

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE ULTRAFILTRAÇÃO SUBMETIDAS A PRÉ-TRATAMENTO E PERMEAÇÃO COM SOLVENTES NÃO AQUOSOS

F. M. PENHA¹; K. REZZADORI¹; M. C. PRONER¹; G. ZIN¹; V. ZANATTA¹; M. DI LUCCIO¹; J. C. C. PETRUS¹

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: fredmpenha@gmail.com

RESUMO - A caracterização de membranas visa fornecer um prognóstico de seu uso e avaliar as possíveis mudanças durante o processo, proporcionando conhecimento da constituição, estrutura e comportamento funcional destas. No presente trabalho, membranas poliméricas comerciais desenvolvidas para sistemas aquosos foram pré-tratadas e permeadas com diferentes solventes não aquosos. As membranas novas e após condicionamento e permeação foram caracterizadas para verificação de possíveis alterações em suas características morfológicas (microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FESEM), moleculares (espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier - FTIR), polaridade (ângulo de contato) e propriedades físicas dos polímeros (termogravimetria - TGA). Aumentos expressivos nos ângulos de contato foram observados, indicando aumento da hidrofobicidade após o pré-tratamento. No mesmo sentido, para o FTIR, alguns picos mostraram aumentos na transmitância, geralmente relacionados a grupos polares, corroborando com o observado para os ângulos de contato. Para as demais análises, não foram observadas alterações relevantes.

1. INTRODUÇÃO

O uso da tecnologia de membranas em soluções não aquosas começou a ser estudado mais intensamente na década de 90, porém, ainda hoje, poucas membranas estáveis a solventes são fabricadas e comercializadas (Silva *et al.*, 2010). Em sistemas não aquosos, membranas hidrofílicas mostram falta de estabilidade e reduções no fluxo de permeado, limitando a aplicação desta tecnologia.

Estudos sugerem que o pré-tratamento de membranas poliméricas pela imersão em solventes orgânicos é fundamental para o desempenho destas em sistemas não aquosos. Este pré-tratamento poderia prevenir o colapso dos poros das membranas que pode ocorrer durante a permeação desses solventes apolares e possibilitar a entrada do solvente em todos os poros da membrana, aumentando o fluxo de permeado. Além disso, o condicionamento pode alterar as características de polaridade da superfície de membranas de caráter predominantemente hidrofílico, tornando-as mais permeáveis aos solventes orgânicos (Tsui; Cheryan, 2004).

Até a presente data, os efeitos dos solventes orgânicos nas propriedades de membranas poliméricas comerciais são ainda pouco entendidos. A maior parte das pesquisas neste campo se limita a analisar a permeabilidade do solventes a despeito de seus efeitos na estrutura da membrana (Van Der Bruggen *et al.*, 2002). Contudo, a caracterização de membranas visa oferecer um prognóstico de seus possíveis usos, além de promover um melhor entendimento de seu comportamento e avaliar possíveis mudanças nas membranas no decorrer do processo, sendo, neste contexto, a melhor maneira de compreender o comportamento destas em sistemas não aquosos (Subramanian *et al.*, 2009).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar mediante diferentes técnicas (ângulo de contato, termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura) quatro membranas poliméricas comerciais de ultrafiltração novas e submetidas a diferentes pré-tratamentos e permeações com solventes diversos (água, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Membranas

Quatro membranas comerciais de ultrafiltração foram estudadas. As principais características de cada membrana estão descritas na Tabela 1. Estas membranas foram escolhidas por terem sido pouco ou ainda não estudadas em permeações com solventes não aquosos.

Tabela 1 - Características das membranas utilizadas nos ensaios

Membrana	UH004	UP005	UP010	UH050
Fabricante	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir	Microdyn-Nadir
Material	PESH	PES	PES	PESH
MWCO (kDa)	4	5	10	50
T máx (°C)	95	95	95	95
Faixa de pH	0 - 14	0 - 14	0 - 14	0 - 14
Retenção (%)	92 - 99 ^a	91 - 98 ^a	63 - 85 ^b	75 - 88 ^c

2.2. Solventes

Os solventes utilizados nas filtrações e condicionamentos foram: etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano. Todos os solventes são de grau analítico (> 99%, Vetec, Brasil).

