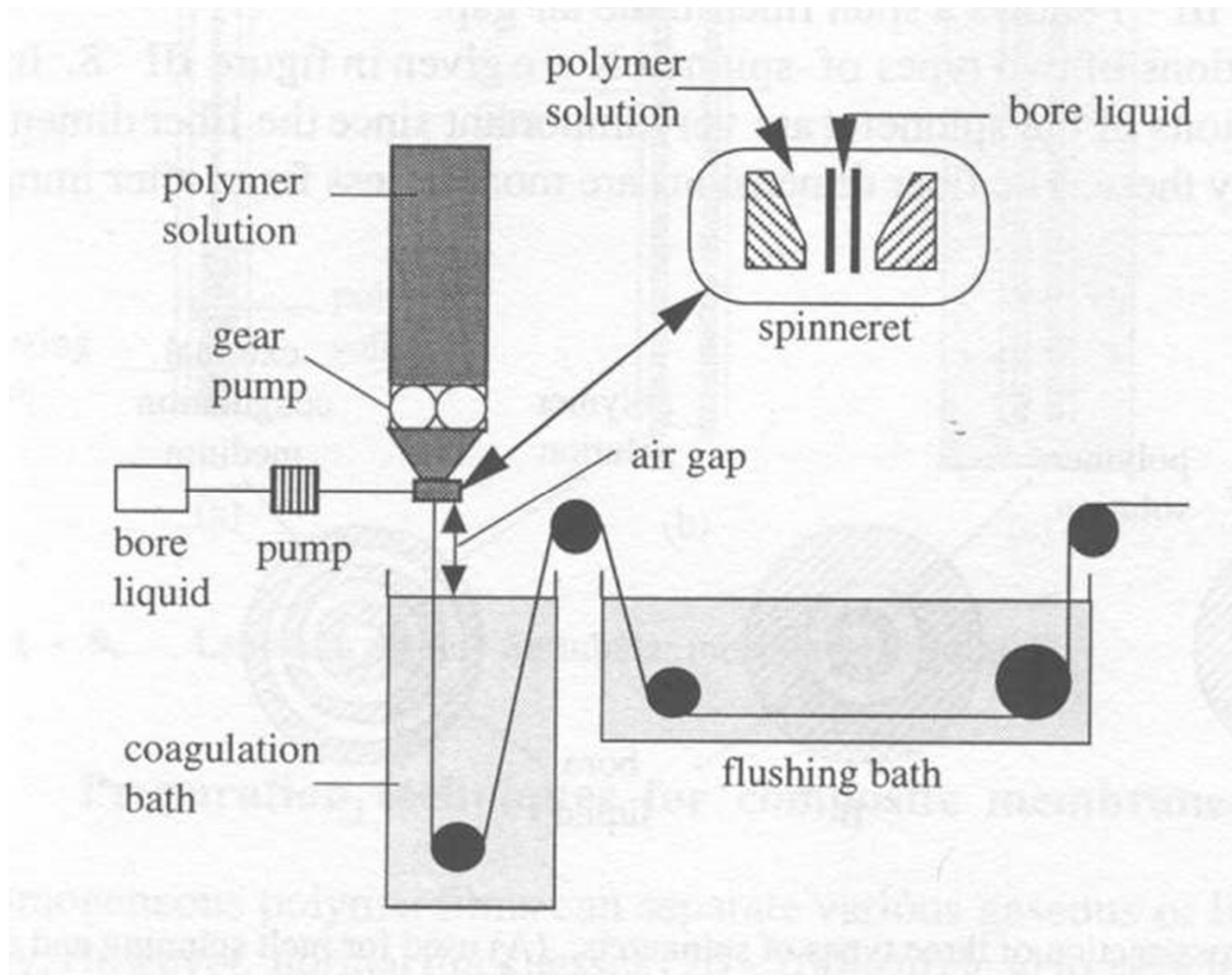
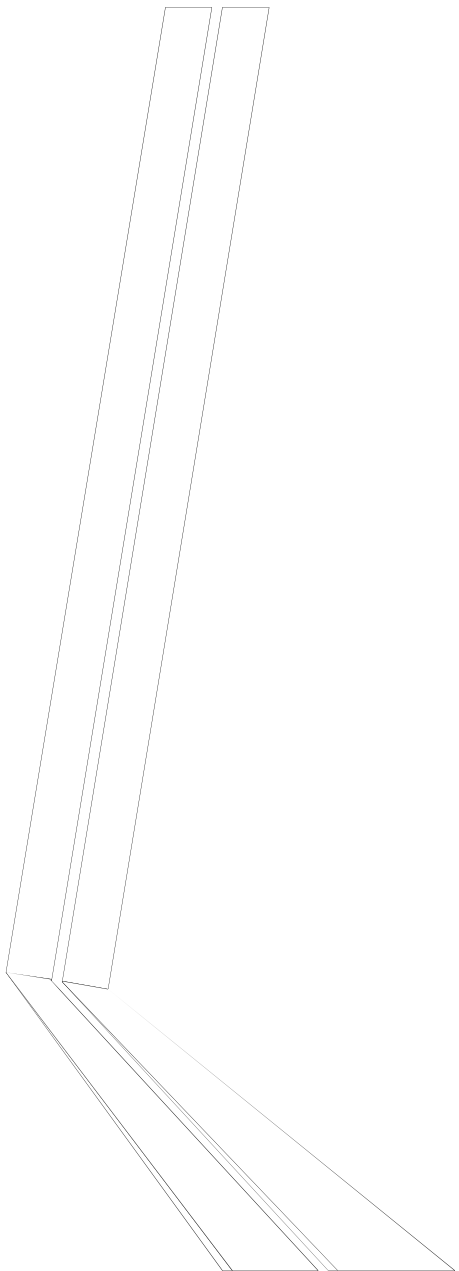
- Membranas capilares ou de fibra oca são obtidas de uma maneira diferente;
- A etapa de separação de fases ocorre tanto na área interna da membrana, como na externa;
- Utiliza-se uma solução polimérica viscosa, contendo o polímero, solvente e os aditivos;



