



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

MODIFICAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS HIDROFÓBICAS DA SUPERFÍCIE DE MEMBRANA DE PVDF COM ENXERTO DE PEG VIA POLIMERIZAÇÃO

Thieli C. Mortari¹, Maurício K. Silva¹, Lígia D.F. Marczak¹, Isabel C. Tessaro¹

¹ Laboratório de Separação com Membranas
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL
E-MAIL: thieli@enq.ufrgs.br

Resumo: Para modificar a característica hidrofóbica da superfície de membranas comerciais de MF de PVDF, cadeias hidrofílicas de polietileno glicol (PEG) foram introduzidas nas membranas por meio da técnica de enxerto via polimerização. A modificação das membranas foi realizada com um agente oxidante como iniciador, monômeros PEG como enxerto e um agente de terminação para encerrar a polimerização. O fluxo de água destilada das membranas foi medido antes e após a modificação química a fim de avaliar o efeito dos diferentes agentes oxidantes utilizados, ozônio e persulfato de sódio, bem como as diferentes concentrações de PEG. A morfologia da superfície das membranas modificadas foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens mostraram que a concentração de enxerto é proporcional à concentração do monômero. Os resultados de fluxo permeado de água sugerem que o aumento da hidrofilicidade das membranas modificadas de PVDF foi alcançado.

Palavras-chave: hidrofilicidade, polifluoreto de vinilideno, polimerização, modificação de membranas, polietileno glicol

1. Introdução

A aplicabilidade dos processos de separação por membranas tem aumentado com o tempo e atualmente são utilizados em diversas áreas como na indústria alimentícia e farmacêutica, no tratamento de efluentes, na medicina, na biomedicina e na área de biotecnologia. Porém, as incrustações (*fouling*) têm sido consideradas um obstáculo para uma maior aplicabilidade dos processos de separação por membranas, pois sua ocorrência resulta na diminuição do fluxo permeado, o que conduz a uma diminuição da eficácia do processo de separação com membranas. No caso de incrustações causadas pela adsorção de proteínas nas membranas, uma interação hidrofóbica tem sido considerada como fator dominante para melhorar a eficiência da filtração. Esta eficiência é influenciada por diversos fatores, tais como cargas de superfície, hidrofilicidade, além do tamanho e distribuição dos poros da membrana.

Estudos demonstram que membranas hidrofílicas são menos suscetíveis ao *fouling* quando comparadas com membranas de características hidrofóbicas, porém sofrem limitações em seu uso, por serem mais suscetíveis a impactos térmicos e químicos (Osada e Nakagawa, 1992) e possuírem baixa resistência mecânica (Peng e Escobar, 2001). Com base nestes estudos, considera-se que uma membrana ideal para tratamento de águas industriais residuais deve possuir as excelentes propriedades mecânicas e a alta resistência química de uma membrana

hidrofóbica, bem como a baixa tendência às incrustações das membranas hidrofílicas.

Polifluoreto de vinilideno (PVDF), polímero hidrofóbico, é um material amplamente utilizado em membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e nanofiltração (NF) visto suas propriedades, como excelente resistência química, boa estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas (Wang *et al*, 2001).

Membranas fabricadas com polímeros a base de flúor, tais como PVDF, têm sido extensivamente estudadas a fim de avaliar as alterações de suas propriedades de superfície através da introdução de vários grupos funcionais.

Recentemente, a técnica de enxerto via polimerização para a modificação química das superfícies de polímeros tem sido extensivamente estudada. De acordo com estudos de Young *et al* (2000), o método de enxerto via polimerização é muito atraente, pois é possível controlar a aderência de partículas na superfície do substrato.

O produto polimérico obtido de um processo de enxerto é chamado de copolímero de enxerto. Um copolímero de enxerto é composto de uma cadeia principal ao longo da qual existem novas cadeias poliméricas ligadas, chamadas de cadeias enxertadas. As

características básicas requeridas para um copolímero de enxerto são hidrofiliicidade, flexibilidade e solubilidade, características estas encontradas no polietileno glicol, PEG (Torchilian e Trubetsky, 1995). O PEG é um dos materiais sintéticos mais comumente utilizado como polímero de enxerto por possuir característica hidrofílica, o que reduz a interação de diferentes solutos com a membrana, diminuindo assim a formação de incrustações (Li *et al.*, 2005). A alta flexibilidade das cadeias de PEG também contribui na rejeição de partículas na superfície do substrato. Além disso, o PEG possui baixa toxicidade (Pang, 1993) e não é biodegradável (Zalipsky, 1995), características que o torna a escolha ideal para utilização na indústria de purificação de água. O sucesso da utilização de PEG como copolímero de enxerto em membranas depende da capacidade do processo de fixar as cadeias de PEG na superfície da membrana utilizando processos de modificação adequados.

