



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO
E OSMOSE INVERSA SUBMETIDAS À PERMEAÇÃO DE *n*-
HEXANO E CO₂ DENSO**

**KATIA REZZADORI
Engenheira de Alimentos
MSc. Engenharia de Alimentos**

**FLORIANÓPOLIS
2014**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS**

KATIA REZZADORI

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO
E OSMOSE INVERSA SUBMETIDAS À PERMEAÇÃO DE *n*-
HEXANO E CO₂ DENSO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Área de concentração:
Desenvolvimento de Processos na
Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos
Cunha Petrus

Coorientador: Prof. Dr. Marco Di
Luccio

**FLORIANÓPOLIS
2014**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rezzadori, Katia

Caracterização de Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa Submetidas à Permeação de n-Hexano e CO₂ Denso / Katia Rezzadori; orientador, José Carlos Cunha Petrus / coorientador, Marco Di Luccio – Florianópolis, SC; 2014.

211 pg.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programade Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Inclui referências

1. Engenharia de Alimentos. 2 polymeric membranes. 3. organic solvents. 4. dense carbon dioxide.5. physicochemical and morphological properties.I. Petrus, José Carlos Cunha. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.

Katia Rezzadori

**CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO
E OSMOSE INVERSA SUBMETIDAS À PERMEAÇÃO DE *n*-
HEXANO E CO₂ DENSO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Alimentos e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Florianópolis, 15 de maio de 2014.

Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Orientador

Prof. Dr. Marco Di Luccio
coorientador

Banca Examinadora:

Dra. Isabel Cristina Tessaro

Dra. Helen Conceição Ferraz

Dra. Cíntia Soares

Dra. Sandra Regina Salvador Ferreira

Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

AGRADECIMENTOS

Como é difícil fazer uma lista de agradecimentos, sabendo que são tantas as pessoas que colaboram conosco e que nos possibilitam a realização de um sonho! E nesses quatro anos foram muitas as pessoas que me ajudaram a construir o sonho de ser Doutora...

Como não é possível citar todas essas pessoas, destacamos:

À Deus por me orientar a escolher o melhor caminho para cada passo de minha vida.

Aos meus orientadores Prof. Dr. José C.C. Petrus e Prof. Dr. Marco Di Luccio pela orientação, incentivo, confiança e pelas valiosas contribuições para realização deste trabalho e para meu crescimento profissional.

Aos colegas do LABSEM (Laboratório de Separação com Membranas): Carla, Guiherme, Fabiana Luisa, Fabiana, Karina, Silvia e Vanessa; e especialmente ao Fred, à Mariane e à Julia, que abraçaram comigo meu projeto de Tese e não mediram esforços para que tudo pudesse ser cumprido da melhor maneira possível! Obrigada pela ajuda, pela amizade e pelos bons momentos compartilhados!

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos e à Universidade Federal de Santa Catarina.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado.

A la Profesora Dr. Laura Palácio y a los profesores Dr. Pedro Prádanos y Dr. Antonio Hernandez, por la receptibilidad en Valladolid y gran conocimiento divididos. Al Grupo de Superficies y Materiales Porosos, por completo, por acogerme tan amablemente.

À Prof. Dra. Sandra Regina Ferreira e ao Prof. Dr. Vladimir de Oliveira por ceder o espaço físico e a infraestrutura do Latesc para realização de parte experimental desta Tese.

Ao colega e amigo Josamaique, que foi fundamental para realização dos ensaios com CO₂ denso. Obrigada pela paciência e por toda a ajuda despendida!

Ao Prof. Dr. Daniel Walker Tondo da Universidade Federal Tecnológica do Paraná, pelas análises de FTIR.

Ao LCP da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises de ângulo de contato.

AO LCME da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises de MEV.

À Prof. MSc. Maria Tereza Friedrich (CEPA/UPF) pelo auxílio nos ensaios de cromatografia.

À minha tia Salette pelas orações e apoio durante todo este percurso!

A mis amigas Camila, Yris y Bea! Gracias por hacerem de mis días en Valladolid más felices!

Às minhas colegas e amigas de Pós-Graduação Marta, Daniela, Natália, Patrícia pela ajuda e bons momentos compartilhados e pela oportunidade de dividir uma rara e eterna amizade.

Às minhas amigas Janaina, Marcinha e Luziane pelo apoio, pelas longas conversas e desabafos e pelos longos anos de amizade e que perdure eternamente, mesmo que muitas vezes à distância, essa amizade que tanto estimo!

À Marieli, pela amiga a qual se tornou, pelas palavras de força e carinho durante o período de Estágio Doutoral na Espanha e também pelos bons momentos vividos no Velho Mundo!

E em especial aos meus maiores incentivadores: aos meus pais, Leonir e Nair, meu irmão Tiago, meus tios Rosa e Diomário, meu noivo Sérgio e sua família. Por mais que eu procurasse palavras, elas não seriam suficientes para definir o que eu sinto por vocês! Obrigada pelo exemplo, pela força, paciência, incentivo, enfim, obrigada por todo amor! Dedico este trabalho a vocês!

A todos aqueles que torceram e que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigada!