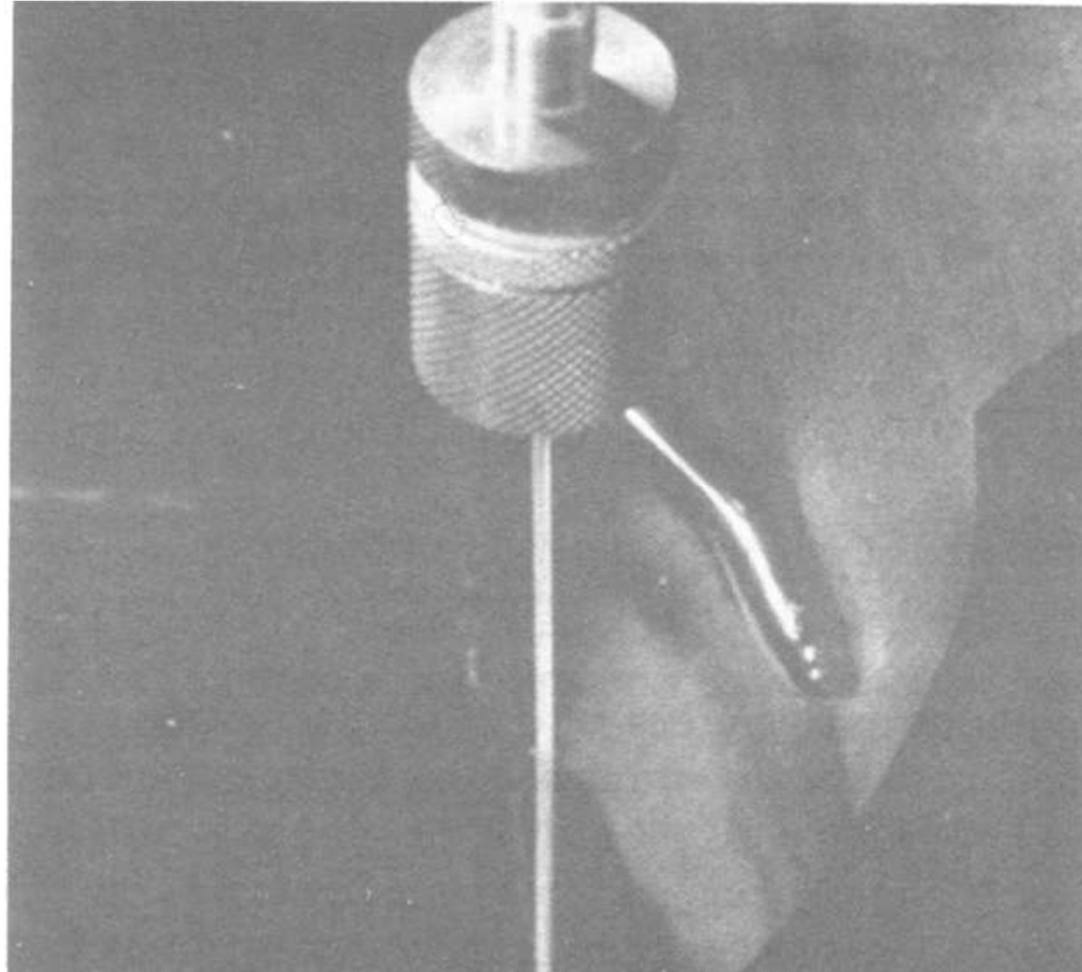
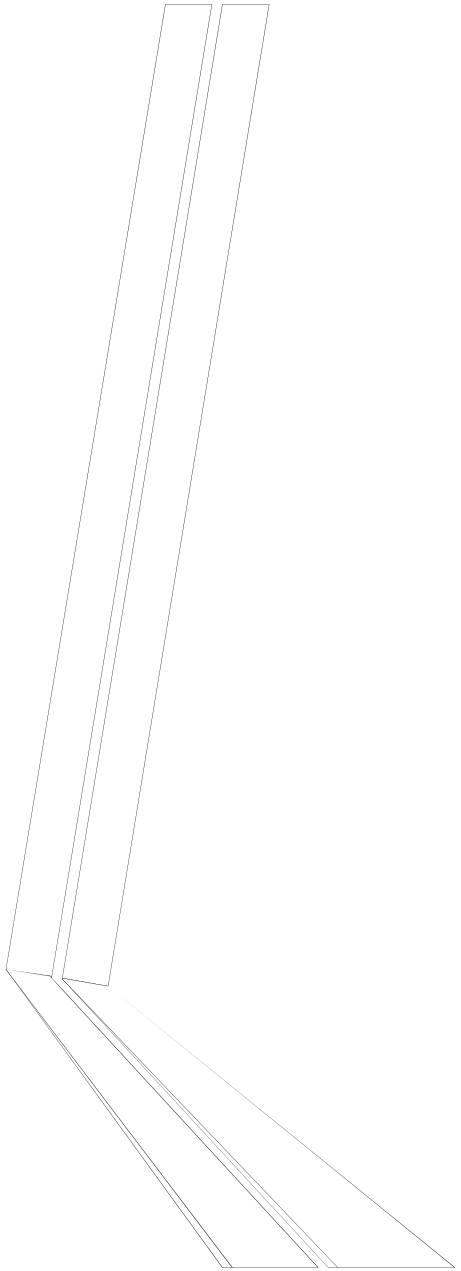
Precipitação por imersão (cont.)

- A solução é bombeada em um tipo de extrusora, que pode ter um dispositivo interno para injeção do fluido não solvente, para formar o vazio interno.
- Após um pequeno intervalo de tempo em contato com o ar a fibra obtida é imersa no banho de coagulação;





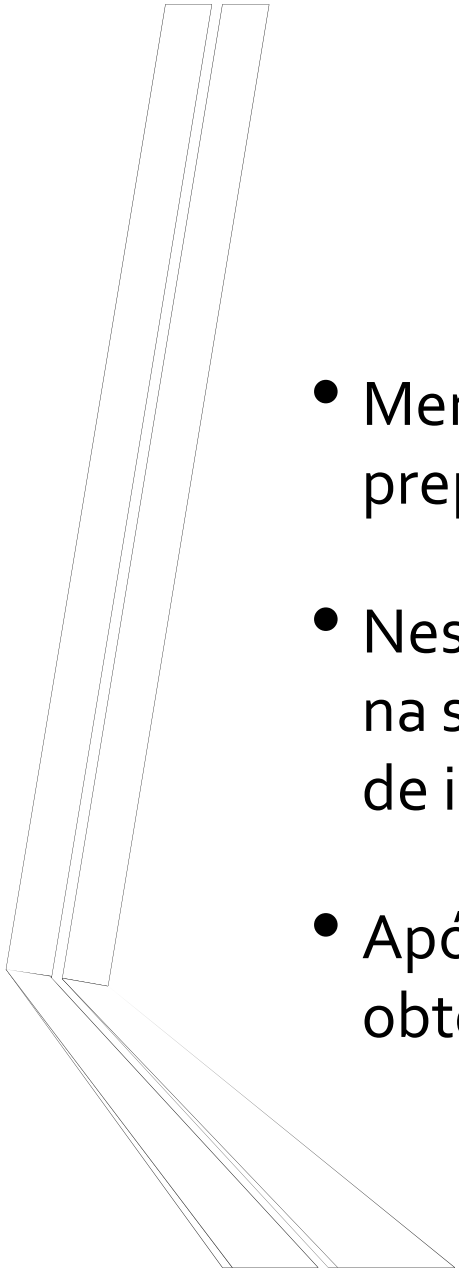
Produção de membranas capilares e fibra oca

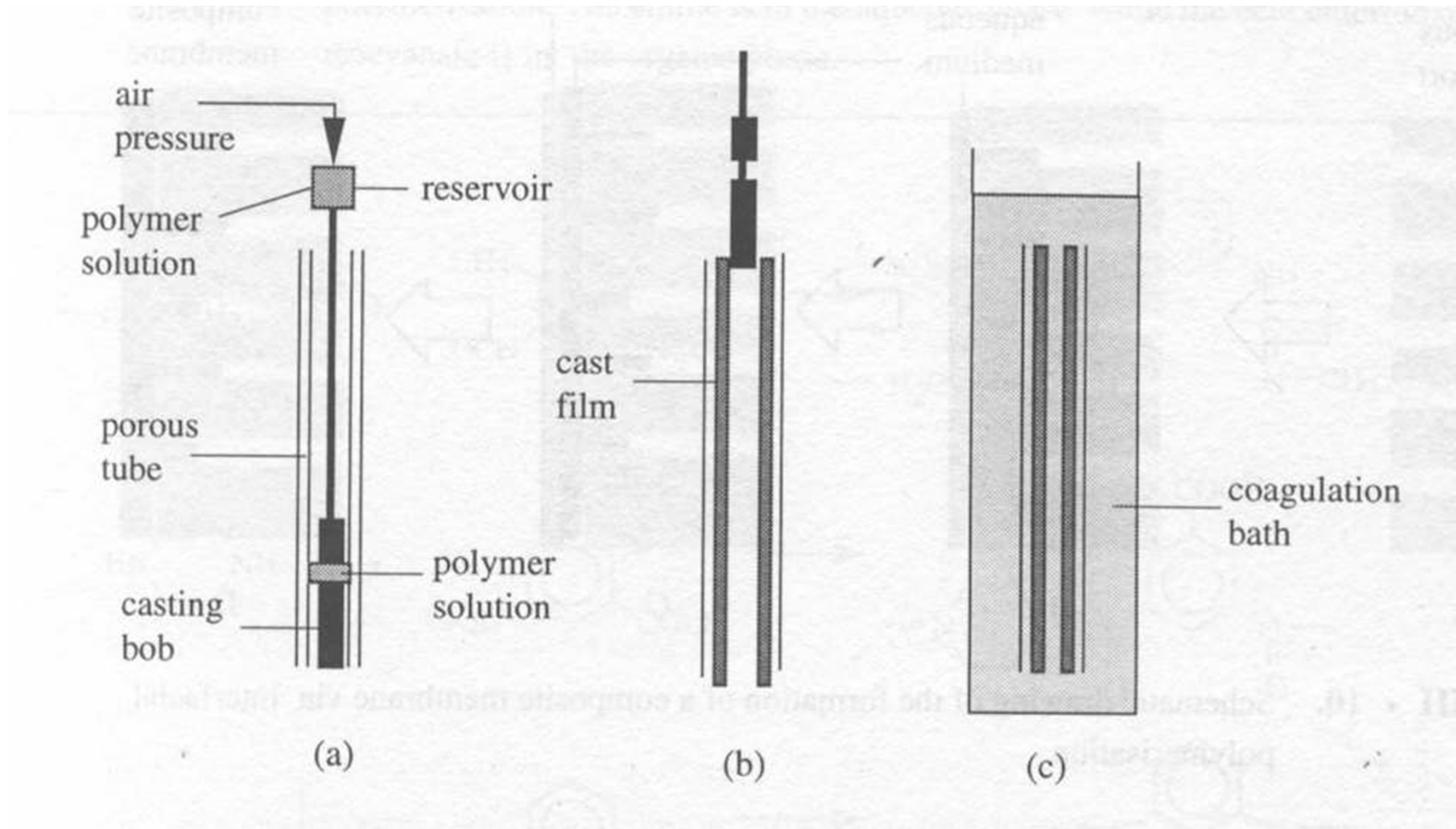


Fibra na saída da extrusora

Precipitação por imersão (cont.)