2.3. Condicionamento das membranas

As membranas foram submetidas a diferentes tipos de pré-tratamentos. O procedimento experimental para o condicionamento teve início com a imersão das membranas em etanol durante 15 minutos para remoção de preservantes e preenchimento dos poros com o solvente. Este tratamento foi realizado para todas as membranas. Em seguida foi efetuada a imersão em

diferentes solventes (água destilada, etanol, *iso*-propanol e *n*-hexano). Cada tratamento foi realizado com uma membrana nova.

Foram realizadas diferentes estratégias de pré-tratamento. A primeira consistiu na imersão das membranas em cada um dos solventes estudados, em recipientes separados, por 2 h, seguida da permeação com o próprio solvente de tratamento. A segunda estratégia consistiu na imersão das membranas em etanol ou *iso*-propanol por 2 ou 12 h, seguida da imersão por 2 ou 12 h em *n*-hexano, e posterior permeação de *n*-hexano. Dessa forma, foram realizados 4 experimentos para cada membrana, na primeira estratégia e 8 experimentos para cada membrana com a segunda estratégia. Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata. Os pré-tratamentos realizados estão sintetizados nas Figuras 1 e 2.

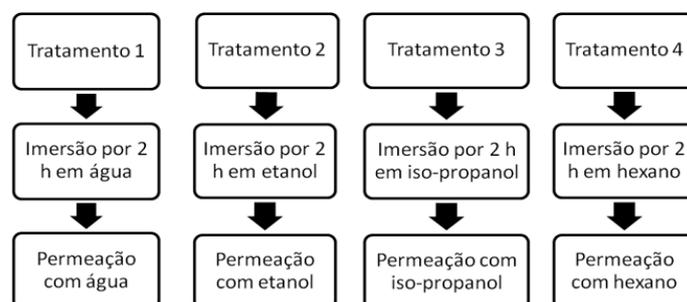


Figura 1 - Fluxograma dos pré-tratamentos realizados para os ensaios de permeação do solvente de tratamento para cada membrana utilizada (primeira estratégia).

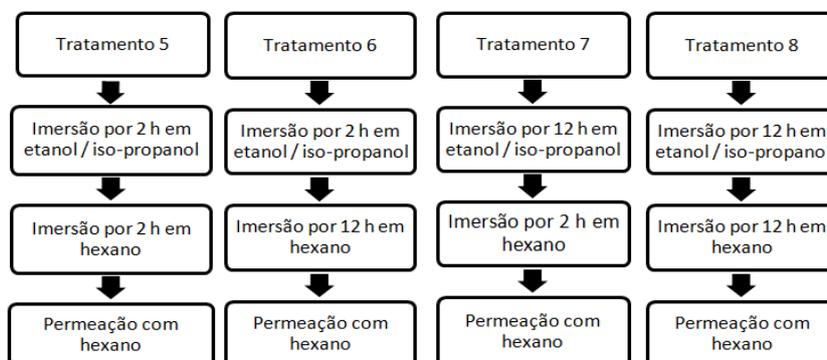


Figura 2 - Fluxograma dos pré-tratamentos realizados para os ensaios de permeação de *n*-hexano (segunda estratégia).

2.4. Análises de caracterização

2.4.1. Ângulo de contato: O ângulo de contato de cada membrana, antes e depois do condicionamento, foi mensurado em um goniômetro (Ramé-Hart, modelo 250, USA). A medida foi realizada para cada membrana em um intervalo de 50 segundos, com leituras dos ângulos a cada 0,5 segundo. O objetivo desta análise foi verificar possíveis aumentos nos ângulos de contato, indicando aumento da hidrofobicidade das membranas.

2.4.2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR – ATR): As membranas tratadas foram analisadas utilizando-se a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) em um espectrofotômetro Perkin Elmer (Modelo Frontier, EUA), na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} . Foram realizados vários testes preliminares para

verificação do melhor número de scans e da melhor resolução, chegando-se à conclusão que apenas 1 scan e a resolução de 4 cm^{-1} foram suficientes para obtenção de espectros bem definidos e com baixo nível de ruído. Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar possíveis degradações na camada ativa das membranas em nível molecular.

2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM): Para esta análise, as membranas tiveram o suporte removido, restando apenas a camada polimérica, e em seguida foram fraturadas com nitrogênio líquido, para possibilitar a visualização da seção transversal. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo JEOL JSM-6701F. O objetivo desta análise foi verificar possíveis alterações na estrutura morfológica das membranas.

