



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA, COMÉRCIO E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102012032977-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102012032977-8

(22) Data do Depósito: 21/12/2012

(43) Data da Publicação Nacional: 26/08/2014

(51) Classificação Internacional: B01D 71/06; B01D 61/14.

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE PVDF, MEMBRANAS, E, USO DAS MEMBRANAS DE PVDF PARA ULTRAFILTRAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - UCS. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Cidade Universitária, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR)

(72) Inventor: MÔNICA BEATRIZ THÜRMER; PATRÍCIA POLETTO; MARA ZENI ANDRADE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 21/12/2012, observadas as condições legais. Patente concedida conforme ADI 5.529/DF, que determina a alteração do prazo de concessão.

Expedida em: 24/04/2024

Assinado digitalmente por:

Alexandre Dantas Rodrigues

Diretor de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE PVDF, MEMBRANAS, E, USO
DAS MEMBRANAS DE PVDF PARA ULTRAFILTRAÇÃO E NANOFILTRAÇÃO

5 **Campo da Invenção**

A presente invenção pertence ao campo da química, engenharia de materiais e engenharia química. Especificamente, refere-se a um processo de produção de membranas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), as membranas obtidas e ao uso das membranas poliméricas assimétricas preparadas por
10 processos de inversão de fases.

Antecedentes da Invenção

As membranas poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) são amplamente utilizadas para processos de separação pela sua inércia química
15 com diversos artigos e livros-texto contendo estas utilizações em diversos campos como tratamento de efluentes, dessanilização, hemofiltração, entre outras aplicações.

O presente trabalho apresenta um processo de produção de membranas de PVDF, as membranas obtidas e ao uso das membranas citadas em
20 processos de separação com membranas. Possui como inovação o fato de utilizar uma solução de PVDF em DMF e usando água, solução etanólica e solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) no banho de inversão de fases, para o prepare de membranas de PVDF. Essas membranas apresentam porosidade característica na dependência do banho de inversão adotado (porosidades de :
25 1 a 4 nm e resistência a pressões de até 25 bar) que permitem sua aplicação em processos de ultrafiltração e nanofiltração. A morfologia obtida é de membrana assimétrica com a presença de *macrovoids* ou *agulhas* na camada intermediária na morfologia das membranas. .

As membranas são preparadas por inversão de fases ou banho de
30 precipitação (processo imersão-precipitação) e se apresentam na forma de filmes poliméricos (sem utilização de suporte).

O documento US 2005011832 descreve um processo para preparar composto de membranas de nanofiltração, para o campo da tecnologia de película de separação.

O documento JP 55066935 descreve a produção de uma membrana semiporosa, utilizáveis para tecnologias de separação, por exemplo, dessalinização da água salgada, com permeabilidade seletiva melhorada pela imersão de um filme fundido compreendendo uma resina de fluoreto de vinilideno, um solvente e um surfactante, em um solvente não aquoso para remover o solvente e o tensoativo.

A publicação de título *Preparação, caracterização e aplicação de membranas poliméricas microporosas assimétricas de Fatima de Jesus Bassetti, 2002*, descreve técnicas para a produção de membranas polimérica de PVDF, levando à formação de membranas de maior espessura, maior porosidade superficial, subcamada com maiores cavidades e menores regiões esponjosas.

A publicação de título *Dense hydrophilic composite membranes for ultrafiltration* no *Journal of Membrane Science* Volume 106, 13 Outubro 1995, Páginas 49 a 56 descreve o preparo de membranas para ultrafiltração a partir de um suporte assimétrico poroso de PVDF revestidas com uma fina camada de copolímero em bloco de poliéter e poliamida.

A publicação de título *Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions* publicado no *European Polymer Journal* Volume 42, Outubro 2006, Páginas 2407 a 2418 descreve a preparação de membranas de PVDF/PMMA por imersão ou precipitação isotérmica de soluções consistindo de poli (metil acrilato de metila) PMMA, PVDF e sulfóxido de dimetila (DMSO).