- Membranas tubulares, por não serem autoportantes devem ser preparadas ou moldadas sobre um suporte;
- Neste processo a mistura do polímero e solvente é depositada na superfície interna de um tubo poroso por meio de um sistema de injeção;
- Após a moldagem o tubo é imerso no banho de coagulação, obtendo-se a membrana tubular.

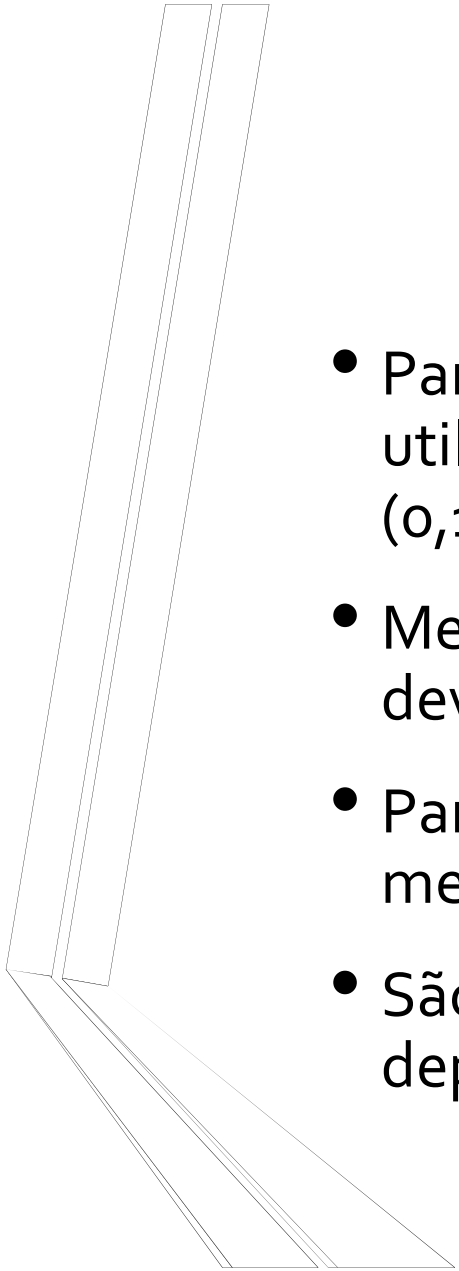




Preparação de membranas tubulares

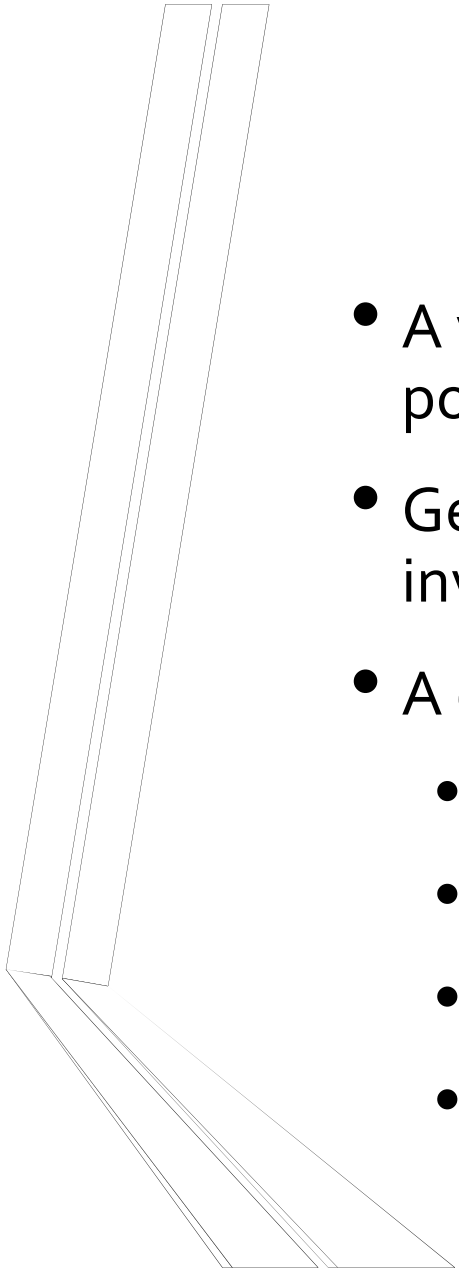
Membranas compostas

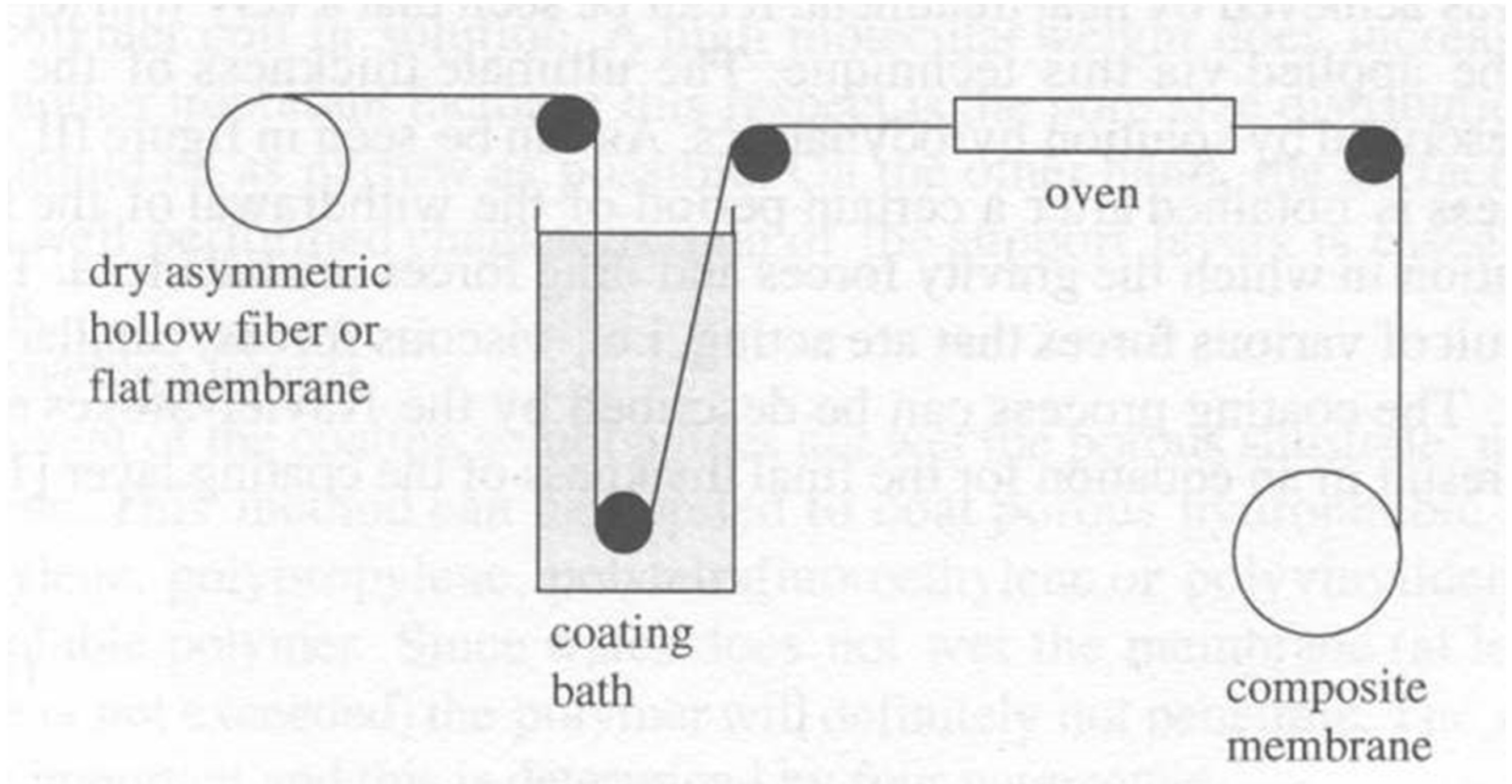
- Para a obtenção de membranas mais restritivas é necessário utilizar membranas densas com pequena espessura (0,1 a 1,0 μm);
- Membranas com esta espessura são difíceis de manipular, devido a baixa resistência;
- Para contornar este problema foram desenvolvidas as membranas compostas;
- São constituídas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