A modificação da superfície é considerada como uma técnica efetiva para alterar as propriedades químicas da membrana, preservando a microestrutura da superfície (Nabe e Belfort, 1997). Devido a sua facilidade de uso e de controle na introdução das cadeias de PEG na membrana, a modificação da superfície através da polimerização tem apresentado vantagens sobre outros métodos (Kato *et al.*, 2003). O enxerto pode ser alcançado através de diferentes técnicas: por meio da mistura de polímeros na etapa de fabricação da membrana, acoplamento químico ou via polimerização de enxerto. Para a modificação das membranas via copolimerização de enxerto, sítios ou grupos reativos na superfície da membrana devem ser introduzidos ou criados através de uma das seguintes técnicas: indução com ozônio, com agentes oxidantes, via irradiação UV, brilho de descarga ou método de superfície iniciada (ATRP). A técnica de oxidação química tem como vantagem a natureza não-destrutiva da membrana, o baixo custo empregado na técnica e a facilidade de ligação entre o polímero e a membrana (Freger e Belfur, 2002).

Portanto, as membranas de PVDF com superfície modificada por enxerto de PEG via polimerização aumentam suas aplicações, principalmente em processos de biosseparação e em biorreatores.

Controlar a densidade e o comprimento das cadeias enxertadas do monômero PEG é tão importante quanto ligá-las à superfície das membranas. Segundo Gullinkala e Escobar (2008) a polimerização excessiva provoca obstrução dos poros da membrana. Assim, um agente de terminação faz-se necessário para encerrar a propagação de enxerto de PEG.

O presente trabalho estuda o enxerto de PEG em uma membrana comercial de microfiltração de PVDF através dos radicais livres produzidos pela oxidação química. O objetivo deste estudo foi modificar a superfície da membrana de PVDF com enxerto de PEG pela exposição da membrana a dois agentes oxidantes: ozônio e persulfato de sódio. O fluxo de água das membranas antes e após o tratamento foi medido para

avaliar a alteração da hidrofobicidade das membranas após o enxerto via polimerização.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação do Módulo

Os módulos utilizados foram confeccionados a partir de membranas de fibras ocas de microfiltração comerciais, com diâmetro médio de 0,1 μm , constituídas de polifluoreto de vinilideno (PVDF).

Cada módulo contém 10 fibras de PVDF, com comprimento médio de 20 cm e possui e área de permeação de aproximadamente $6 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. As fibras foram introduzidas em um suporte e fixadas a ele com cola epóxi de cura final de 24 horas. O módulo foi confeccionado de forma a garantir que a coleta do permeado fosse realizada apenas por uma das extremidades das fibras, logo, o lúmen da outra extremidade foi completamente obstruído. Para cada experimento foi utilizado um módulo novo, confeccionado com, no mínimo, 24 horas de antecedência, pois este tempo é necessário para a secagem completa da cola utilizada.

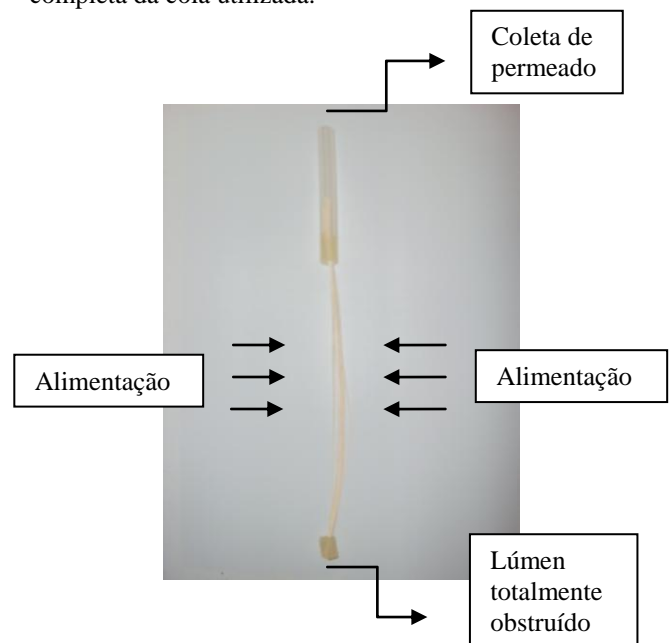


Figura 1. Fotografia do módulo de fibra oca

2.2 Oxidação das Membranas

A modificação da superfície de membranas de microfiltração de PVDF disponível comercialmente foi iniciada por um agente oxidante, ozônio ou persulfato de sódio, com o objetivo de produzir radicais livres na superfície das membranas.