2.4.4. Termogravimetria (TGA): A análise de TGA foi realizada com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio, em um Analisador Térmico Simultâneo (Symultaneous Thermo Analyzer, PerkinElmer, modelo STA 6000). Esta análise foi realizada com o objetivo de verificar possíveis alterações nas propriedades físicas dos polímeros constituintes das membranas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados para a medida do ângulo de contato podem ser visualizados nas Figura 3 e 4. Os maiores aumentos no ângulo de contato podem ser observados para a membrana pré-tratada e submetida à permeação com *n*-hexano. Logo, a afinidade da membrana com moléculas apolares aumentou o que facilita o transporte de massa através dos poros. Apesar disso, o fluxo de *n*-hexano através das membranas não se apresenta maior em todos os casos, o que permite inferir que, nestes casos, a restrição ao fluxo se dá devido ao impedimento pela massa molar de corte de cada membrana.

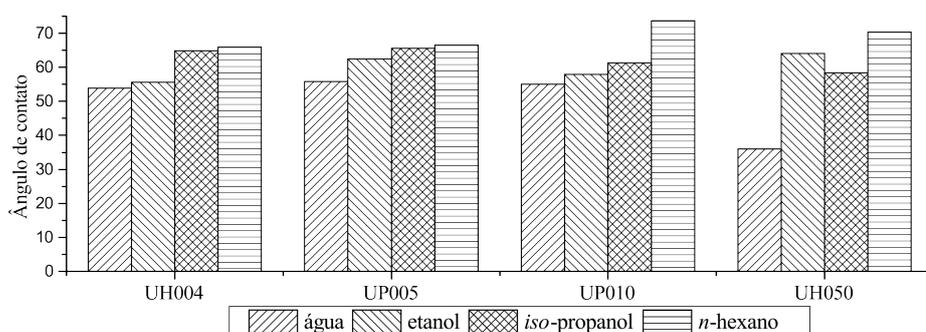


Figura 3 - Ângulos de contato para as membranas virgens e após permeação com cada um dos solventes de tratamento.

Quanto ao ângulo de contato para os condicionamentos com etanol seguido de *n*-hexano, o maior ângulo medido estava relacionado com os maiores fluxos permeados para as membranas UH004, UP010 e UH050 no Tratamento 8. Isto indica que o maior tempo de exposição da membrana aos solventes levou a aumentos na hidrofobicidade, facilitando a permeação do solvente. Além disso, para as membranas UP010 e UH050, o menor ângulo medido também foi referente ao tratamento com permeabilidade mais baixa (Tratamento 5). Logo, para membranas mais hidrofílicas (menores ângulos de contato), o fluxo de solventes apolares foi menor. Para os condicionamentos com *iso*-propanol seguido *n*-hexano, embora

não tenha sido possível relacionar essas medidas diretamente com os fluxos, pode-se perceber que houve aumentos consideráveis de ângulo de contato, mínimo de 32,5 % para a UH050 com o Tratamento 7, e máximo de 87,2 % também para a UH050 com o Tratamento 6.

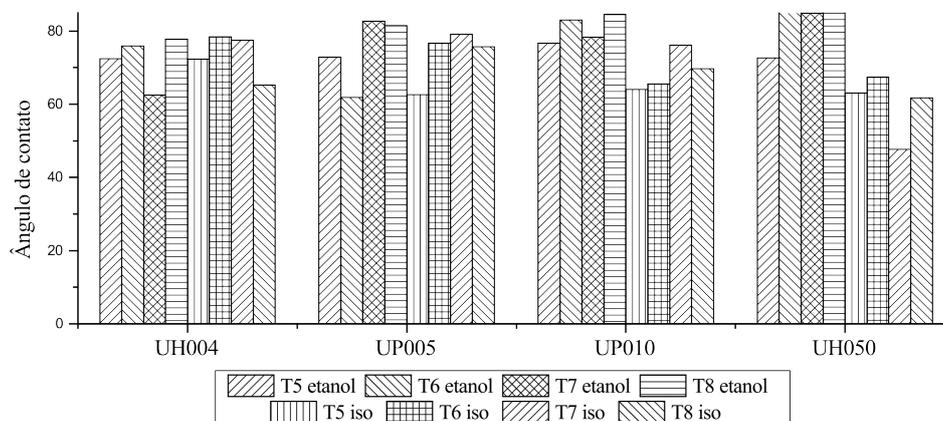


Figura 4 - Ângulo de contato para as membranas virgens e após cada pré-tratamento com etanol.