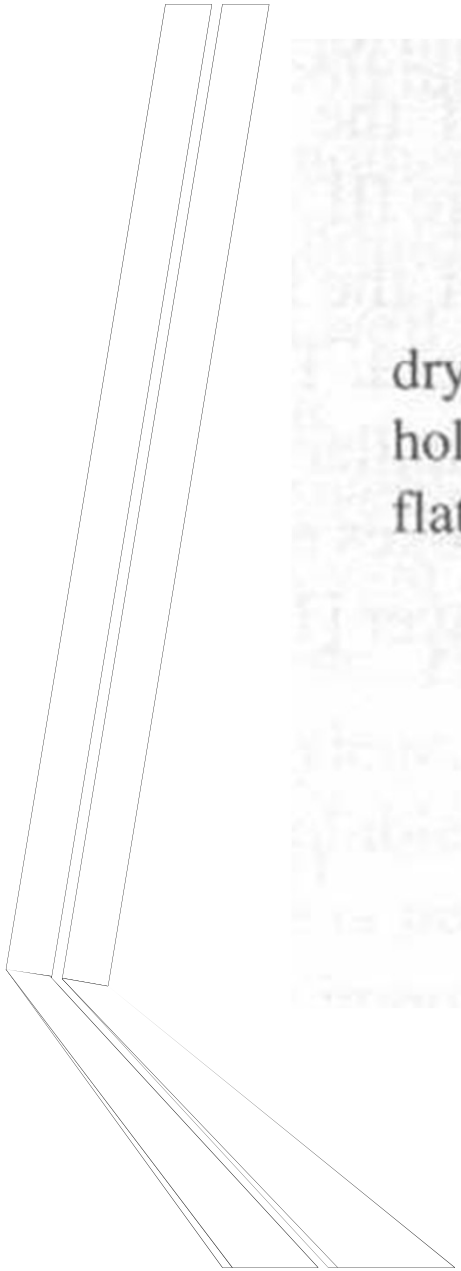
Membranas compostas (cont.)

- 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.



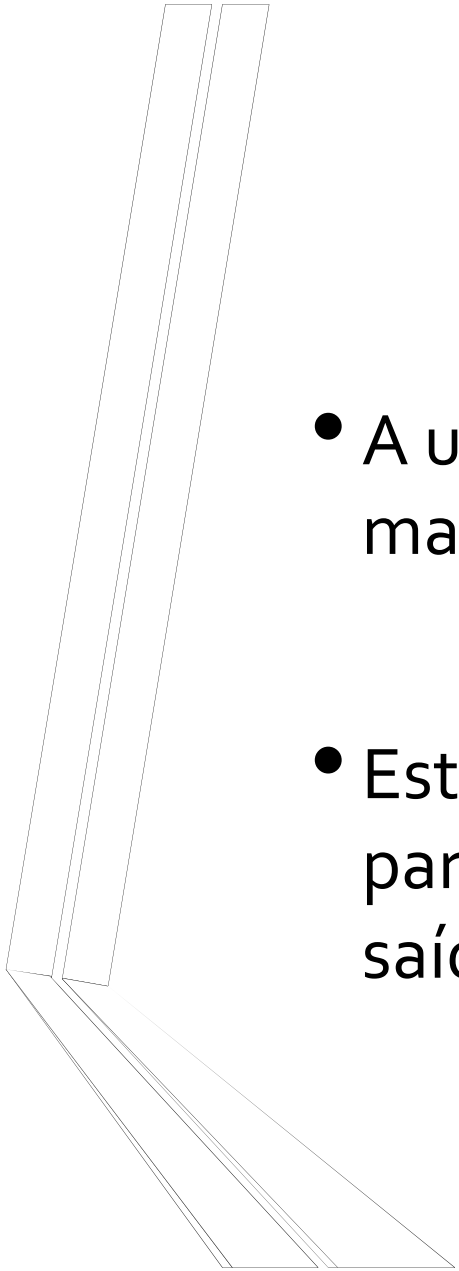


Obtenção de membrana composta por revestimento Profundo



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.



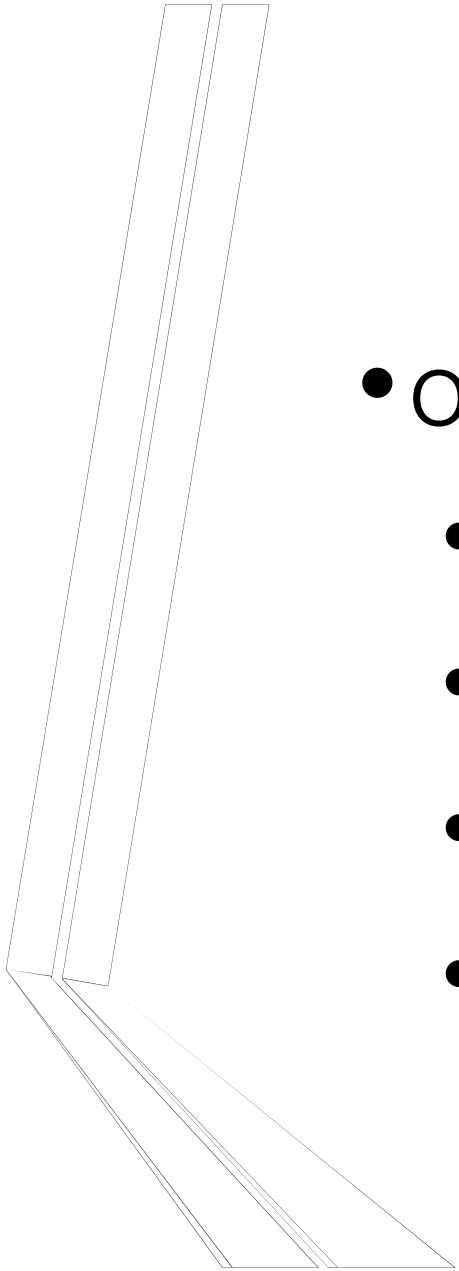


Tipos de módulos utilizados (cont.)

- 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.





