

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE POLISSULFONA COM CELULOSE BACTERIANA (PSF/CB) E MICROCELULOSE (PSF/MCC)

Diana Favero<sup>1</sup>, Aline Zanol<sup>1</sup>, Ana Maria Coulon Grisa<sup>2</sup>, Mara Zeni<sup>2\*</sup>

1) Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS/Brasil

2) Dept. Fisica e Química Universidade de Caxias do Sul 95.070-560. Universidade de Caxias do Sul (Brasil). Correo electrónico: mzandrad@ucs.br

*Recibido: Agosto 2014; Aceptado:*

### RESUMO

Os processos de separação que utilizam membranas poliméricas como barreira seletiva podem ser empregados tem um amplo campo de aplicações em diferentes áreas, como: médica, biológica, farmacêutica, química, automobilísticas, de alimentos entre outros. O interesse nesse tipo de processos de separação com membranas se deve ao fato de efetuarem mudanças sem troca de fases, sendo, processos energeticamente vantajosos quando comparados a processos térmicos tradicionais.

Neste trabalho membranas compósitas de polissulfona (PSF) foram preparadas pelo método de inversão de fases. As membranas foram preparadas com e sem a adição de microcelulose de *Eucalipto* (MCC) e celulose bacteriana (CB). As membranas foram caracterizadas através dos testes da morfologia e fluxo permeado de água. As membranas com MCC e CB apresentaram modificações na estrutura morfológica sem a presença de macrovazios (*macrovoids*) e poros com paredes bem definidas. A membrana com MCC apresentou maior fluxo permeado ( $\pm 40\%$ ).

**Palavras-chave:** membranas compósitas, polissulfona, celulose bacteriana, inversão de fases, microcelulose de *Eucalipto*.

### ABSTRACT

Separation processes using polymeric membranes as a selective barrier can be employed has a wide field of applications in different areas such as: medical, biological, pharmaceutical, chemical, automobilísticas, food among others. Interest in this type of membrane separation processes is due to the fact effecting changes without changing phases being energetically advantageous processes compared to traditional thermal processes.

Composite membranes of polysulfone (PSF) were prepared by phase inversion method. The membranes prepared with and without the addition of microcellulose *Eucalyptus* (MCC) or bacterial cellulose (BC) that aims to increase interaction between the polymers by modifying the morphological structure. Both membranes were characterized by testing the morphology and permeate flow of water. Membranes with MCC and CB showed changes in the morphological structure without the presence of macrovoids and pores with well-defined walls, but the membrane with MCC showed higher permeate flow  $\pm 40\%$  compared to other membranes.

**Keywords:** polymeric membranes, polysulfone, bacterial cellulose, phase inversion, microcellulose *Eucalyptus*.

### INTRODUCÃO

Membranas compósitas, em processos de separação como barreira seletiva, são utilizadas por efetuarem mudanças sem troca de fases, sendo processos energeticamente vantajosos quando comparados a processos tradicionais e também por apresentarem crescentes interesses nas pesquisas que envolvem a síntese de membranas poliméricas e inorgânicas. As membranas apresentam

aplicações nas mais diferentes áreas como o setor petroquímico, médico, biotecnológico, químico, alimentício, entre outros e contribuem na solução de alguns dos problemas mundiais, como energéticos, tratamento de efluentes industriais, etc [1,2].

A celulose (Figura 1) é um biopolímero abundante na natureza e o principal constituinte das plantas, uma fonte inesgotável biodegradável que apresenta hidrofilia, quiralidade, ampla capacidade de modificação química que pode formar fibras versáteis com morfologias semicristalinas. É o componente predominante em quase todas as fibras vegetais e consiste em um polímero, que contém três grupos hidroxilos livres, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares, gerando cadeias altamente lineares e com alta massa molar. No campo de emprego das fibras naturais, a celulose, é utilizada como material de reforço nas matrizes poliméricas visando a melhoria de suas propriedades, tais como a resistência mecânica, à tração e potencial de inserções na área de membranas poliméricas para obtenção de compósitos [3,4].