RESUMO

A aplicação da tecnologia de membranas em sistemas não aquosos ainda não está totalmente estabelecida, embora se reconheça seu potencial de inovações tecnológicas para as indústrias de alimentos, químicas e farmacêuticas. O desenvolvimento desta alternativa tecnológica está vinculado à estabilidade química das membranas, uma vez que a exposição destas a solventes orgânicos e CO₂ pode causar alterações físico-químicas e morfológicas nas membranas. Nesse contexto, esta proposta avaliou o uso de membranas comerciais poliméricas submetidas à permeação de solventes não aquosos, caracterizando-as, por meio de diferentes técnicas. Foi avaliado o comportamento e o desempenho dessas membranas na permeação e retenção de diferentes óleos comestíveis. Duas membranas de osmose inversa (OI) (BW30 e ORAK - rejeições de 99,5 e 99 % em NaCl, respectivamente) e duas membranas de nanofiltração (NF) (NF270 – rejeição de 97 % em MgSO₄ e NP030 rejeição de 80-97% em Na₂SO₄) foram utilizadas. As membranas foram caracterizadas por ângulo de contato a diferentes solventes, espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e espectroscopia de impedância (EI) antes e após os processos de permeação dos solventes. Estudou-se o condicionamento das membranas com distintos solventes (*n*-hexano, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol e butanol) em tempos de 2, 8 12 e 24 h. Após o condicionamento, o fluxo de hexano foi medido e a integridade da membrana foi avaliada. Foram realizados ensaios com CO₂ denso, em duas condições subcríticas e duas supercríticas (80 bar e 100 bar/20°C; 100 bar e 200 bar/ 80°C) em sistema estático durante 8 h. O fluxo permeado e o índice de retenção para misturas de óleo vegetais (mamona e macaúba) em hexano e em CO₂ sub e supercrítico foram determinados. Todas as membranas testadas apresentaram fluxo de hexano consideravelmente maior, quando comparado ao fluxo de água. O condicionamento com etanol levou a maiores fluxos para o hexano, nas membranas ORAK, NF270 e BW30, enquanto que a membrana NP030 não apresentou aumento de permeabilidade. Os diferentes tempos de condicionamento não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$) nos fluxos de hexano. Foi observado um aumento do ângulo de contato, redução da energia livre de superfície e aumento da componente polar após o condicionamento das membranas e permeação com *n*-hexano, o que evidencia a alteração da hidrofiliicidade destas membranas. O mesmo comportamento foi observado após a permeação

de CO₂ denso, sendo este aumento maior em condições supercríticas. Os espectros obtidos por FTIR após a permeação do hexano e do CO₂ denso indicaram a redução da transmitância de alguns grupos funcionais, fato que pode indicar um decréscimo na concentração do polímero devido à ocorrência do inchamento e/ou plastificação. As análises de MEV mostraram pequenas alterações na morfologia das membranas, tanto após a exposição a solventes orgânicos, bem como ao CO₂ denso. A AFM indicou aumento da rugosidade das membranas, indicando possível lixiviação de material polimérico da camada ativa ou agrupamento de sítios hidrofílicos e hidrofóbicos. A EI indicou redução da condutividade da solução dentro dos poros da membrana, sendo que essa redução foi maior quanto maior o tempo exposição das membranas ao *n*-hexano e etanol. Em sistema com *n*-hexano a membrana NP030 apresentou os melhores resultados para a retenção dos óleos analisados, sendo que a retenção do óleo de mamona foi maior (60 %). Em sistema com CO₂ denso somente foi possível analisar a permeação das membranas NP030 e ORAK com índice de retenção de 85 e 95 %, respectivamente, para o óleo de macaúba.

PALAVRAS-CHAVE: membranas poliméricas, solventes orgânicos, CO₂ denso, propriedades físico-químicas e morfológicas.

ABSTRACT

The employment of membrane technology in non-aqueous systems is not yet well established, although its innovation potential for food, chemical and pharmaceutical industries is already recognized. Development of this alternative is linked with membranes chemical stability, once their exposure to organic solvents and CO₂ may cause physico-chemical and morphological changes. In this sense, this proposal evaluates the use of commercial polymeric membranes submitted to non-aqueous solvents permeation, characterizing them towards different techniques. The behaviour and performance of the membranes was evaluated in permeation and retention of different edible oils. Two reverse osmosis (OR) (BW30 e ORAK - rejections of 99.5 and 99 % in NaCl, respectively) and two nanofiltration membranes (NF) (NF270 – rejection of 97 % in MgSO₄ and NP030 rejection of 80-97 % in Na₂SO₄) were tested. The membranes were characterized by contact angle with different solvents, infrared spectroscopy (FTIR), thermo gravimetric analysis (TGA), scanning electronic microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and impedance spectroscopy (IS) before and after the permeation with solvents processes. Membrane conditioning with different solvents (*n*-hexane, ethanol, *n*-propanol, *iso*-propanol and butanol) was studied in time-lengths of 2, 8, 12 and 24 h. After conditioning, the *n*-hexane flux was measured and membrane integrity was evaluated. Assays with dense CO₂ were performed in two subcritical and two supercritical conditions (80 bar and 100 bar/20°C; 100 bar and 200 bar/ 80°C) in static system for 8 h. The permeated flux and retention index for vegetal oil (castor beans and macauba) mixtures in *n*-hexane and in sub and supercritical CO₂ were determined. All tested membranes presented *n*-hexane flux substantially higher when compared to water fluxes. The conditioning in ethanol led to higher fluxes for *n*-hexane in membranes ORAK, NF270 and BW30, whilst NP030 did not presented increases in permeability. Different conditioning times have not presented significant differences ($p > 0.05$) on *n*-hexane fluxes. It was observed increases in contact angles, reduction on free surface energy and increase on the polar component after conditioning and permeation of the membranes with *n*-hexane, which highlights the changes in membranes hydrophilicity. The same behaviour was observed after permeation with dense CO₂, which shows greater increases in supercritical conditions. Obtained FTIR spectra after *n*-hexane and CO₂ permeation indicates the reduction on transmittance of some functional groups, which may indicate a decrease on polymeric