A



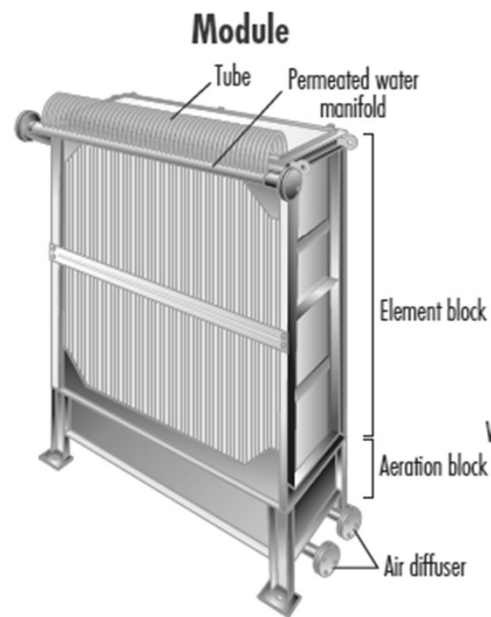
B



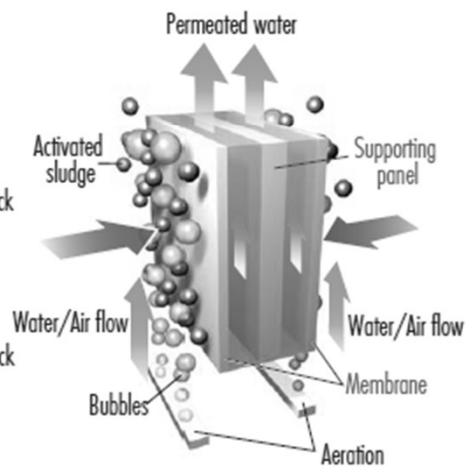
C

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

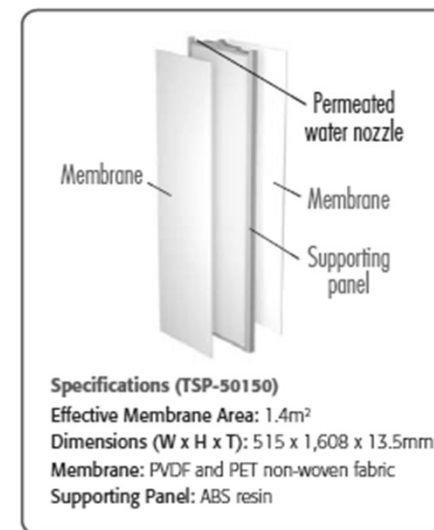
Módulo de placas planas



Conceptual drawing of filtration



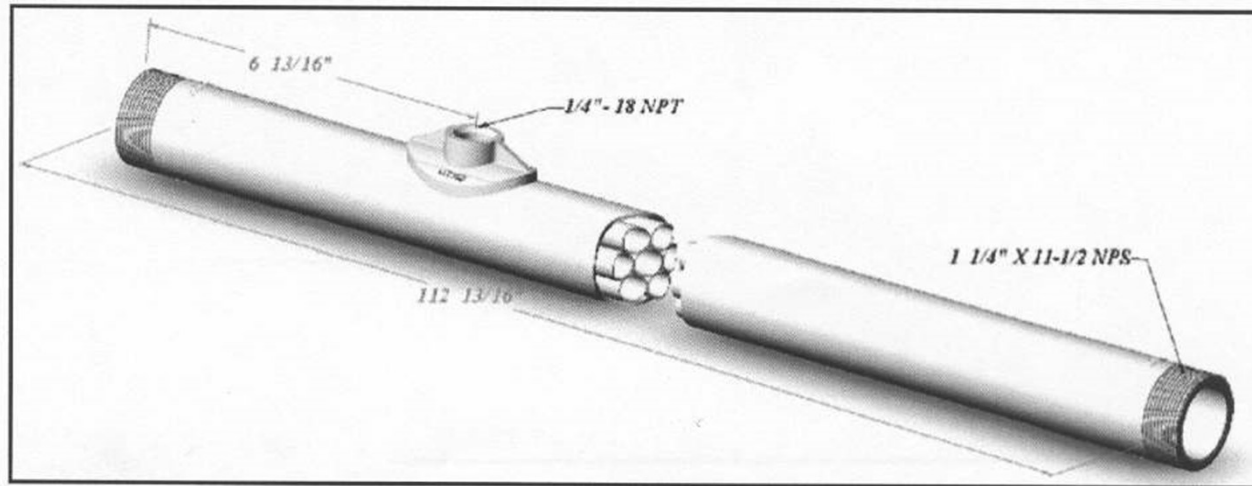
Element



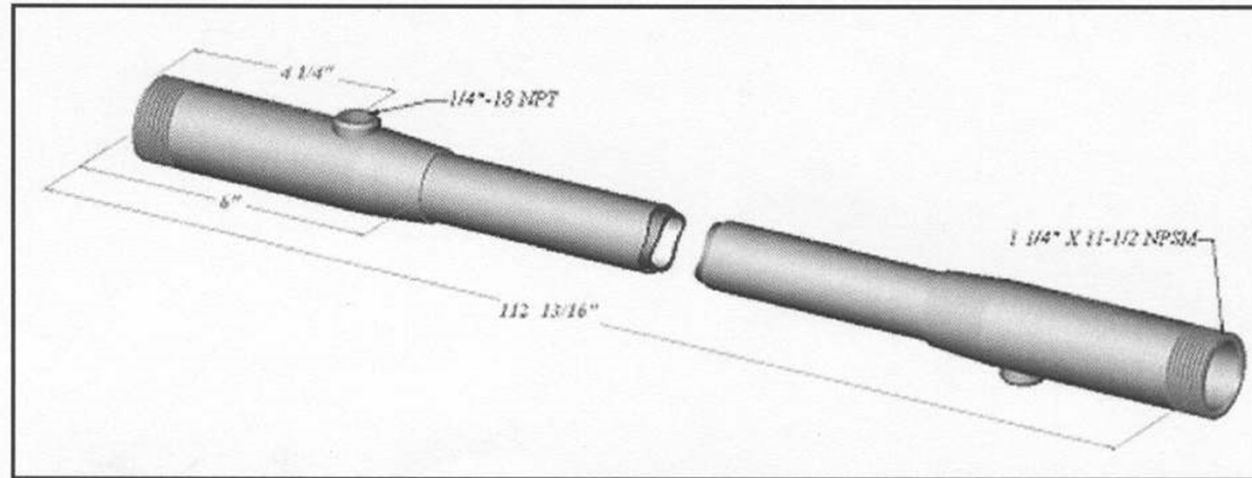


Módulos de placas planas

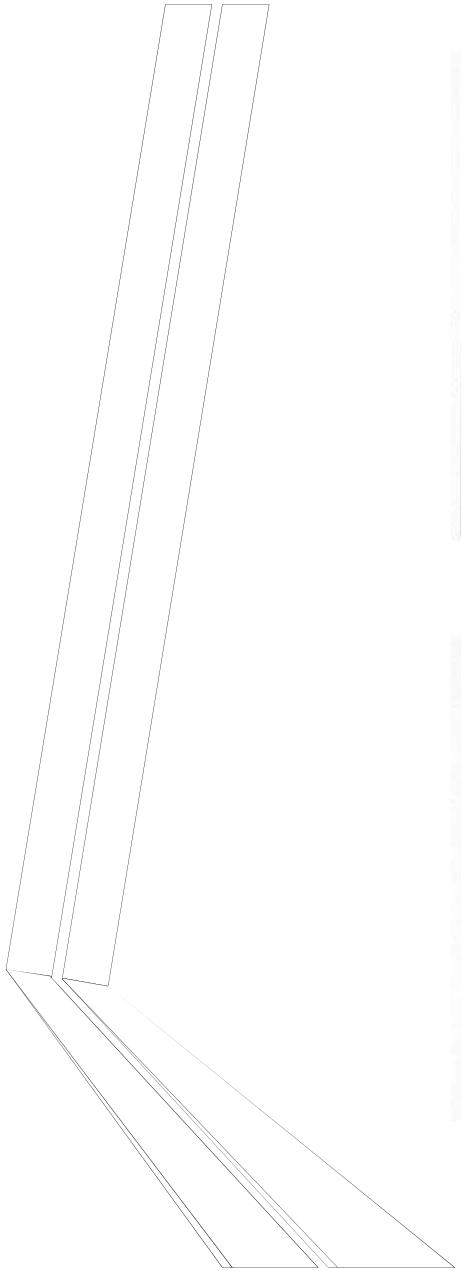
- Foi uma das primeiras configurações a ser utilizada nos sistemas de separação;
- A densidade de empacotamento é baixa variando de 100 a 400 m²/m³.
- O volume de fluído mantido no sistema varia de 1,0 a 1,5 L/m² de membrana;
- Atualmente encontram aplicação limitada.