2.2.1 Tratamento com Ozônio

O ozônio utilizado nos experimentos foi gerado por um gerador de ozônio (Ozonium Systems, OS-6D), utilizando um cilindro de oxigênio 4.0. A concentração e a vazão de ozônio foram fixadas em torno de 1900 mg.L^{-1} de O_3 e de $2,5 \text{ L.min}^{-1}$, respectivamente. O gás ozônio foi

borbulhado em uma proveta contendo 750 mL de água destilada por 30 minutos a fim de se obter um banho ozonizado. Para absorção do residual de ozônio não dissolvido na água, um frasco contendo solução 2% de iodeto de potássio (KI) foi conectado à proveta contendo água, como ilustrado na Figura 2. Para produzir radicais livres na superfície das membranas, este banho ozonizado foi permeado através do módulo de membranas de PVDF, a uma pressão de 300 mmHg, com o auxílio de uma bomba de vácuo (Prismatec, modelo 131). Os módulos de membrana foram pré-imersos em álcool etílico por 10 minutos antes da permeação da água ozonizada para facilitar a permeação da água. O tratamento com ozônio foi realizado em três diferentes tempos (3, 5 e 7 minutos) a fim de verificar a influência deste tempo no posterior tratamento da membrana. Segundo Yung *et al* (2008), um aumento do tempo de pré-tratamento de membranas com ozônio resulta em um aumento na quantidade de sítios ativos na superfície das membranas, porém um tempo excessivo de exposição ao ozônio pode causar degradação na superfície das membranas. Segundo Young *et al* (2000) o tempo de tratamento com ozônio deve ser inferior a 10 minutos para se obter um grau de enxerto mantendo a resistência mecânica das membranas.

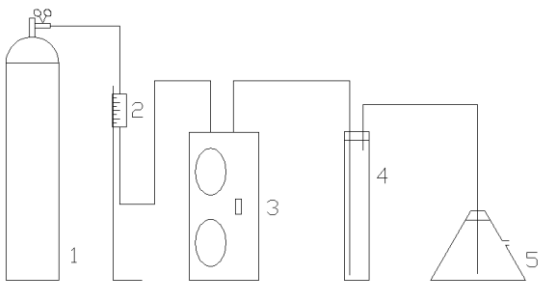


Figura 2. Fluxograma simplificado do sistema de ozonização. 1 - Cilindro de O₂; 2 - Rotâmetro; 3 - ozonizador; 4 - proveta contendo água; 5 - frasco contendo KI para absorção do ozônio residual.

2.2.2 Tratamento com Persulfato de Sódio

O persulfato de sódio utilizado nos experimentos foi adquirido da *Synth* e sua concentração foi fixada em 10%, com base nos estudos de Gullinkala e Escobar (2008). A solução de persulfato de sódio foi permeada através das membranas com o auxílio de uma bomba de vácuo. O tratamento com este agente oxidante foi realizado em três diferentes tempos (5, 10 e 15 minutos) a fim de verificar a influência deste tempo no posterior tratamento da membrana.

2.3 Enxerto via Polimerização

Cadeias de monômeros de PEG foram covalentemente ligadas aos radicais livres formados na superfície da membrana por meio da permeação de soluções de diferentes concentrações de PEG 2000 (Merck-Schuchardt), por 10 minutos, em uma pressão de operação de 300 mmHg. Foram utilizadas quatro concentrações de solução de polietileno glicol (5%, 10%,

15% e 20% em massa) a fim de avaliar a influência da concentração no enxerto das membranas.

Para controlar a densidade e o comprimento das cadeias enxertadas foi utilizada uma solução de 0,5% de 2- mercaptoetanol como agente de terminação.

Uma ilustração esquemática do processo de enxerto via polimerização, com iniciação de um agente oxidante, em membranas de PVDF é apresentada na Figura 3.

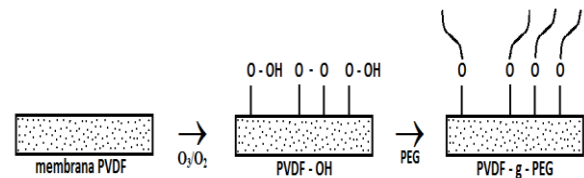


Figura 3. Ilustração esquemática do processo de enxerto via polimerização em membranas de PVDF.

Conforme mostrado na Figura 3, o processo de enxerto pode ser dividido em duas etapas. A primeira etapa consiste em produzir grupos hidroxila na superfície da membrana por meio do tratamento com um agente oxidante (PVDF-OH). A segunda etapa consiste na introdução do monômero PEG nos sítios ativos formados na superfície da membrana (PVDF-g-PEG), com posterior término dessa reação de polimerização utilizando um agente de terminação, 2-mercaptoetanol.