A publicação de título *The development and application of improved solvent resistant nanofiltration membranes* de autores Lieven Gevers, Prof. P. Jacobs, K.U.Leuven, Prof. I. Vankelecom, K.U.Leuven descreve uma tecnologia de membranas de nanofiltração mais resistentes a solventes específicos

(SRNF), tendo muitas aplicações potenciais em processos envolvendo solventes orgânicos.

A publicação de título Preparação, caracterização e aplicação de membranas de poli (fluoreto de vinilideno) para a redução de cor de efluente
5 textil modelo de autora Aracelis Ferreira da Silva, 2004, descreve o preparo e a caracterização de membranas poliméricas microporosas assimétricas através da técnica de inversão de fases, a partir de soluções poliméricas contendo diferentes concentrações de PVDF.

Estes e outros documentos descrevem processos que envolvem
10 membranas de PVDF com porosidade para ultrafiltração e nanofiltração caracterizadas pelo métodos de produção e etapas específicas, utilizando materiais específicos. A presente invenção apresenta como inovação o fato de utilizar uma solução diferenciada de não solventes de inversão de fases e assim obter membranas de PVDF com características hidrofílicas.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados
15 documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta, na visão dos presentes inventores, possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve um processo de produção de membranas
20 assimétricas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), as membranas obtidas e ao uso das membranas citadas. Possui como inovação principal o fato de utilizar soluções de PVDF em DMF aplicadas e colocadas em inversão de fases com
25 água, etanólica e solução de dodecíl sulfato de sódio (SDS) para o preparo de membranas de PVDF com características hidrofílicas, mostrando-se capaz de produzir membranas de PVDF propícias para ultrafiltração e nanofiltração de meios.

Portanto, é um objeto da presente invenção o processo de obtenção de
30 membranas de PVDF por banho de precipitação compreendendo a etapa de banhos de inversão de fases.

Em especial, a etapa do banho de invenção de fases permite a obtenção de morfologias distintas das membranas de PVDF.

Em uma realização preferencial foram utilizados como não-solventes: água destilada, solução de dodecil sulfato de sódio e etanol/água, resultando nas membranas denominadas MT1, MT2 e MT3, respectivamente.

Em uma realização preferencial, é utilizado pelo menos um surfactante aniônico, como o dodecil sulfato de sódio, no preparo de membranas de poli (fluoreto de vinilideno).

Em uma realização preferencial, são utilizados diferentes não-solventes para alterar a taxa de precipitação do polímero, ocasionando alterações na estrutura química, morfológica, cristalina e nas propriedades de transporte das membranas.

Análises de microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de deslocamento líquido-líquido mostraram a obtenção de estruturas assimétricas, com poros na ordem de 1-2 nm para as membranas MA e MB, com alta porosidade, para a membrana MC.

É um objeto adicional da presente invenção a membrana de PVDF obtida pelo processo acima descrito, a seletividade de gases.

Em uma realização preferencial, as referidas membranas MA e MB apresentam como características tamanho de poros entre 1 e 4 nm e resistência a pressões de até 25 bar.

Em uma realização preferencial, o referido sistema compreende uma barreira de gases.

Em uma realização preferencial, o referido sistema de filtragem possui permeabilidade variável.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

30 **Breve Descrição das Figuras**

A figura 1 descreve a micrografia (MEV) da seção transversal das membranas a) PVDF com microporos imersão em H₂O, b) PVDF com macrovoids solução etanólica e c) PVDF com imersão em SDS.

5 **Descrição Detalhada da Invenção**

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

10 A presente invenção descreve um processo de produção de membranas assimétricas de polifluoreto de vinilideno (PVDF), as membranas obtidas e ao uso das membranas citadas. Possui como inovação principal o fato de utilizar soluções de PVDF em DMF aplicadas e colocadas em inversão de fases com água, etanólica e solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) para o preparo de membranas de PVDF com características hidrofílicas, mostrando-se capaz de
15 produzir membranas de PVDF propícias para ultrafiltração e nanofiltração de meios.