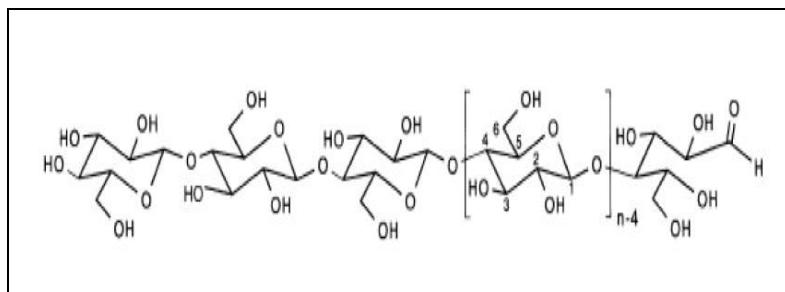


Figura 1. Estrutura da celulose [5].

Através do processo de hidrólise ácida da polpa *kraft* Eucalipto, sob condições controladas, liberam-se microcristais celulósicos estáveis, chamados de microcelulose (MCC), os quais são compostos de feixes firmes de cadeias de celulose em um arranjo linear rígido. A MCC possui uma série de propriedades, é uma partícula em forma de haste, o que tem explicado sua aplicabilidade, especialmente no campo dos alimentos. Atualmente é comercializada pela *Avicel*® e *Ceolus*® na forma de pó para uso com espessante de fármacos e alimentos [10].

A celulose bacteriana (CB) é produzida pela bactéria *Acetobacter xylinum*, possui a mesma fórmula química que a celulose vegetal, possui estrutura e propriedades únicas, tais como fibras ultrafinas, excelente força mecânica, alta capacidade de absorção de água e alta cristalinidade, além de ser quimicamente pura (livre de lignina, hemicelulose, e pectinas) [1,2]. Possui diversas aplicações como estabilizador de emulsões como cremes, pele artificial temporária para queimaduras e úlceras, componentes de implantes dentários, entre outros. A MCC e a CB quando

incorporadas em um polímero formam compósitos poliméricos, modificando a morfologia do polímero.

O polímero polisulfona (PSF) tem sido empregada na produção de membranas, em processos de filtração, por oferecer boa resistência mecânica, alta resistência à temperatura elevada e estabilidade química [6,7]. As modificações nas membranas de PSF, melhoram algumas propriedades de seletividade e resistência mecânica. A adição de componentes orgânicos e inorgânicos à solução polimérica da membrana, têm sido uma técnica bastante utilizada e são caracterizadas como membranas compósitas [8].

Membranas de PSF são utilizadas como barreira seletiva, em processos de micro e ultrafiltração e como suporte para membranas compósitas em nanofiltração e osmose inversa aplicados aos mais diferentes ramos de atividade econômica [9,10]. A inversão de fases é um dos processos mais importantes para preparação de membranas poliméricas [6, 11]. Neste processo, a solução polimérica homogênea é separada em duas fases: uma fase sólida rica em polímero, a qual forma a matriz da membrana e uma fase líquida pobre em polímero a qual forma a estrutura porosa [7, 12, 13]. Após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação contendo o não-solvente, este irá difundir para a solução polimérica, enquanto o solvente se difundirá no banho, formando a membrana polimérica. O reforço de uma matriz polimérica de PSF com adição de MCC e CB geram um material com propriedades mais eficientes [6, 7,14].

O objetivo deste trabalho é a obtenção de membranas de PSF com e sem a adição de MCC e CB, pelo método de inversão de fases, avaliando a interação entre os mesmos, a morfologia e o fluxo de água pura.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Para a obtenção das membranas foi utilizado a polissulfona, com  $M_w$  35.000 g/mol, fornecida pela *Sigma-Aldrich-Chemistry* (USA); N-metil-2-pirrolidona fornecido pela *Vetec-Química*; celulose bacteriana da bactéria *Gluconacetobacter xylinus* (CB) cedida pela *Universidade Estadual Paulista,UNESP, SP, Brasil*; microcelulose de *Eucalipto* obtida no laboratório de química dos materiais (LPQM) na UCS e água deionizada como não solvente no banho.

**Metodos.** A preparação das membranas foi realizada com e sem a adição de CB e MCC pelo método de inversão de fases.

As membranas M1 foram preparadas pela adição de 18% de PSF em 50 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP). A solução permaneceu sob agitação por 4 horas e posteriormente a solução foi

espalhada em uma placa de vidro com o auxílio de um especímetro com 0,2 mm. Após o espalhamento a placa foi submersa em um banho de água destilada à  $\pm 23^{\circ}\text{C}$  para inversão de fases. As membranas foram retiradas do banho e secas em placas.