2.4 Fluxo Permeado de Água

Todos os experimentos de permeação de água foram realizados a temperatura ambiente (~25 °C). O fluxo permeado foi calculado para diferentes pressões através da equação 1:

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

onde os parâmetros J , V , A , t são respectivamente: fluxo permeado (m.s⁻¹), volume permeado (m³), área da membrana (m²) e tempo de permeação (s).

2.5 Caracterização da Morfologia das Membranas

A modificação da superfície das membranas foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As fotomicrografias das membranas modificadas e sem tratamento foram feitas com o auxílio de um microscópio JSM-6060 (JEOL, Japão), a 10 kV. As amostras foram secas e metalizadas com ouro antes da análise.

3. Resultados e Discussão

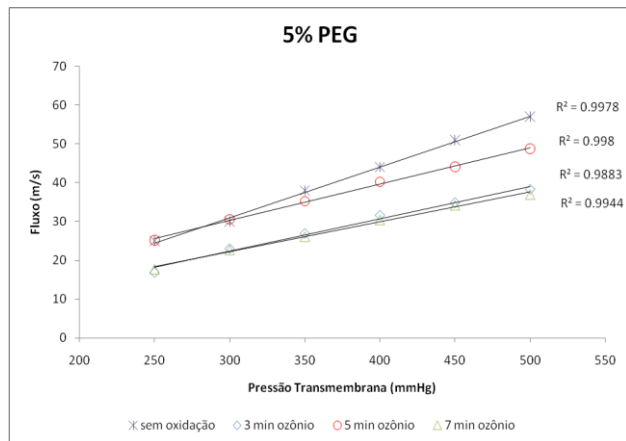
A fim de modificar a característica hidrofóbica das membranas de PVDF, PEG, um polímero hidrofílico foi introduzido na superfície da membrana pelo processo de enxerto via polimerização. A seguir serão apresentados os resultados obtidos para os dois diferentes agentes oxidantes, ozônio e persulfato de sódio.

3.1 Tratamento com Ozônio

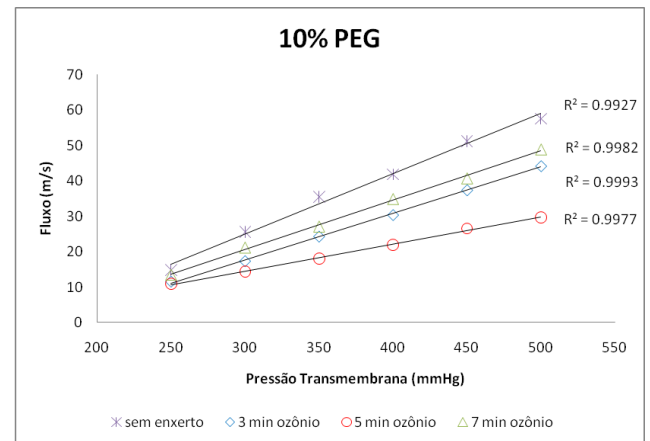
3.1.1 Avaliação do Fluxo Permeado de Água

Para os módulos tratados com ozônio, foi avaliada a influência de diferentes tempos de exposição da membrana ao ozônio no processo de enxerto. Foram testados os tempos de 3, 5 e 7 minutos.

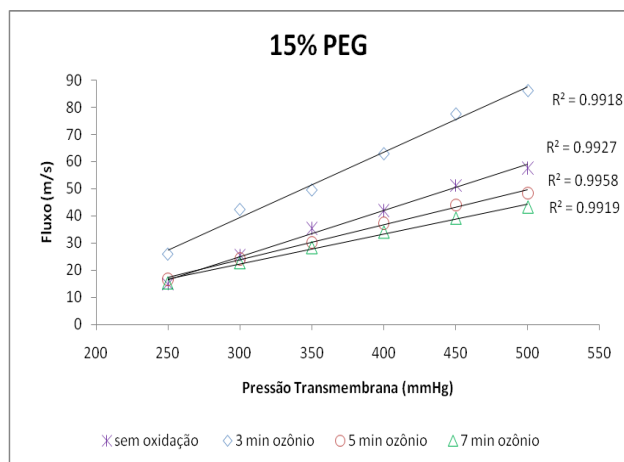
A Figura 4 mostra o comportamento do fluxo permeado em diferentes pressões, para os diferentes tempos de exposição da membrana ao ozônio e para as diferentes concentrações de PEG. Para fins de comparação, a Figura 4 mostra os valores da permeabilidade hidráulica obtidos com um módulo de membranas de PVDF sem tratamento; estas membranas apenas foram pré-tratadas com álcool etílico.