concentration due to the occurrence of swelling or plasticization. SEM analysis showed slight changes in membranes morphology, both after organic solvent and dense CO₂ exposure. AFM analysis showed increases in membrane roughness indicating possible leaching of polymeric material of the active layer or grouping of hydrophilic and hydrophobic sites. The IS analysis indicates reduction in solutions conductivity within membrane pores, and this reduction was greater for longer time-exposures of the membranes to *n*-hexane and ethanol. In *n*-hexane systems, the membrane NP030 presented the best results for the analysed oils retention, with higher retentions related to castor oil (60 %). In dense CO₂ systems, it was only possible to analyse the permeation of membranes NP030 and ORAK, with retention indexes of 85 and 95 %, respectively, to macauba oil.

KEY-WORDS: polymeric membranes, organic solvents, dense carbon dioxide, physicochemical and morphological properties

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AB = interações ácido-base
AFM / MFA=Atomic force microscopy /
Microscopia de força atômica
Ag = projected area
A_k = porosity of the membrane active
a_p = membrane surface area of permeation
Ar = actual area
C_{i,l} = capacitance at low frequency
C_{i,h} = capacitance at high frequency
C_{N,h} = capacitance at infinite frequency
C_p = oil concentration in the permeate
C_R = oil concentration in the retentate
CPE = elemento de fase constante
DSC = calorimetria exploratória diferencial
d = thickness of water molecules
EI / IS = Espectroscopia de impedância /
impedance spectroscopy
EtOH = etanol/etanol
FTIR = Espectroscopia de infravermelho /
infrared spectroscopy
J = fluxo permeado / permeate flux
κ = condutividade do sistema / system
conductivity
κ_d = condutividade da membrana seca / dry
membrane conductivity
κ_m = condutividade da camada ativa / active layer
conductivity
κ_p = condutividade dos poros/ pore conductivity
LW = ligações de Lifshitz-van der Waals
L_w = water permeability
MEV / SEM = microscopia eletrônica de
varredura / scanning electronic microscopy
MF = microfiltração
MMC = massa molar de corte
MMCO = mass molar cut off
m_p = mass of permeate
NF = nanofiltração / nanofiltration
n-hex = n-hexano / n-hexane

OI/RO = osmose inversa/ reverse osmosis
 P_{NF} = pressão para a nanofiltração
 P_{RO} = pressão para a osmose inversa
 PSM = Processos de Separação com Membranas
 R = oil retention
 r_p = average pore size
 R_q = root-mean-square roughness
 S = cell effective area
 t = intervalo de tempo / time
 TFC = thin film composite
 TGA = análise termogravimétrica / thermogravimetric analysis
 UF = ultrafiltração/ultrafiltration
 W = Adhesion work
 W_{water} = water adhesion work
 χ_R = mass percentage of χ in the retentate
 χ_p = mass percentage of χ in the permeate
 Z^* = Impedance
 β = selectivity factor
 γ_s^{LW} or γ_s^d = dispersive component
 γ_s^B or γ_s^P = polar component
 γ_s^+ = acid component
 γ_s^- = basic component
 γ_s^* = total surface free energy
 γ_{SV} = energia livre superficial do sólido com o vapor do líquido
 γ_{LV} = tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu vapor
 γ_{SL} = tensão interfacial entre o sólido e o líquido
 $\epsilon_{N,h}$ = permissividade na frequência infinita
 $\epsilon_{i,l}$ = permissividade em baixas frequências
 $\epsilon_{i,h}$ = permissividade em altas frequências
 ϵ_0 = permissividade do vácuo
 β_g = fator de definição da geometria dos poros / factor defining pore geometry
 Δx = espessura da camada considerada / thickness of the considered layer
 η_b = bulk water viscosity
 θ = ângulo de Young / Young angle
 θ_{app} = ângulo aparente / apparent angle

ϕr = fator rugosidade / roughness fator

σc = condutividade de portadores livres

τ_i = tempo de relaxação / relaxation time

ω = frequência angular / angular frequency

ΔP = diferencial de pressão / transmembrane pressure

μ = viscosidade / viscosity

α = fator de distribuição dos tempos de relaxação / distribution factor of relaxation times