Para a obtenção das membranas M2 (PSF/CB), foi realizado o mesmo procedimento de obtenção da M1, após a agitação de 4 horas foram adicionadas 0,2% (m/v) de CB e a solução permaneceu sob agitação contínua por mais uma hora. Posteriormente seguiu-se o mesmo processo de preparação descrito, pelas membranas M1.

Para o preparo das membranas M3 (PSF/MCC), o mesmo procedimento foi realizado, após a agitação de 4 horas foram adicionadas 0,2% (m/v) de MCC e a solução permaneceu sob agitação contínua por mais uma hora. Posteriormente seguiu-se o mesmo processo de preparação descrito, pelas membranas M1.

**Caracterização.** A morfologia das membranas da área transversal, foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca *Shimadzu*, modelo *Superscan*, com aceleração de 15 kV. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido a  $-140^{\circ}\text{C}$  e submetidas à metalização com ouro por *sputtering*, com tempo de exposição de 2 min.

O de fluxo de água pura foi realizado em um sistema de permeação modelo *Minitam TM System* da *Millipore*, à  $20^{\circ}\text{C}$ , em uma cela (área  $16 \text{ cm}^2$ ) com fluxo transversal e pressão de 1 a 4 bar. O fluxo de água pura foi testado de acordo com o método descrito por *Lee et al.* (2003) [8] e calculado segundo a equação

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

Sendo:  $J$  é o fluxo de água ( $\text{L/m}^2 \cdot \text{h}$ ),  $V$  é o volume de água filtrada ( $\text{L}$ ),  $A$  é a área da membrana ( $\text{m}^2$ ) e  $t$  é o tempo de processo ( $\text{h}$ ).

Os testes de fluxo de água destilada, foram realizados à pressão de 1 a 4 bar e o seu valor foi calculado usando a Equação 1.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1. ilustra o MEV da seção transversal das membranas : a) de PSF (M1), b) PSF/0,2% CB (M2) e c) PSF/0, 2% MCC (M3) pelo método de inversão de fases com água destilada.

As membranas apresentam uma estrutura assimétrica que consiste em uma camada densa e uma sub-camada porosa. A micrografia da membrana M1 (Figura 1a) não apresenta uma camada densa bem definida, com a presença de *macrovoides* na subcamada porosa, e uma estrutura de poros

esféricos com diâmetros de  $\pm 2,8 \mu\text{m}$ . Macrovazios são poros grandes e alongados, que afetam a permeabilidade e resistência mecânica das membranas [15].

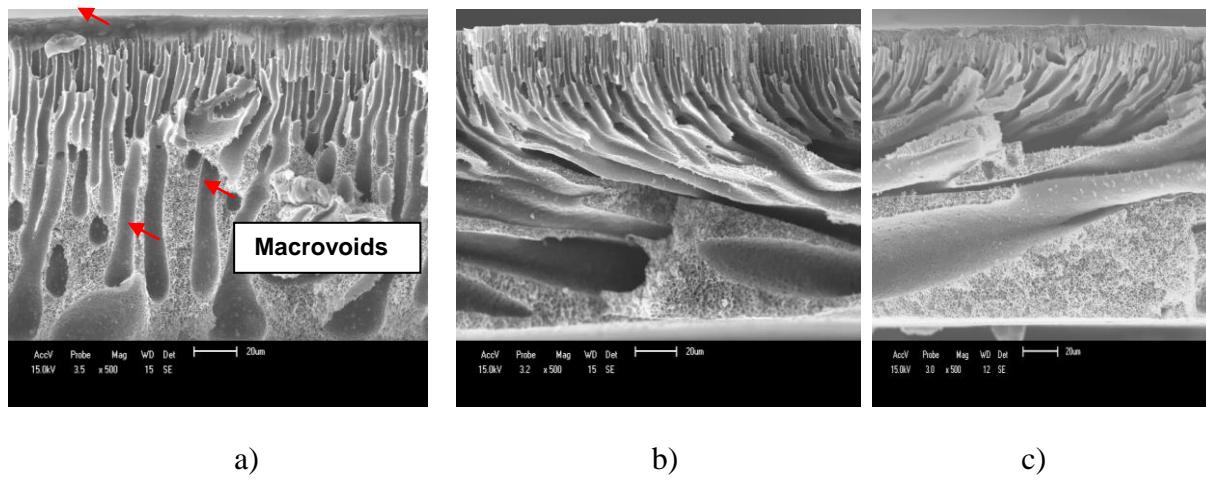


Figura 2. Micrografia de MEV da secção transversal das membranas a) M1, b) M2, e c) M3 (500X).