Portanto, é um objeto da presente invenção o processo de obtenção de membranas de PVDF por banho de precipitação compreendendo a etapa de banhos de inversão de fases.

20 Em especial, a etapa do banho de invenção de fases permite a obtenção de morfologias distintas das membranas de PVDF.

Em uma realização preferencial foram utilizados como não-solventes: água destilada, solução de dodecil sulfato de sódio e etanol/água, resultando nas membranas denominadas MT1, MT2 e MT3, respectivamente.

25 Em uma realização preferencial, é utilizado pelo menos um surfactante aniônico, como o dodecil sulfato de sódio, no preparo de membranas de poli (fluoreto de vinilideno).

Em uma realização preferencial, são utilizados diferentes não-solventes para alterar a taxa de precipitação do polímero, ocasionando alterações na
30 estrutura química, morfológica, cristalina e nas propriedades de transporte das membranas.

Portanto, é um objeto da presente invenção o processo de obtenção de membranas de PVDF por dissolução (10-20%p/p) em DMF (N,N'-dimetilformamida), a 50 ± 2 °C por 20 a 24 h. Após aplicação dos filmes em superfícies de vidro, os filmes são imersos nos não solventes A, B e C, sendo
5 água deionizada, SDS e etanol, respectivamente.

As membranas de PVDF da invenção, produzidas pela utilização pelo banho de inversão de fases, possuem características hidrofílicas. Após 24 a 48 horas de secagem a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ apresentam na forma de membranas poliméricas com ± 276 μm de espessura.

10 É um objeto adicional da presente invenção a membrana de PVDF obtida pelo processo acima descrito.

Em uma realização preferencial, as referidas membranas apresentam como características tamanho de poros entre 1 e 4 nm e resistência a pressões de até 25 bar. No caso das membranas MC apresentam ponto de corte da
15 ordem de 25-50 KDa.

É ainda outro objeto adicional da presente invenção o uso das membranas obtidas pelo processo acima em sistemas de filtragem de meios.

Em uma realização preferencial, o referido sistema compreende uma
20 barreira de gases.

Outros usos para a membrana de PVDF da presente invenção incluem, mas não se limitam a sistemas de filtração como por exemplo, de soluções proteicas, solventes não agressivos e de gases (CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4).

Preferencialmente, a presente invenção fornece propriedades de permeabilidade variável em membranas utilizadas em processos de
25 seletividade de gases. Seu nível de permeabilidade é adquirido por meio de uma pressão exercida. Com 7- 9 bar de pressão a seletividade das membranas MC entre CO_2/N_2 é de 2 a 4.

Análises de microscopia eletrônica de varredura e porosimetria de deslocamento líquido-líquido mostraram a obtenção de estruturas assimétricas,
30 com poros na ordem de 1-2 nm para as membranas MA e MB, com alta porosidade, para a membrana MC.

Os ensaios com membranas de PVDF microporosas preparadas por inversão de fases com água, etanol como não solventes, de inversão de fases, apresentam-se altamente hidrofóbicas passando a hidrofílicas quando a inversão de fase é com SDS (ângulo de contato $90^\circ < \theta$).

- 5 Os versados na area passando a valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

1. Processo de obtenção de membranas porosas de PVDF **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) obtenção de filmes de PVDF por dissolução (10-20% p/p) em NN'-dimetilformamida (DMF), em que a dissolução do solvente é realizada a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 a 24 h;

b) aplicação dos filmes em superfícies de vidro;

c) imersão dos filmes em não solventes; e

em que os não solventes compreendem água deionizada, SDS e etanol.