LISTA DE FIGURAS

CAPITULO II

Figura 1:	Esquema ilustrativo da filtração convencional (a) e tangencial (b).....	40
Figura 2:	Processos com membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, limites de separação em nm e exemplo de compostos retidos.....	41
Figura 3:	Tipos de resistências ao transporte de massa através da membrana em processos de pressão dirigida.....	42
Figura 4:	Rejeição versus permeabilidade para ilustrar de forma esquemática a transição entre membranas de UF, NF e OI.....	45
Figura 5:	Estrutura de uma membrana de osmose inversa assimétrica e composta.....	47
Figura 6:	Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.....	59
Figura 7:	(a) Superfície hidrofílica ($\theta < 90^\circ$), (b) superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$).....	60
Figura 8:	Forma da gota em superfícies rugosas segundo o modelo de Wenzel.....	60
Figura 9:	Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.....	61
Figura 10:	Classificação das curvas de dispersão.....	67
Figura 11:	Circuito equivalente (capacitor de placas paralelas) usado na modelagem dos resultados de impedância...	69
Figura 12:	Diagrama de Nyquist para a solução (a) e para a solução mais membrana (b); amostra somente com solução (c) e amostra com solução mais membrana (d).....	70

CAPÍTULO III

Figure 1:	Permeate flux versus pressure for pure water and n-hexane on new membranes (a) NF270 (b) NP030; (c) BW30 e (d) ORAK at room temperature.....	93
Figure 2:	Permeability of membranes NF 270 (a), NP030 (b), BW30 (c) and ORAK (d) for all solvents and different pretreatment times at room temperature...	95
Figure 3:	n-hexane permeate flux in long term permeation runs for NF270, NP030, ORAK and BW30 at room	

	temperature (25 °C). PNF = 15 bar; PRO = 20 bar....	97
Figure 4:	Water flux before and after n-hexane permeation for (a) NF270, (b) NP030, (c) BW30 and (d) ORAK.....	98
Figure 5:	Infrared spectra for the new membranes and membranes conditioned in different solvents for 2 h for (a) NF270, (b) NP030,(c)BW30and (d) ORAK..	106
Figure 6:	Photomicrographs of membranes cross-section, new and after n-hexane permeation for 8 h.....	108

CAPÍTULO IV

Figure 1:	Scheme of the adjustment used between theoretical and experimental curves for calculation of conductance and capacitance associated with the 2nd semicircle in the Nyquist diagram, corresponding to the active layer parameters, Cmm and Gmm, and solution parameters, Cwm and Gwm.....	126
Figure 2:	Schematic representation of the impedance measurement system.....	127
Figure 3:	AFM images of membranes (1 μm x1 μm): NF270 (a1) new, (a2) EtOH 2 h, (a3) EtOH 24 h, (a4) n-hexane resistance; NP030 (b1) new, (b2) EtOH 2 h, (b3) EtOH 24 h, (b4) n-hexane resistance; ORAK (c1) new, (c2) EtOH 2 h, (c3) EtOH 24 h, (c4) n-hexane resistance; BW30 (d1) new, (d2) EtOH 2 h, (d3) EtOH 24h, (d4) n-hexane resistance.....	129
Figure 4:	n-Hexane permeate flux in long term permeation runs for NF270, NP030, ORAK and BW30 at room temperature (25 °C). ΔPNF = 15 bar; ΔPRO = 20 bar.....	132
Figure 5:	Infrared spectra for the new membranes and membranes conditioned in different solvents for 2 h for (a) NF270, (b) BW30 and (c) ORAK.....	136
Figure 6:	Nyquist diagram for KCl at pH 7 for new membranes (a) NF270; (b) NP030; (c) ORAK and (d) BW30. Symbols are experimental results and continuous lines are the model fit.....	140
Figure 7:	Frequency dependent of the conductance (a, b, c, d) and capacitance (a1, b1, c1, d1) for the membranes (a) NF270, (b) NP030, (c))ORAK and (d) BW30....	142
Figure 8:	Conductivity of free and confined solution as a function of the pH for tested conditions on each	

	membrane: (a) NF270; (b) NP030; (c) ORAK; (d) BW30.....	147
	CAPÍTULO V	
Figure 1:	Permeate sample collection scheme to macauba or castor oil / n-hexane mixtures permeation assays.....	161
Figure 2:	Castor oil permeate flux for the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30 pretreated with ethanol (2 h) + n-hexane (2 h).....	163
Figure 3:	Macauba oil permeate flux for the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30 pretreated with ethanol (2 h) + n-hexane (2 h) and ethanol (24 h) + n-hexane (2 h).....	165
	CAPÍTULO VI	
Figure 1:	Experimental unit used for static CO ₂ exposure tests.....	173
Figure 2:	Pure CO ₂ permeate flux before and after CO ₂ exposure for the membranes: (a) NF270 (b) NP030 (c) ORAK (d) BW30.....	177
Figure 3:	AFM images of: NF270 (a1, A1) new; (a2, A2) subcritical; (a3, A3) Supercritical; NP030 (b1, B1) new; (b2, B2) subcritical; (b3, B3) Supercritical; ORAK (c1, C1) new; (c2, C2) subcritical; (b3, B3) Supercritical; BW30 (d1, D1) new; (d2, D2) subcritical; (d3, D3) Supercritical. a, b, c and d are the AFM images for surfaces with areas of 5 μm ² and A, B, C and D are the 3D AFM images for surface area of 5 μm ²	180
Figure 4:	Photomicrographs of membrane cross-section, new and after CO ₂ exposure in sub and supercritical conditions for 8 h.....	188
Figure 5:	Thermogravimetric analysis for the membranes a) NF270, b) NP030, c) ORAK and d) BW30.....	190
	CAPÍTULO VII	
Figure 1:	Experimental unit used for CO ₂ -membrane separation coupled system experiments.....	199
Figure 2:	Macauba oil permeate flux for the membranes NP030 and ORAK in supercritical condition (130 bar/ 40 °C) and ΔP = 50 bar.....	201
Figure 3:	Visual aspect of membranes of membranes ORAK	