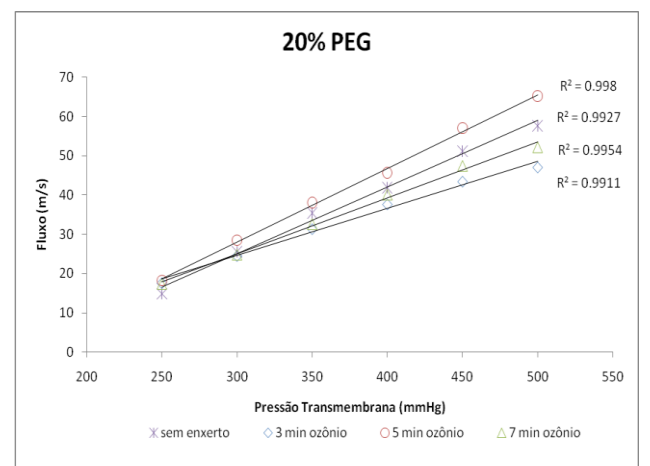
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4. Comportamento do fluxo permeado de água nas membranas modificadas e sem tratamento em diferentes pressões. Enxerto com soluções de PEG em diferentes concentrações: (a) 5% PEG, (b) 10% PEG, (c) 15% PEG, (d) 20% PEG.

Como se pode observar na Figura 4, para baixas pressões não é possível visualizar significativas alterações nos valores do fluxo.

Sabe-se que o fluxo permeado é inversamente proporcional a espessura da membrana, ou seja, quanto maior a espessura menor o fluxo. Já para camadas de mesma espessura, pode-se supor que a polimerização do PEG na superfície da membrana pode acarretar em dois efeitos: diminuição da porosidade da membrana, que causa uma diminuição do fluxo permeado, e aumento da hidrofobicidade da membrana, que causa um aumento do fluxo permeado. Logo, como estes dois efeitos competem

em sentidos opostos ao da variável medida, deve-se buscar o ponto ótimo destas modificações.

Pode se observar, com base na Figura 4, que há dois comportamentos distintos. Nas Figuras 4(a) e 4(b), experimentos realizados com menor concentração de PEG, 5% e 10%, respectivamente, o fluxo permeado das membranas modificadas não superou o fluxo das membranas sem tratamento, em nenhum dos três tempos de exposição da membrana ao ozônio. Já nas Figuras 4(c) e 4(d) houve um tempo de exposição da membrana ao ozônio, em cada concentração, onde o fluxo permeado das

membranas tratadas superou o fluxo da membrana sem tratamento.

Para baixas concentrações de enxerto, uma menor camada de monômeros hidrofílicos está fixada nas membranas e um maior recobrimento dos poros pode ter ocorrido, ou seja, o efeito de diminuição do fluxo supera o efeito de aumento. Assim, concentrações baixas de polietileno glicol não se mostraram satisfatórias na mudança da hidrofiliicidade das membranas de PVDF.

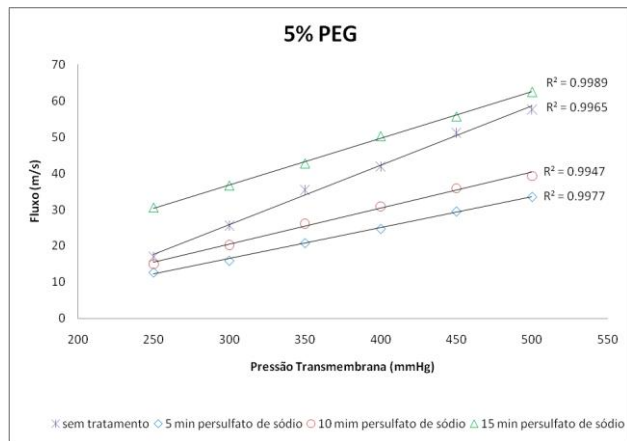
Nos experimentos com concentração de polietileno glicol de 15% e 20%, por sua vez, houve um tempo ótimo de oxidação que alterou positivamente a hidrofiliicidade das membranas enxertadas.