As membranas M2 e M3 (Figuras 2b e 2c) apresentam camada densa bem definida e a subcamada não apresenta a formação de macrovazios evidenciando que a adição de MCC e CB influenciam na separação de fases da membrana. A adição de fibras na membrana de PSF causam a aceleração da taxa de difusão de água para a solução de polímero, o que impede a formação de macrovazios [16]. A Figura 3 ilustra o MEV da seção transversal a) de PSF (M1), b) PSF/0,2% CB (M2) e c) PSF/ 0,2% MCC (M3).

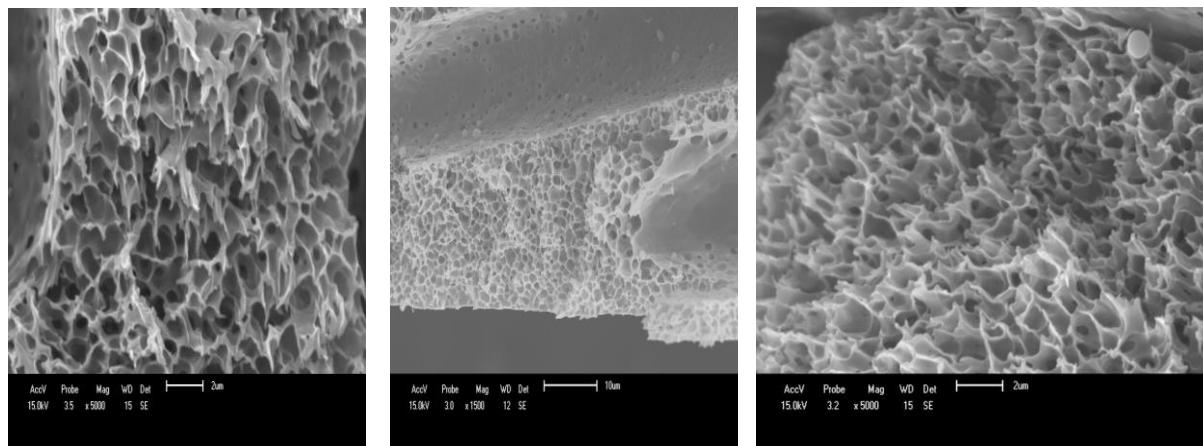


Figura 3. Micrografia de MEV da seção transversal das membranas a) M1 (5.000x), b) M2 (1.500x) e c) M3 (5.000X).

As membranas de PSF (Figura 3) apresentaram uma fase porosa com ou sem adição de CB e MCC. A membrana M1 (Figura 3a) apresentou poros com estruturas não definidas que

impossibilitaram a determinação do diâmetro médio dos poros. A membrana M2 (Figura 3b) apresentou uma camada porosa bem definida com poros na ordem de 5 a 7  $\mu\text{m}$  e a membrana M3 (Figura 3c) apresentou poros na ordem de 8 a 10  $\mu\text{m}$ .

A adição de CB e MCC nas membranas de PSF contribuiu para a homogeneização da estrutura porosa e para o aumento das paredes dos poros, o que influencia diretamente nas propriedades de transporte da membrana.

A Figura 4 apresenta o fluxo de água destilada das membranas de PSF (M1), PSF/0,2%CB (M2) e PSF/ 0,2% MCC (M3).