Módulo multitubular da Koch

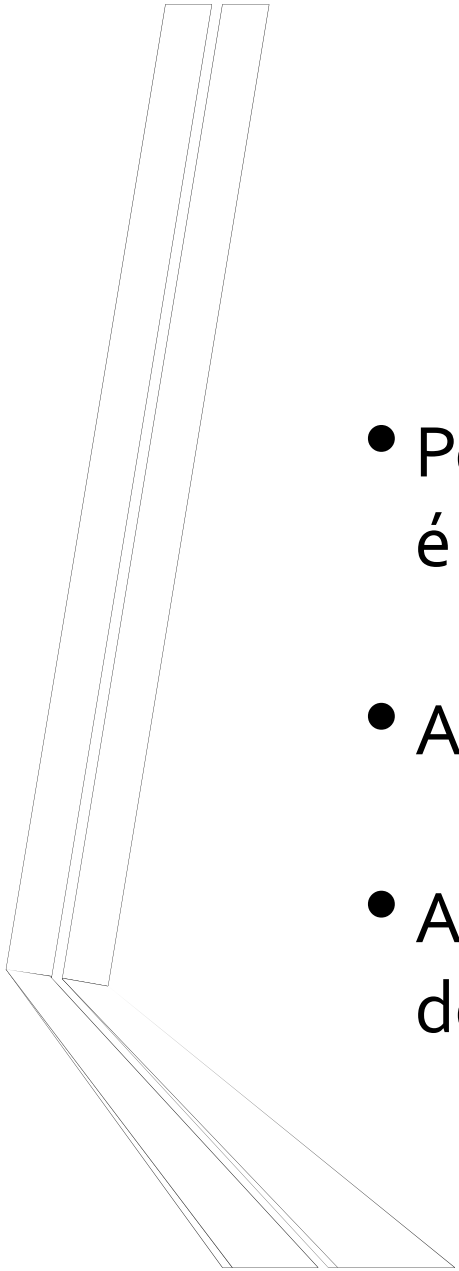


Módulo tubular da Koch



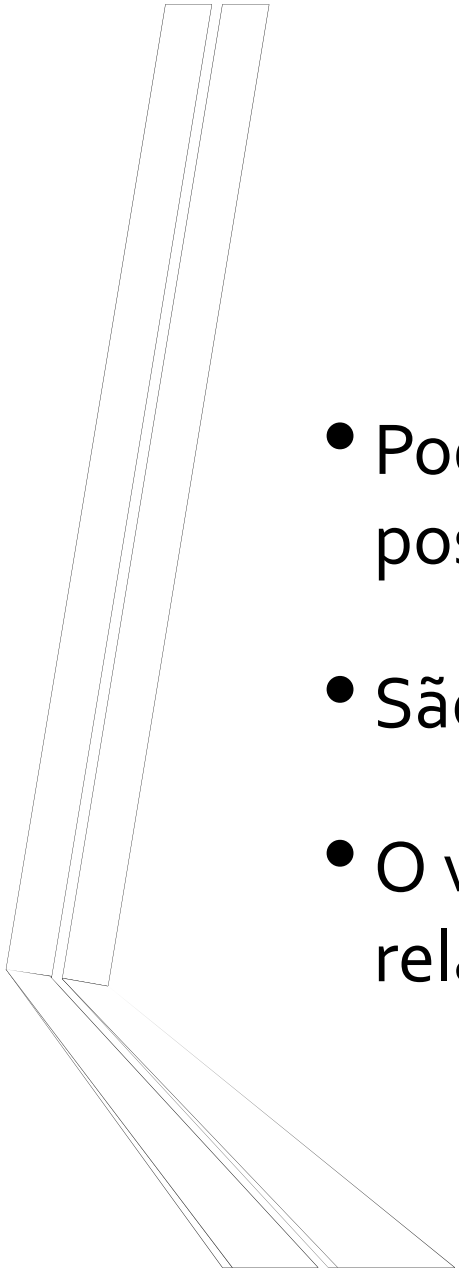
Módulos tubulares

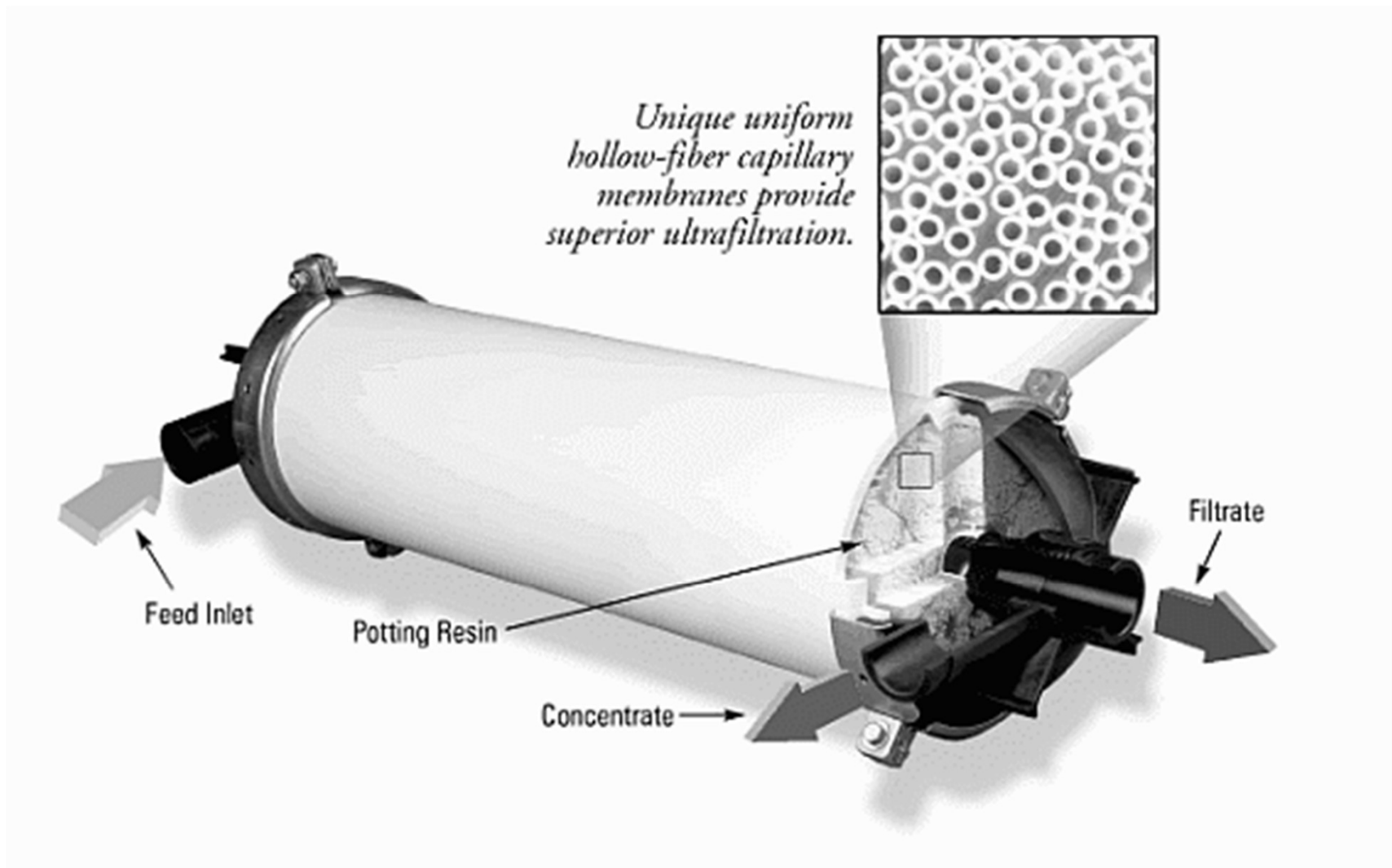
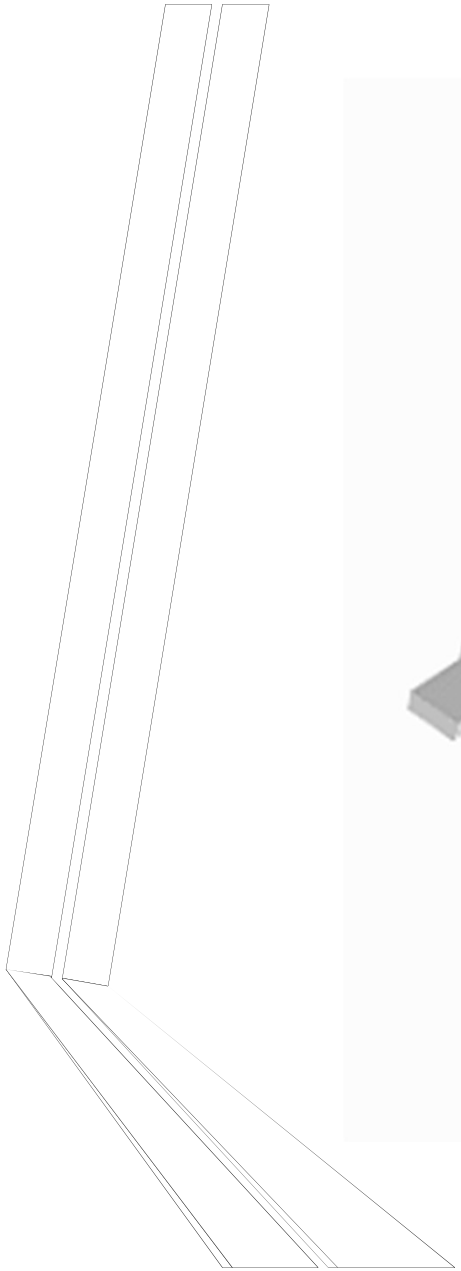
- Por apresentarem diâmetro relativamente grande não é necessário utilizar pré-filtros muito restritivos;
- A densidade de empacotamento é baixa;
- As características hidrodinâmicas do fluxo são bem definidas;