3.2 Tratamento com Persulfato de Sódio

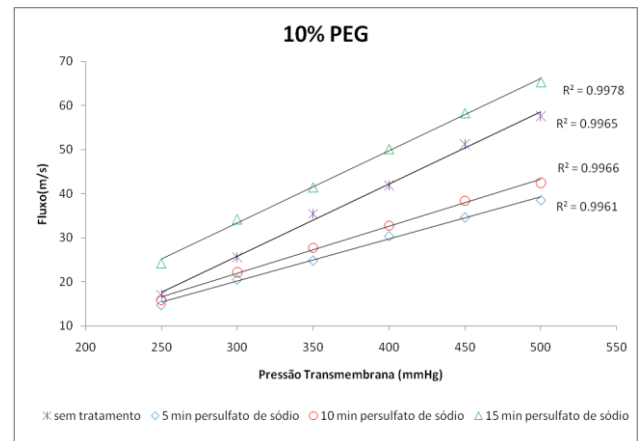
3.2.1 Avaliação do Fluxo Permeado

Para os módulos tratados com persulfato de sódio foi avaliada a influência do tempo de oxidação desta solução no posterior enxerto. Foram testados tempos de 5, 10 e 15 minutos.

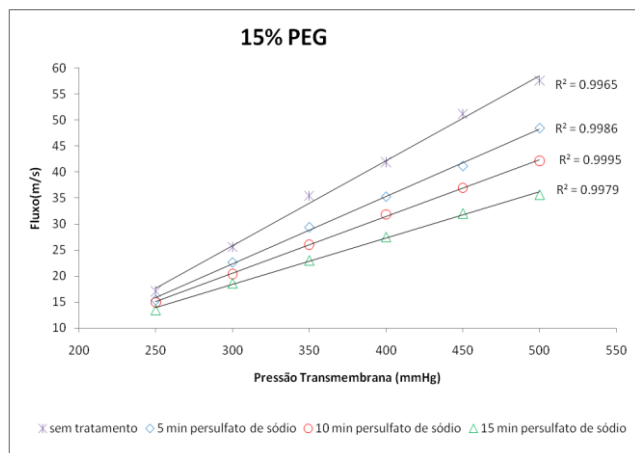
A Figura 5 mostra o comportamento do fluxo permeado de água destilada em diferentes pressões, para os diferentes tempos de exposição da membrana à solução de 10% de persulfato de sódio. Para fins de comparação, a Figura 5 mostra os valores da permeabilidade hidráulica obtidos com um módulo de membranas de PVDF sem o enxerto via polimerização; estas membranas apenas foram pré-tratadas com álcool etílico.



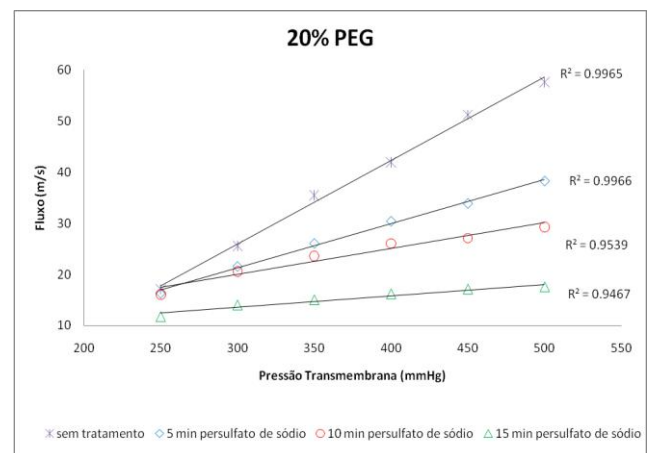
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. Comportamento do fluxo permeado de água nas membranas modificadas e sem tratamento em diferentes pressões. Enxerto com soluções de PEG em diferentes concentrações: (a) 5% de PEG, (b) 10% de PEG, (c) 15% de PEG, (d) 20% de PEG.

Como se pode observar nas Figuras 5(a) e 5(b), os experimentos realizados com baixas concentrações de polietileno glicol, 5% e 10% respectivamente, apresentaram um desempenho de fluxo superior ao fluxo

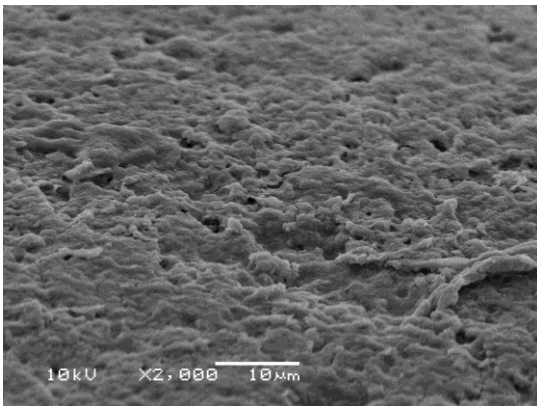
das membranas sem tratamento apenas para o tempo de exposição ao persulfato de sódio igual a 15 minutos. Possivelmente, os tempos de 5 e de 10 minutos não foram suficientes para oxidar toda a superfície das membranas.