(a) and NP030 (b), showing a thin layer of macauba
oil on the surface..... 202

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO III		
Table 1:	Tested membranes characteristics.....	88
Table 2:	Solvent characteristics ^a	89
Table 3:	Membrane permeabilities to water and <i>n</i> -hexane (25 °C).....	94
Table 4:	Water contact angle for the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30 before and after conditioning assays with different non-aqueous solvents for 2 h and 24 h.....	101
Table 5:	Work adhesion, surface free energy data (γ_s) and its components: dispersive (γ_s^d), acid and basic (γ_s^+ and γ_s^-) and polar (γ_s^p) for each membrane.....	103
CAPÍTULO IV		
Table 1:	Tested membranes characteristics.....	119
Table 2:	Solvent characteristics ^a	119
Table 3:	Membrane roughness (R_q) and roughness factor (Φ_r) for the membranes studied in different conditions.....	131
Table 4:	Apparent and Young contact angles between each liquid droplet (water, formamide, diiodo methane) and the surface of membrane before (new) and after treatments.....	134
Table 5:	Adhesion work (W), surface free energy data (γ_{total}) and its components: dispersive (γ^d), polar (γ^p) and acid and basic (γ^+ and γ^-) for each membrane.....	138
Table 6:	Conductivity inside the membrane pores for both geometries (cylindrical and slit) for all studied membranes and pretreatment in pH 7.0. κ_m has been evaluated for $\Delta x = 90$ nm.....	150
CAPÍTULO V		
Table 1:	Characteristics of commercial membranes.....	160
Table 2:	Castor oil retention for each membrane.....	164
Table 3:	Macauba oil overall retention for each membrane.....	166
CAPÍTULO VI		
Table 1:	Tested membranes characteristics.....	172
Table 2:	Process parameters used in the assays of membrane	

	exposure to dense CO ₂	173
Table 3:	Average permeate fluxes for each membrane in all tested conditions (sub and supercritical), before and after CO ₂ exposure.....	178
Table 4:	: Membrane roughness calculated from different surface areas and roughness factor for each studied condition.....	182
Table 5:	Young's and apparent contact angles for new membranes and for membranes submitted to dense CO ₂	185
Table 6:	Work of adhesion (W), surface free energy data (γ_s^{total}) and its components: dispersive (γ_s^d), acid and basic (γ_s^+ and γ_s^-) and polar (γ_s^p) for each membrane.	186

CAPÍTULO VII

Table 1:	Tested membranes characteristics.....	198
Table 2:	Fatty acid composition of macauba kernel oil.....	204
Table 3:	Retention of fatty acids and selectivity factor β values for the membranes NP030 and ORAK in supercritical condition (130 bar/ 40 °C) and $\Delta P = 50$ bar.....	204

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	31
1.1 Objetivo Geral	34
1.2 Objetivos Específicos	34
1.3 Referências.....	35
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1 Processos de separação com membranas	37
2.1.1 Nanofiltração (NF).....	43
2.1.2 Osmose Inversa (OI)	45
2.2 Aplicações de membranas em sistemas não aquosos	48
2.3 Associação de membranas a processos envolvendo fluidos pressurizados.....	52
2.4 Pré-tratamento e condicionamento de membranas.....	55
2.5 Técnicas de caracterização de membranas	57
2.5.1 Ângulo de contato e Energia livre de superfície	58
2.5.2 Caracterização morfológica – MEV e AFM	62
2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	63
2.5.4 Análise Térmica - Termogravimetria (TGA).....	64
2.5.5 Espectroscopia de Impedância (EI).....	65
2.6 Referencias Bibliográficas	72
CAPÍTULO III: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA PERMEAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS.....	85
3.1 Introduction.....	87
3.2 Material and Methods	88
3.2.1 Material specifications	88