Módulos tubulares (cont.)

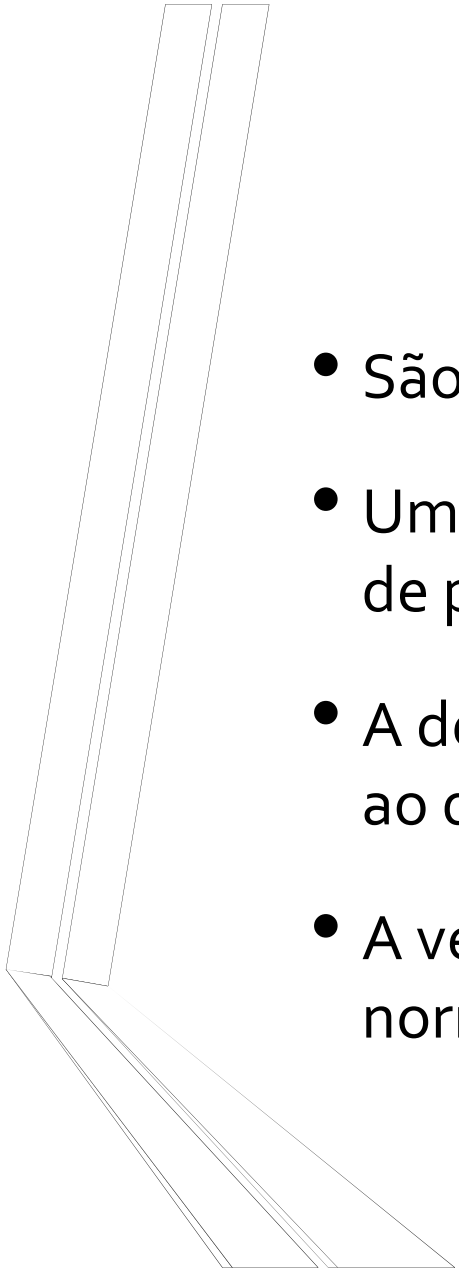
- Pode-se utilizar velocidades de circulação de até 6 m/s, possibilitando fluxo turbulento;
- São adequados para tratamento de fluídos viscosos;
- O volume de fluído mantido no interior dos módulos é relativamente elevado.





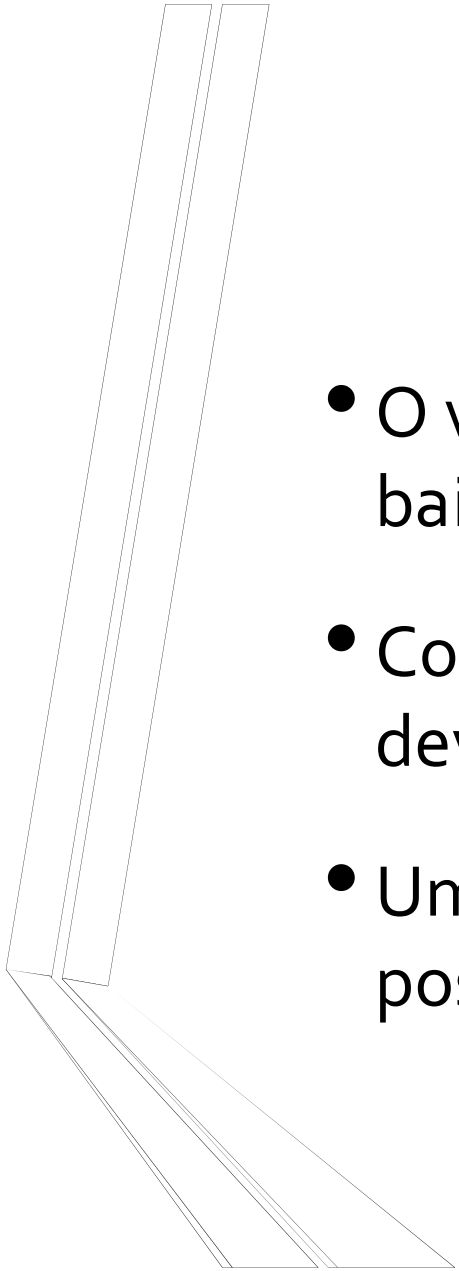
Módulos de fibra oca

- 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;

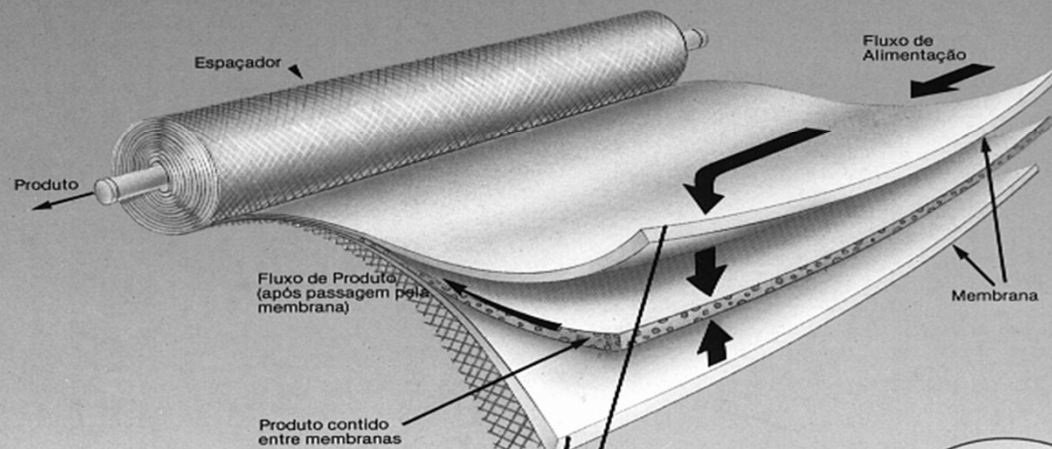
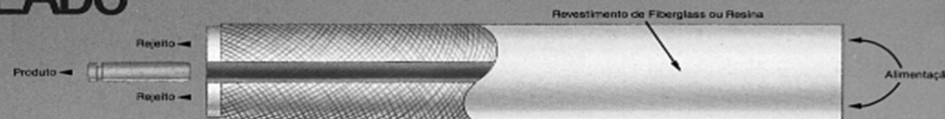


Módulos de fibra oca (cont.)