Segundo Firman et al. (2013), a permeabilidade é fortemente dependente tanto do caráter hidrofílico/hidrofóbico da membrana quanto do solvente utilizado. Logo, a hidrofobicidade da camada ativa da membrana determinaria, em grande medida, o fluxo permeado através da membrana. Contudo, a variação nos resultados para cada membrana, especialmente nos tratamentos com *iso*-propanol, pode ocorrer devido a interações entre os polímeros com os solventes do pré-tratamento, acrescidas da influência exercida pelo tamanho dos poros. De acordo com Van der Bruggen et al. (2002), a imersão das membranas em solventes orgânicos promove a formação de *clusters* de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na camada ativa da membrana. Assim, membranas hidrofílicas tendem a se tornar mais hidrofóbicas e aumentar levemente o tamanho médio de poro.

Nos espectros obtidos nas análises de FTIR apresentaram as mesmas bandas, embora com intensidades ligeiramente diferentes, já que o polímero base em todas as membranas é o mesmo (PES). Na Figuras 5 estão dispostos os espectros para as membranas UP010 e UH050 submetidas ao condicionamento e permeação com diferentes solventes conforme a primeira e segunda estratégia, respectivamente.

Os espectros foram apresentados nas faixas de 4.000 a 1.300 cm^{-1} e de 900 a 650 cm^{-1} , tidas como as mais importantes para o exame preliminar dos espectros (SILVERSTEIN et al., 2007). Nas membranas novas, os picos mais proeminentes ocorreram nas bandas 600 a 800 cm^{-1} , relativos a moléculas de cadeia longa e a 1035 cm^{-1} , representante de grupos de éteres alquil-arílicos (Pavia et al., 2010). Após os pré-tratamentos, foi observada a diminuição dos picos de moléculas de cadeia longa, e o desaparecimento dos picos de éteres alquil-arílicos. Isso pode significar que, com o condicionamento, houve solubilização e remoção destes compostos presentes na superfície da membrana.

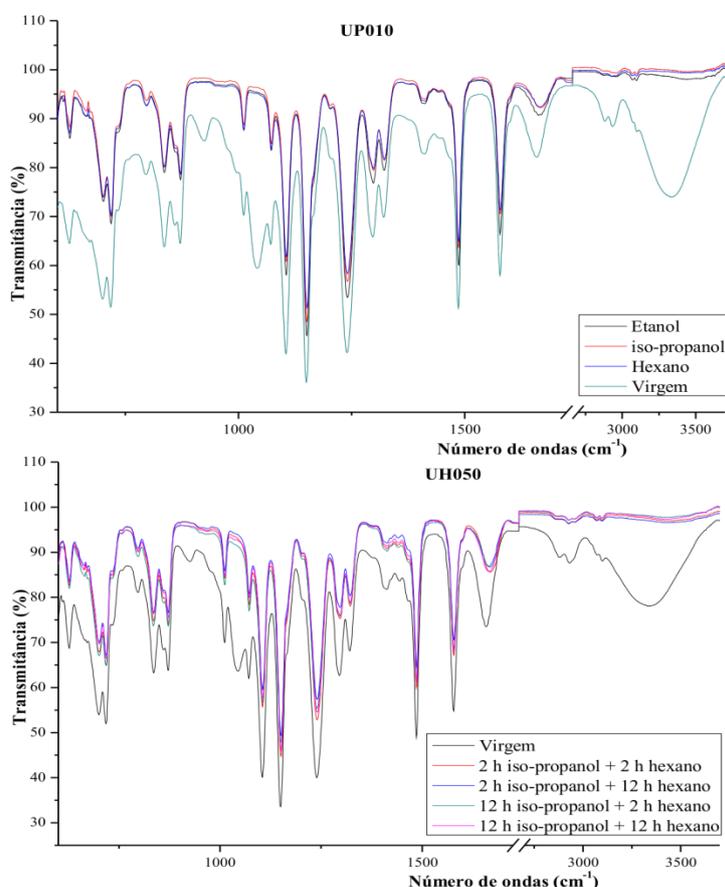


Figura 5 - Espectros de infravermelho para a membrana UP010 e UH050 novas e submetidas à primeira e segunda estratégia de tratamento, respectivamente.