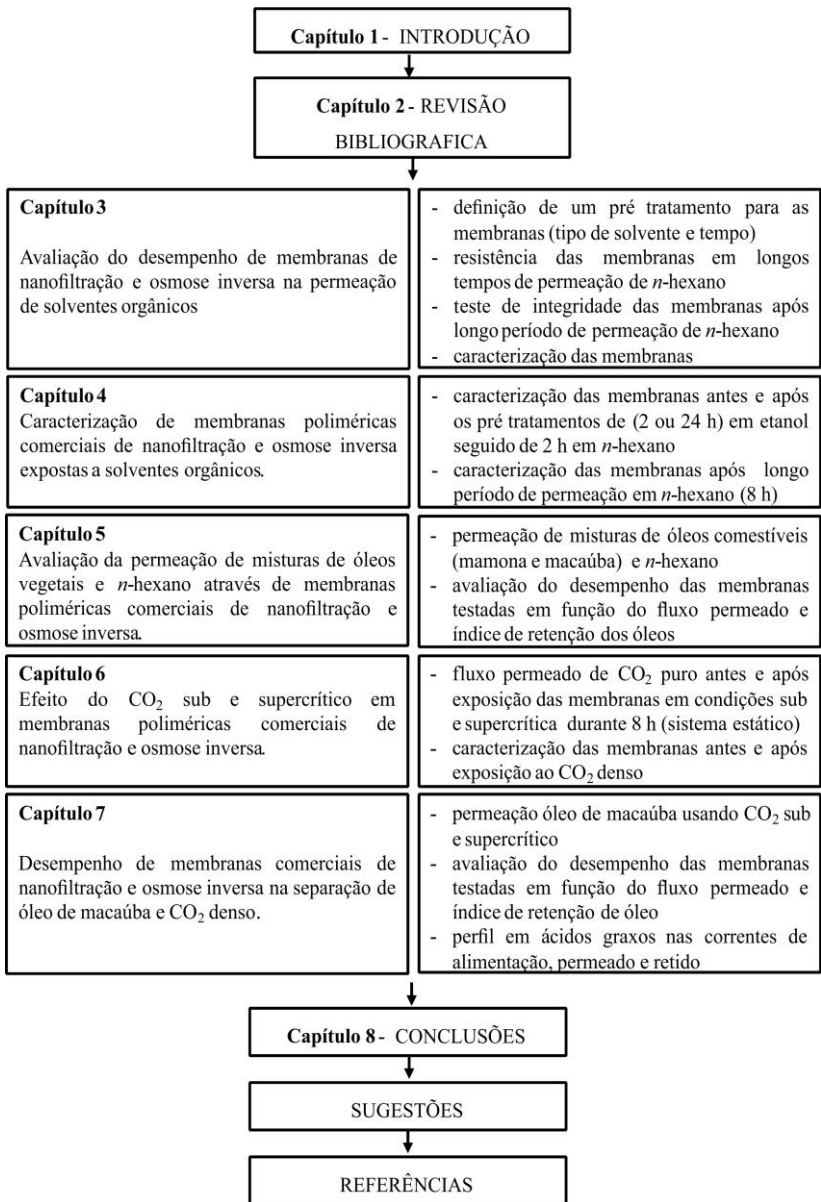
3.2.2 Experimental apparatus	90
3.2.3 Membrane Conditioning.....	90
3.2.4 <i>n</i> -hexane resistance.....	91
3.2.5 Membrane integrity	91
3.2.6 Membrane Characterisation	91
3.3 Results and discussion.....	92
3.3.1 Membrane permeability.....	92
3.3.2 Effect of membrane pretreatment on solvent flux	95
3.3.3 <i>n</i> -Hexane resistance and integrity of the membranes	97
3.3.4 Contact angle and surface energy	99
3.3.5 Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR).....	104
3.3.6 Environmental Scanning electron microscopy (ESEM)	106
3.4 Conclusions.....	109
3.5 References.....	109
CAPÍTULO IV CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA EXPOSTAS A SOLVENTES ORGÂNICOS.	115
4.1 Introduction.....	116
4.2 Material and Methods	118
4.2.1 Material specifications.....	118
4.2.2 Membrane Conditioning.....	119
4.2.3 <i>n</i> -hexane resistance.....	120
4.2.4 Membrane Characterisation	120
4.3 Results and discussion.....	128
4.3.1 Membrane Characterisation	128
4.4 Conclusions	151

4.5 References.....	152
CAPÍTULO 5: AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS E <i>n</i>-HEXANO ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA.	157
5.1 Introduction.....	158
5.2 Materials and methods	159
5.2.1. Oils and solvents.....	159
5.2.2. Membranes.....	159
5.2.3 Membrane conditioning	160
5.2.4 Permeation of oil/ <i>n</i> -hexane mixtures	160
5.3 Results and discussion	162
5.3.1 Castor oil / <i>n</i> -hexane mixtures permeation	162
5.3.2 Permeation of macauba oil / <i>n</i> -hexane mixtures	164
5.4 Conclusions.....	166
5.5 References.....	167
CAPÍTULO VI: EFEITO DO CO₂ SUB E SUPERCRÍTICO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA.	169
6.1 Introduction.....	170
6.2 Materials and methods.....	172
6.2.1 Material specifications.....	172
6.2.2 Membrane CO ₂ subcritical and supercritical static processing.....	172
6.2.3 Membrane Characterisation	174
6.3 Results and Discussion	176
6.3.1 Pure CO ₂ permeate flux	176
6.3.2 Membrane Characterisation	179
6.4 Conclusions.....	190

6.5 References	191
CAPÍTULO VII: DESEMPENHO DE MEMBRANAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE MACAÚBA E CO₂ DENSO.....	195
7.1 Introduction.....	196
7.2 Materials and methods	197
7.2.1 Material specifications.....	197
7.2.2 Membrane and CO ₂ supercritical continuous equipment...	198
7.2.3 Procedures	199
7.2.3 Chromatographic analyses.....	200
7.3 Results and Discussion	201
7.4 Conclusions.....	205
7.5 References.....	205
CAPÍTULO VIII: CONCLUSÕES.....	209

ESTRUTURA DO DOCUMENTO

Esse documento está apresentado na forma de capítulos, divididos pelos assuntos abordados conforme esquema da Figura abaixo. O Capítulo 1 apresenta a introdução geral à tese e o Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre os assuntos abordados. Os Capítulos 3 a 7 apresentam os resultados de cada etapa do trabalho e o Capítulo 8 apresenta as considerações finais.



CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem-se verificado, no âmbito das indústrias química, de alimentos e farmacêutica, a crescente necessidade de racionalizar o consumo energético, de desenvolver produtos de melhor qualidade e de valorizar os subprodutos gerados. Este fato vem privilegiando o surgimento de processos alternativos de fracionamento e concentração de diferentes insumos. Dentre esses processos, destacam-se os processos de separação por membranas, os quais apresentam uma série de vantagens que lhes permitem competir com as operações clássicas de separação, como a evaporação, a destilação, a adsorção, a troca iônica, entre outras. Essas vantagens consistem em um menor consumo de energia, facilidade de operação e automação do processo, maior eficiência na separação e, na maioria das vezes, maior qualidade do produto final. Além disso, a separação por membranas pode ser combinada com outros processos de separação, como a extração supercrítica, permitindo maior flexibilidade aos processos de extração e fracionamento de compostos naturais. Por essas razões, as membranas vêm ocupando cada vez mais um lugar de destaque no espectro dos processos de separação (PETRUS, 1997).

Os processos com membranas, como a osmose inversa (OI) e a nanofiltração (NF), já estão bem estabelecidos na purificação de águas (SACHIT; VEENSTRA, 2014), bem como na indústria química, para o tratamento de efluentes têxteis, remoção de metais pesados, entre outros (LIU et al., 2012, KURT et al., 2012). Na indústria de alimentos destaca-se o uso dessas membranas na concentração de proteínas do leite e do soro, de compostos funcionais e também na clarificação de sucos (BENEDETTI et al., 2013; DEBON; SCHWINDEN; PETRUS, 2012; REZZADORI et al., 2013). A extensão desses processos para os sistemas não aquosos permitiria considerável economia, uma vez que podem ser integrados a operações unitárias existentes, reduzindo os custos de investimento e fazendo com que se tornem mais viáveis economicamente.

Nas últimas décadas, o uso da tecnologia de membranas em sistemas não aquosos vem se destacando. As aplicações vão desde a recuperação de solvente de micelas de óleos vegetais/solventes orgânicos, desacidificação e clarificação de óleos vegetais (ARAKI et al., 2010; TRES et al., 2009) até a separação de compostos naturais de óleos essenciais (CARLSON; BOLZAN; MACHADO, 2005; MARTÍNEZ et al., 2012). O acoplamento de membranas a processos

com CO₂ denso pode apresentar vantagens adicionais, como evitar etapas de intensa despressurização e propiciar uma separação de compostos mais eficiente pelo efeito combinado de seletividade do CO₂ e da membrana (SARRADE; RIÓS; CARLÉS, 1998; AKIN; TEMELLI, 2012). Entretanto, poucos são os relatos de aplicações de membranas na separação de correntes não aquosas em nível industrial. Além disso, a maioria dos estudos encontrados na literatura que envolve a separação de solutos em sistemas não aquosos, que faz uso de membranas comerciais, emprega membranas originalmente destinadas à separação de compostos em soluções aquosas.

Estudos aprofundados sobre o uso de membranas poliméricas comerciais em meios não aquosos ainda são bastante restritos, sendo necessárias mais investigações sobre o comportamento destas frente a estes sistemas. De acordo com Araki et al. (2010), a presença de solventes orgânicos ou do CO₂ pode causar maiores fluxos de permeado e, portanto, aumentar a viabilidade destas operações. No entanto, o desenvolvimento dessa alternativa tecnológica está vinculado à estabilidade química e resistência mecânica das membranas utilizadas.

Membranas poliméricas resistentes a solventes existem, mas não cobrem todo o potencial de aplicações em sistemas não aquosos. Observações experimentais, bem como modelos semi empíricos, têm demonstrado que a permeação de solventes orgânicos através de membranas poliméricas não se baseia apenas na viscosidade ou na difusão molecular, mas depende de parâmetros adicionais decorrentes de fenômenos de interação entre o solvente e a membrana, como tensão superficial, sorção, hidrofiliicidade ou hidrofobicidade de interfaces (VAN DER BRUGGEN; GEENS, VANDECASTEELE, 2002).

As interações do solvente com a membrana podem resultar em fenômenos como *swelling* (inchamento da membrana), plastificação ou dissolução do material da membrana e subsequente perda da estrutura, ocasionando alterações nas propriedades de separação e/ou na resistência mecânica sob pressão (RAFE; RAZAVI, 2009). Características dos solventes como volume molar, solubilidade, viscosidade, tensão superficial e constante dielétrica além das propriedades das membranas como hidrofiliicidade / hidrofobicidade e solubilidade desempenham papel importante na determinação da estabilidade das membranas (TSUI; CHERYAN, 2004).

Embora a utilização de membranas poliméricas para separações com solventes orgânicos seja proposta por um número crescente de autores, sua aplicação prática é usualmente limitada devido à baixa estabilidade das membranas aos solventes e à incrustação das

membranas causadas pelo *fouling* (DARVISHMANESH et al., 2011). Em busca de soluções para esses problemas, nos últimos anos muitos estudos estão sendo realizados sobre a fabricação de novas membranas, resistentes a solventes, e também para redução do *fouling*, causado principalmente pela afinidade membrana-soluto (SCHÄFER;FAVE; WAITE, 2000). No entanto, membranas específicas para separação de misturas não aquosas ainda são difíceis de serem encontradas comercialmente. As membranas disponíveis comercialmente para aplicações industriais são, na sua maioria, hidrofílicas, o que justifica o fato de serem encontrados vários estudos na literatura sobre a aplicação destas em sistemas não aquosos. Contudo, informações sobre seu comportamento estrutural e desempenho funcional em sistemas não aquosos ainda são muito superficiais.