Pelas Figuras 5(c) e 5(d), pode se notar que para altas concentrações de polietileno glicol, 15% e 20% respectivamente, não se obteve, com os tempos estudados, fluxo permeado nas membranas modificadas superior ao fluxo nas membranas sem tratamento. Uma possível explicação é que concentrações superiores a 10% de PEG podem criar uma superfície densa de exerto, diminuindo assim o fluxo permeado de água. Gullinkala e Escobar (2008) em seus estudos relataram que uma concentração superior a 10% satura a superfície da membrana, diminuindo assim o fluxo permeado. Este resultado está de

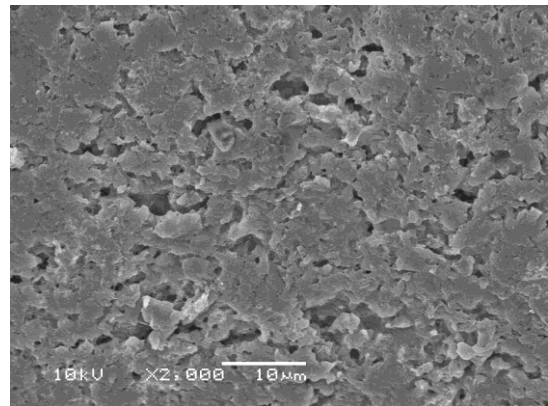
acordo com estudos de Yung *et al* (2008) que relatam que existe uma limitação do crescimento da cadeia polimérica na superfície das membranas em concentrações de PEG superiores a 10%.

3.2.2 Morfologia da superfície das membranas modificadas

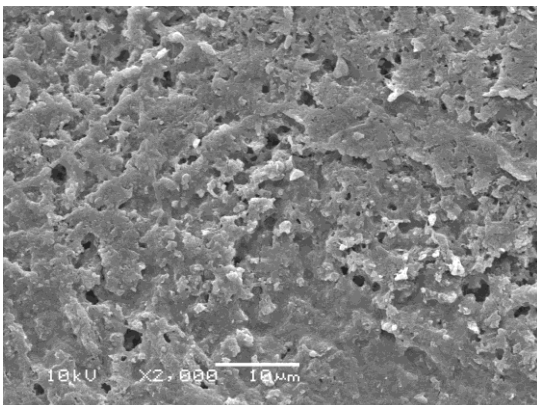
A morfologia da superfície das membranas modificadas e sem tratamento foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).



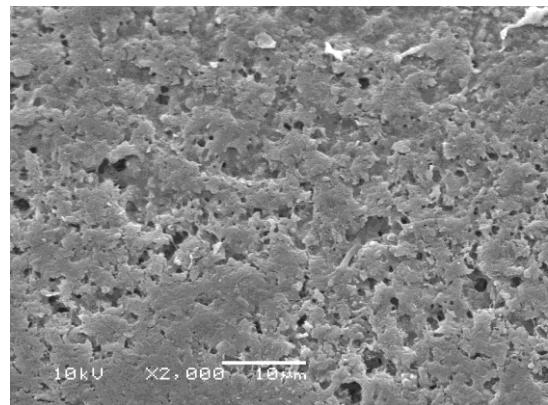
(a)



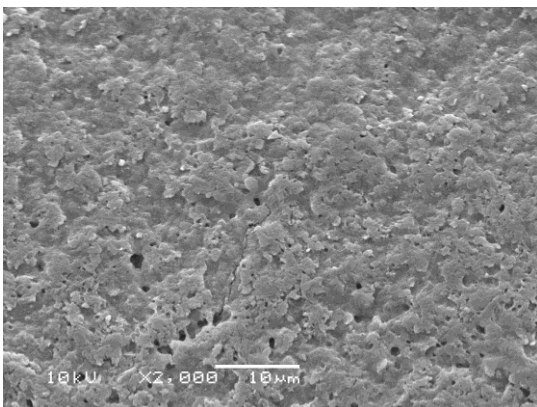
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6. Imagens obtidas por MEV da superfície de membranas sem tratamento (a) e de membranas modificadas com 5% PEG (b), 10% PEG (c), 15% PEG (d) e 20% PEG (e). Membranas expostas à solução de 10% de persulfato de sódio por 5 minutos.

As fotomicrografias foram feitas em 10kV, em uma ampliação de 2000 vezes e podem ser visualizadas na Figura 6. Estas fotomicrografias são oriundas de membranas tratadas com solução 10% de persulfato de sódio e tempo de permeação de 5 minutos.