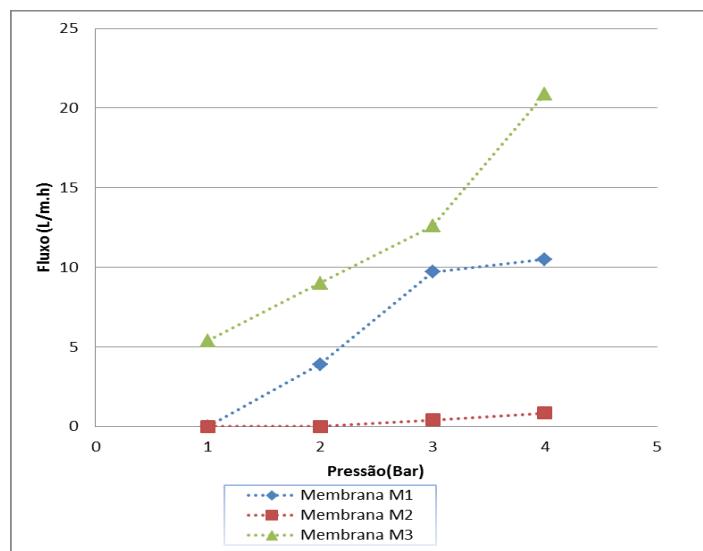


Figura 4. Fluxo de água pura das membranas de PSF M1, M2 e M3.

A membrana de PSF (M1) apresentou um comportamento de fluxo crescente até 3 bar. A membrana de PSF/0,2% CB (M2) apresentou menores valores de fluxo de água pura em relação as demais membranas.

A membrana de PSF/0,2% MCC (M3) apresentou um comportamento crescente  $\pm$  40% em relação a membrana M1, isto ocorreu possivelmente pela adição de MCC que provoca modificações morfológicas e melhora as propriedades da matriz polimérica, quanto ao fluxo de água.

## CONCLUSÕES

As membranas de PSF/CB (M2) e PSF/MCC (M3) apresentaram uma melhor resistência mecânica devido a uma estrutura sem macrovazios, mais uniforme, o que as torna mais resistente a

elevadas pressões. A membrana PSF/MCC (M3) apresentou maior fluxo de permeado devido a sua morfologia o que influencia diretamente as propriedades de transporte de água.

**Agradecimentos.** Os autores agradecem á *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (Fapergs)*, *Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista (UNESP)* e *Universidade de Caxias do Sul*, ao *CNPq* e *Cellulose Riograndense S.A.*

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mulder M “*Basic Principles of Membrane Technology*”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1996) pp. 49–51, 56–58.
- [2] Cheryan M “*Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*”. Technomic Publishing Company, Inc., USA (1998)
- [3] Kim J-H, LEE K-H “Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion”, *J. Membrane Science*, **138**, 153 (1998)
- [4] Bondeson D, Mathew A, Oskman K “Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis”, *Cellulose*, **13**, 171 (2006)
- [5] N-S Hon D, Shiraishi N “*Wood and cellulosic Chemistry*”, 2<sup>a</sup> edição, ed. Marcel Dekker, New York, 2000
- [6] Mulder M “*Basic Principles of Membrane Technology*”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands pp. 40–50, 62–64 (1996)
- [7] Cheryan M “*Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*”, Technomic Publishing Company, Inc., USA pp. 345–494 (1998)
- [8] Eichhorn SJ, Baillie CA, Zafeiropoulos N, Mwaikambo LY, *et.al.* Review – Current international research into cellulosic fibres and composites, *J. Materials Science*, **36**, 2107 (2001)
- [9] Hon N-SD, Shiraishi N “*Wood and cellulosic Chemistry*”, 2<sup>a</sup> edição, ed. Marcel Dekker, New York, 2000. duplicada
- [10] Eisen M, Semiat R, Vainrot N “Novel membranes for reverse osmosis, nanofiltration and ultrafiltration”. United States Patent, 60/956, 843 (2007)
- [11] Gontard N, Guilbert S “Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatingS”, *Lebensm. Wiss. Technol.*, **29(1-2)**, 10 (1995)
- [12] Barud HS, Ribeiro CA, Crespi MS, Martines MA, Dexpert-Ghys J, Marques RFC, *et al.* “Thermal characterization of bacterial cellulose–phosphate composite membranes”, *J. Thermal Analysis Calorimetry*, **87**, 815 (2007)
- [13] Lee KW, Seo BK, Nam ST, Han MJ “Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes”, *Desalination*, **159**, 289 (2003)
- [14] Morelli FC “*Nanocompósito de PP/PP-g-AM*” Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009
- [14] Donini ANi, De Salvi TBD, Fukumoto KF, Lustri RW, Barud SH, Marchetto R, Messaddeq Y, Ribeiro JLS “Biosíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana”, *Ecl. Quím., São Paulo*, **35(4)**, 165 (2010)
- [15] Harbert AC, Borges CP, Nobrega R “*Processos de separação com membranas*”. Rio de Janeiro: E-papers 2006