Outra região de picos notáveis ocorreu entre 1000 e 1600 cm^{-1} . Segundo Silvestein et al. (2007), os picos entre 1200 e 1600 cm^{-1} estão relacionados aos grupos sulfônicos ($\text{S}=\text{O}$ e $\text{O}=\text{S}=\text{O}$), sendo a região de 1290 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico do grupo SO_2 . Estes picos comprovam a composição polimérica informada pelo fabricante. Porém, a redução destes picos, denuncia possíveis degradações na camada ativa das membranas, que podem estar relacionadas à ocorrência de inchamento (*swelling*) (Hajatdoost et al., 2009) ou lixiviação de componentes da camada ativa.

As bandas de 3300 cm^{-1} também se mostraram bastante pronunciadas nas membranas novas, com redução drástica após os pré-tratamentos. Segundo Hajatdoost et al. (2002), esta região é atribuída ao estiramento do grupo $-\text{OH}$ e às ligações de hidrogênio; e está relacionada a absorção de água pela membrana. Assim, após o condicionamento e permeação com *n*-hexano, nota-se o desaparecimento destes picos, o que indica a remoção da umidade presente na membrana nova, resultado do aumento da hidrofobicidade da superfície.

Na Figura 6 estão expostas as micrografias obtidas para a membrana UH050 nova, após o Tratamento 2 e após o Tratamento 8 com etanol. As micrografias mostram características típicas de membranas de ultrafiltração, como a presença de macrovazios (*macrovoids*) na camada inferior à camada ativa da membrana (TRES et al., 2010). Diferenças sutis podem ser percebidas na espessura da membrana pós-permeação, provavelmente devido à compactação.

Apesar disso, a estrutura morfológica das membranas não apresentou alterações significativas resultantes da permeação.

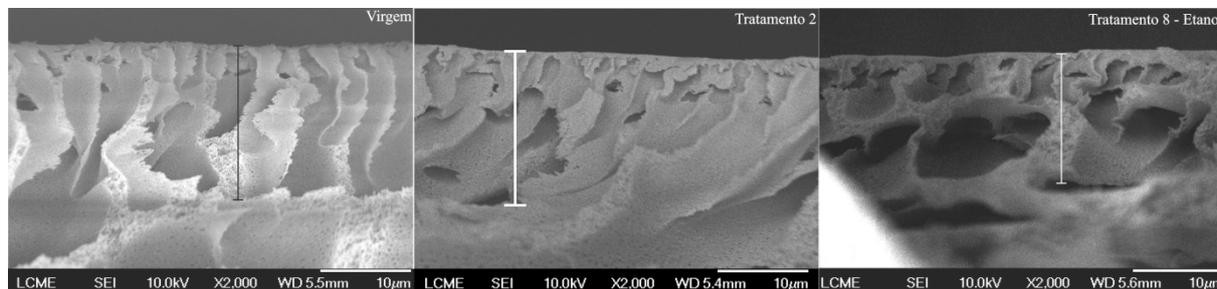


Figura 6 - Fotomicrografia da membrana UH050 virgem (a); após Tratamento 2 (b); e após Tratamento 8 em etanol (c).

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar as possíveis mudanças na estabilidade térmica das membranas causada pela permeação de solventes. A Figura 7 apresenta a perda de massa (%) em relação à temperatura para a membrana UH050 nova e após pré-tratamento com imersão por 12 h em etanol seguida de 12 h em *n*-hexano. Observa-se que não há mudança da temperatura de degradação térmica da membrana, sugerindo que a permeação com solvente não causa danos aos polímeros que compõem a matriz da membrana, e reforçando a hipótese de agrupamento de grupos hidrofóbicos na superfície desta.