Como pode ser observada pela Figura 6, a estrutura porosa da superfície da membrana de PVDF foi modificada. Conforme o esperado, um aumento na concentração de polietileno glicol aumenta a cobertura da superfície da membrana, tornando-a mais homogênea. Provavelmente, o tamanho dos poros da membrana foi reduzido ligeiramente, devido à quantidade de enxerto do polímero PEG na superfície da membrana. Uma vez que as membranas revelam uma estrutura mais fechada, as propriedades de transporte através das membranas podem ter sido prejudicadas, resultando em menor fluxo de água. As fotomicrografias ratificam os resultados de fluxo permeado apresentados na Figura 5.

4. Conclusão

Neste trabalho, membranas de PVDF de microfiltração foram enxertadas com o polímero hidrofílico PEG através de polimerização, utilizando ozônio ou solução de persulfato de sódio como agente oxidante.

Os experimentos utilizando ozônio como agente oxidante apresentaram dois comportamentos distintos: para as menores concentrações estudadas, as membranas tratadas não superaram o fluxo permeado de água das membranas sem tratamento, possivelmente devido à fina cobertura de PEG na superfície da membrana; para as maiores concentrações estudadas, obteve-se um tempo ótimo de tratamento com ozônio onde o fluxo das membranas tratadas superou o fluxo das membranas sem tratamento.

Para o grupo de experimentos que utilizou solução de persulfato de sódio como agente oxidante, foi possível verificar um tempo ótimo de exposição da membrana ao oxidante, de 15 minutos, para as baixas concentrações de PEG testadas. Para as altas concentrações de PEG testadas, não foi possível superar o fluxo das membranas sem tratamento, possivelmente devido à saturação que a camada hidrofílica de PEG causou na membrana.

As fotomicrografias comprovam os dados obtidos para as medidas de fluxo permeado de água, pois é possível visualizar que o aumento na concentração de PEG aumenta a cobertura na superfície da membrana.

Com base nos resultados preliminares obtidos neste trabalho é possível afirmar que a modificação da hidrofobicidade da superfície de membranas de PVDF via enxerto de polimerização foi satisfatória.

5. Referências

- FREGER, V.; GILRON, J.; BELFUR, S. TFC polyamide membranes modified by grafting hydrophilic polymers: An FT-IR/AFM/TEM study. *J. Membr. Sci.*, v. 209, p. 283-292, 2002.
- GULLINKALA, T.; ESCOBAR, I. Study of the hydrophilic-enhanced ultrafiltration membrane. *Environmental Progress*, v. 27, p. 210-217, 2008.
- KATO, K.; UCHIDA, E.; UYAMA, Y.; IKADA, Y. Polymer surfaces with graft chains. *Prog. Polym. Sci.*, v. 28, p. 209-259, 2003.
- LI, L. Y.; CHEN, S. F.; ZHENG, J.; RATNER, B. D.; JIANG, S. Y. Protein adsorption on oligo(ethylene glycol)-terminated alkanethiolate self-assembled monolayers: the molecular basis for nonfouling behavior. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 2934, 2005.
- NABE, A.; STAUDE, E.; BELFORT, G. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions. *J. Membr. Sci.*, v. 133, p. 57-72, 1997.
- OSADA, Y.; NAKAGAWA, T. Membrane science and technology, v. 290, Marcel Dekker, New York, 1992.
- PANG, S. N. J. Final report on the safety assessment of polyethylene glycols (PEGs)-6, -8, -32, -75, -150, -14M, -20M. *J. American College of Toxicology*, v. 12, p. 429-456, 1993.
- PENG, W.; ESCOBAR, I. Rejection efficiency of water quality parameters by reverse osmosis (RO) and nan filtration (NF) membranes. *Environmental Sci. and Technology*, v. 37, p. 4435-4441, 2001.
- TORCHILIAN, V. P.; TRUBETSKOY, V. S. Wich polymers can make nanoparticulate drug carriers long-circulating? *Advance Drug Delivery Reviews*, v. 16, p. 141-155, 1995.
- WANG, P.; TAN, K. L.; KANG, E. T.; NEOH, K. G. Synthesis, characterization and anti-fouling properties of poly(ethylene glycol) grafted poly(vinylidene fluoride) copolymer membranes. *J. Mater. Chem.*, v. 11, p. 783-789, 2001.
- YOUNG, W.; JOE-HONG, K.; KWANG-HO, C.; YOON-SIK, L.; CHUNG-HAK, L. Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization. *J. Membr. Sci.*, v. 169, p. 269-276, 2000.
- YUNG, C.; YU-JU, S.; RUOH-CHYU, R.; AKON, H.; WEN-YIH, C.; JUIN-YIH, L. Preparation of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly(ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility. *J. Membr. Sci.*, v. 309, p. 165-174, 2008.
- ZALIPSKY, S. Chemistry of polyethylene glycol conjugates with biologically active molecules. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 16, p. 157-182, 1995.