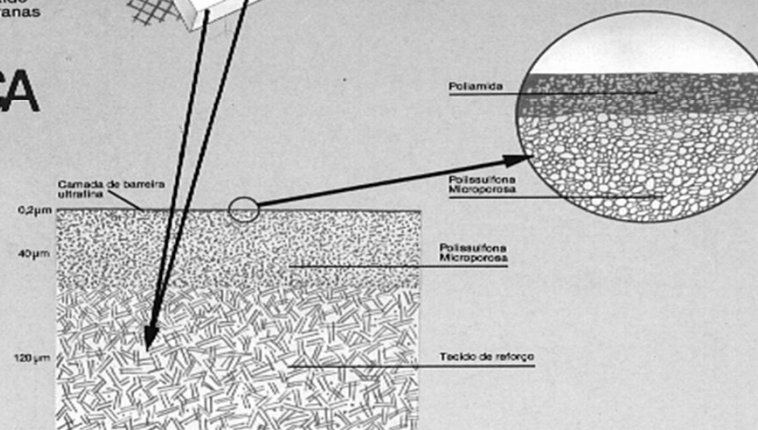
- O volume de fluído mantido no interior do módulo é baixo;
- Como o diâmetro das membranas é muito pequeno deve-se prever um sistema de pré-filtração adequado;
- Uma grande vantagem deste tipo de módulo é a possibilidade de realizar operações de contralavagem.



TIPO DE MEMBRANA ELEMENTO ENROLADO EM ESPIRAL

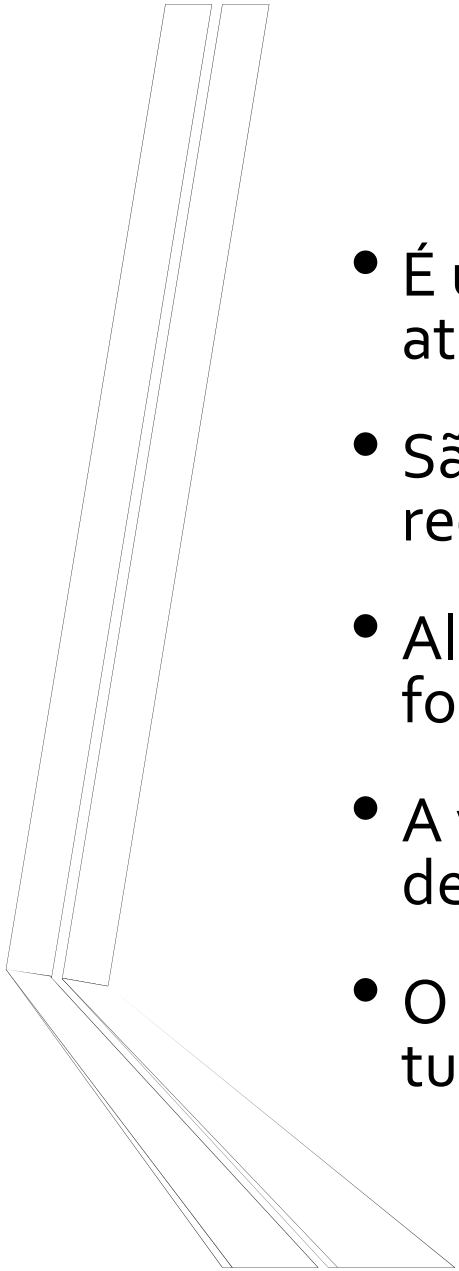


SECÇÃO ESQUEMÁTICA TRANSVERSAL DA MEMBRANA DE OSMOSE REVERSA DE PELÍCULA FINA COMPOSTA



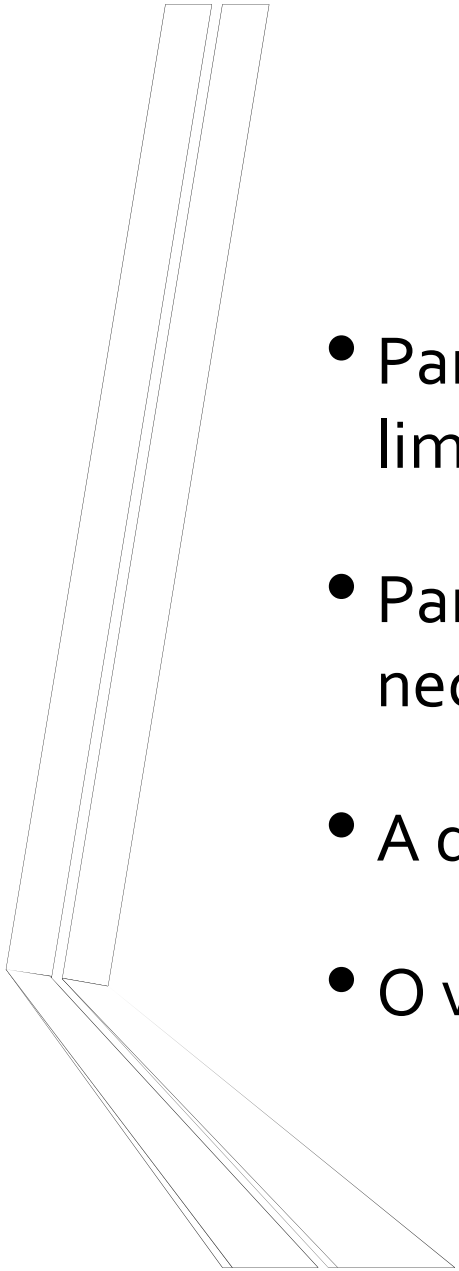
Módulos enrolados em espiral

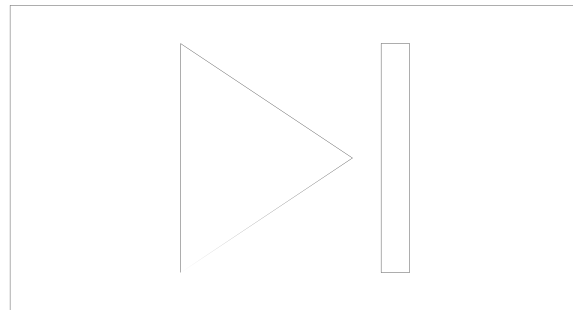
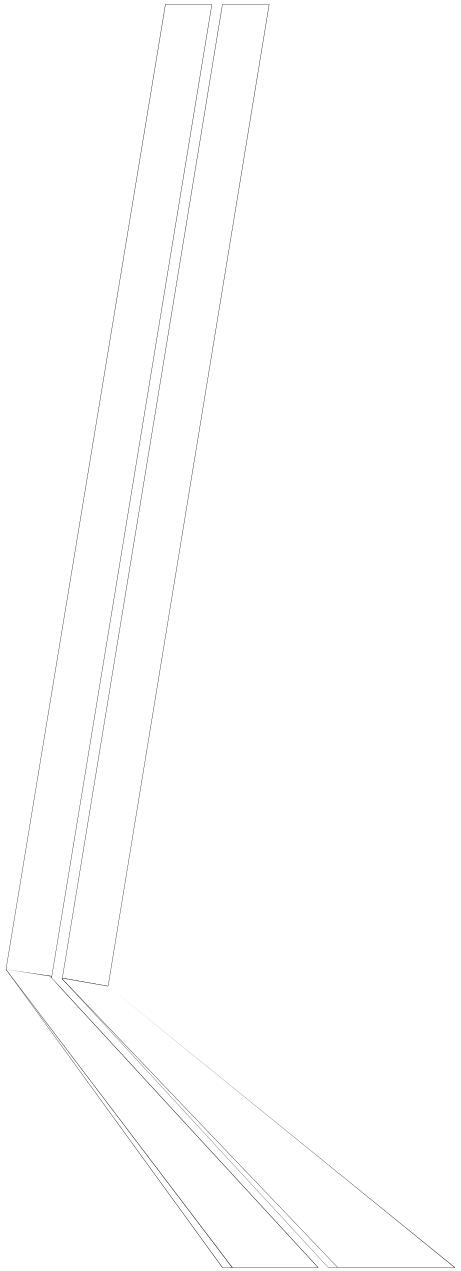
- É um dos projetos mais compactos e baratos disponíveis atualmente;
- São obtidos a partir de membranas planas, enroladas ao redor de um tubo perfurado;
- Além das membranas, são utilizados espaçadores para formar o canal de alimentação e de permeado;
- A velocidade de escoamento nos canais de alimentação 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 m²/m³;
- O volume de fluido mantido no interior do módulo é baixo.





**Vídeo fabricação de membranas
enroladas em espiral**