2. Membranas de PVDF, obtidas por um processo conforme definido na reivindicação 1, **caracterizadas** por compreenderem PVDF e por adicionalmente apresentarem as seguintes características: membranas com características hidrofílicas; membranas com $\pm 276\text{ }\mu\text{m}$ de espessura; membranas com tamanho de poros entre 1 e 4 nm; membranas com resistência a pressões de até 25 bar.

3. Uso de membranas de PVDF, conforme definidas na reivindicação 2, **caracterizado** por serem utilizadas para filtração.

4. Uso, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pela filtração compreender nanofiltração; ultrafiltração; filtragem de barreira de gases; filtração de soluções proteicas; filtração de solventes não agressivos; filtração de gases CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 ou combinações dos mesmos.

FIGURAS

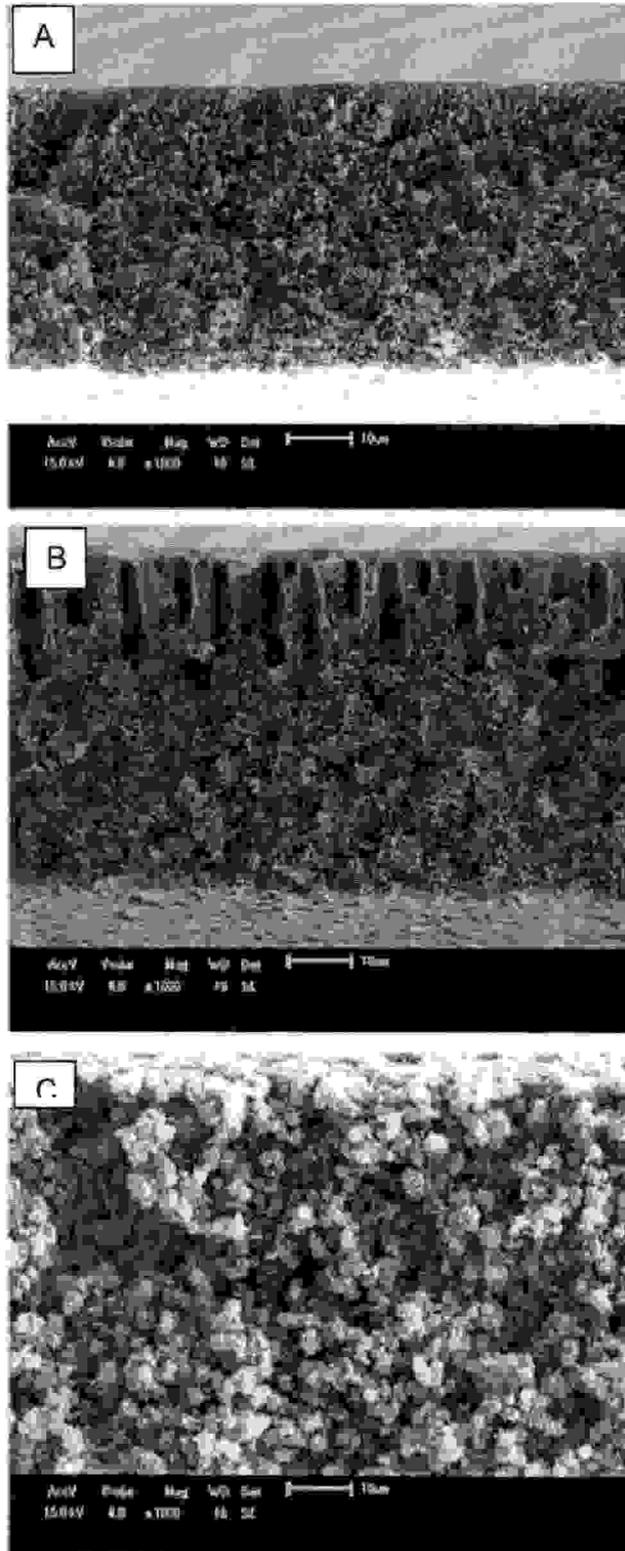


Fig. 1