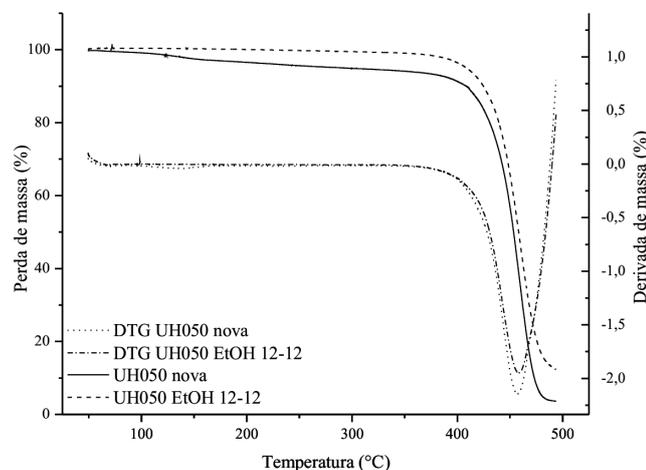


Figura 7 - Termograma para a membrana UH050 nova e após pré-tratamento com 12 h em etanol seguida de 12 h em hexano e permeação com hexano.

As pequenas perdas iniciais para a membrana nova, cerca de 2 a 3 % em massa, da temperatura ambiente até aproximadamente 300°C, podem ser atribuídas à saída de água absorvida e resíduos de solvente na amostra (TENA et al., 2012), ou ainda de preservantes de outros aditivos incorporados na fabricação. Na membrana que foi pré-tratada não se observou variações na massa da amostra antes da degradação, possivelmente devido à remoção destes compostos de baixa massa molar pelo pré-tratamento com etanol e hexano, seguido de permeação com hexano. Essa hipótese é corroborada pelo aumento do caráter hidrofóbico da membrana, evidenciado pelas medidas de ângulo de contato.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em todos os casos estudados houve aumento do ângulo de contato e, conseqüentemente, do caráter hidrofóbico da membrana, fator de grande influência na permeação de solventes não aquosos em membranas poliméricas. Pela análise das micrografias realizadas via MEV e dos resultados de termogravimetria, não se percebem alterações significativas na morfologia nem nas propriedades físicas da membrana, podendo-se inferir que a membrana apresenta boa estabilidade aos solventes. Porém, a análise de FTIR sugere que pode ter havido degradação da camada ativa, possivelmente por lixiviação de material polimérico ou inchamento e plastificação da matriz polimérica. Assim, os resultados mostram que as membranas apresentam estabilidade necessária à aplicação destas nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos, embora estudos específicos para cada aplicação sejam indispensáveis.

5. REFERÊNCIAS

- FIRMAN, L. R.; OCHOA, N. A.; MARCHESI, J.; PAGLIERO, C. L. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by NF membranes. *J. Membr. Sci.*, 431, 187–196, 2013.
- HAJATDOOST, S.; SAMMON, C.; YARWOOD, J. FTIR studies of diffusion and perturbation of water in polyelectrolyte thin films. Part 4. Diffusion, perturbation and swelling process for ionic solutions in SPEES/PES membranes. *Polym.*, 1821-1827, 2002.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução da 4ª edição norte-americana. Cengage Learning, 2010.
- SILVA, P.; PEEVA, L. G.; LIVINGSTON, A.G. Organic solvent nanofiltration (OSN) with spiral-wound membrane elements - Highly rejected solute system. *J. Membr. Sci.* v.349, p.167-174, 2010.
- SILVESTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 7th ed., LTC, 2007.
- SUBRAMANIAN, A.; HUANG, X.F.; HOEK, E.M.V. Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v.336, p.13-20, 2009.
- TENA, A.; FERNÁNDEZ, A. M.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; ABAJO, J.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P.; HERNÁNDEZ, A. Thermally treated copoly(ether-imide)s made from bpda and aliphatic plus. *J. Membr. Sci.*, 387– 388, 54– 65, 2012.
- TRES, M.V.; FERRAZ, H.C.; DALLAGO, R.M.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Characterization of polymeric membranes used in vegetable oil/organic solvents separation. *J. Membr. Sci.*, v.362, p.495-500, 2010.
- TSUI, E.; CHERYAN, M.; Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, *J. Membr. Sci.*, v. 237, p.61-69, 2004.
- VAN DER BRUGGEN, B.; GEENS, J.; VANDECASTEELE, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and *n*-hexane. *Chem. Eng. Sci.* v.57, p.2511- 2518, 2002.

Agradecimentos: Os autores agradecem à CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro, ao Prof. Daniel Walker Tondo da UTFPR pela realização das análises de FTIR e ao LCME/UFSC pelas análises de MEV-EC.