Para de fato compreender o comportamento de membranas hidrofílicas em sistemas não aquosos, bem como avaliar o desempenho destas membranas neste tipo de sistema, a realização de uma série de estudos em conjunto com diferentes técnicas de caracterização torna-se indispensável. A caracterização de uma membrana busca a predição do seu uso ou as alterações causadas frente a um processo, podendo, ainda, antecipar com exatidão o comportamento e o desempenho da membrana dentro de um determinado processo de separação. Contudo, nem sempre se conhece com exatidão os mecanismos que levam a determinados comportamentos das membranas poliméricas em sistemas não aquosos, e também os fatores presentes no processo nem sempre são possíveis de se avaliar com precisão.

Os parâmetros funcionais importantes para avaliar o desempenho de uma membrana de nanofiltração ou osmose inversa consistem na exploração de sua permeabilidade em relação a determinados solventes orgânicos, além da determinação dos coeficientes de retenção e fatores de separação em misturas soluto/solvente orgânico (CHERYAN, 2005).

Além dos parâmetros funcionais, técnicas de caracterização estrutural, morfológica e elétrica vêm sendo desenvolvidas com o intuito de compreender o comportamento e a durabilidade de membranas. Dentre estas, destacam-se as análises de ângulo de contato e energia livre de superfície, análises térmicas (análise termogravimétrica - TGA), análises de microscopia avançada (microscopia eletrônica de varredura - MEV e microscopia de força atômica - AFM), análises químicas (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR/ATR), análises eletrocinéticas (espectroscopia de impedância - EI), entre outras.

Face ao exposto, torna-se necessário o desenvolvimento de estudos visando avaliar o desempenho de membranas poliméricas comerciais e caracteriza-las utilizando diferentes técnicas, de forma a se poder avaliar o comportamento destas em meios não aquosos, o que justifica a execução desta proposta de tese.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o comportamento e o desempenho de 4 membranas poliméricas comerciais na permeação de solventes orgânicos e CO₂ denso e na retenção de óleos vegetais. Além disso, avaliar as possíveis alterações das membranas após a permeação de solventes orgânicos e CO₂ denso através da caracterização destas por meio de diferentes técnicas.

1.2 Objetivos Específicos

- a) estudar a influência de diversos solventes e tempos de condicionamento no fluxo permeado de *n*-hexano de membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa ;
- b) verificar a resistência e a integridade das membranas após longos tempos de permeação ao hexano;
- c) avaliar as possíveis alterações na polaridade da superfície da membrana, bem como as possíveis mudanças na estrutura das membranas causadas pela permeação de solventes usando diferentes técnicas de caracterização;
- d) avaliar as possíveis alterações químicas, morfológicas e elétricas das membranas submetidas a distintos pré-tratamentos extremos, usando distintas técnicas de caracterização;
- e) avaliar o desempenho de membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa na dessolventização de misturas de óleos vegetais;
- f) determinar o efeito da exposição destas membranas ao CO₂ denso usando diferentes técnicas de caracterização;
- g) avaliar a separação de misturas de óleo de macaúba e CO₂ em condições sub e supercríticas, utilizando membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa;

1.3 Referências

- AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ pressure on polymer membranes. **Journal of Membrane Science**, v.399- 400, p.1-10, 2012.
- ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 13 - 21, 2010.
- BENEDETTI, S.; PRUDÊNCIO, E.S.; MANDARINO, J.M.G.; REZZADORI, K.; PETRUS, J.C.C. Concentration of soybean isoflavones by nanofiltration and the effects of thermal treatments on the concentrate. **Food Research International**.v.50, p.625-632, 2013.
- CARLSON, L.H.C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F., Separation of D-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 143 – 147, 2005.
- CHERYAN, M., Membrane technology in the vegetal oil industry. **Membrane Technology**, v.2, p.5-7, 2005.
- DARVISHMANESH, S.; ROBBERECHT, T.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of nanofiltration membranes for solvent purification in the oil industry **.Journal of the American Oil Chemists' Society**.v.88, p.1255–1261, 2011.
- DEBON, J.; PRUDÊNCIO, E.S.; PETRUS, J.C.C. A Rheological and physico-chemical characterization of prebiotic microfiltered fermented milk. **Journal of Food Engineering**.v.99, p.128-135, 2010.
- KURT, E.; KOSEOGLU-IMER, D.Y.; DIZGE, N.; CHELLAM, S.; KOYUNCU, I. Pilot-scale evaluation of nanofiltration and reverse osmosis for process reuse of segregated textile dyewash wastewater. **Desalination**, v.302, p.24-32, 2012.
- LIU, Y.; ZHANG, S.; ZHOU, Z.; REN, J.; GENG, Z.; LUAN, J.; WANG, G. Novel sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux for treatment of dye solutions. **Journal of Membrane Science**, v.394–395, p. 218-229, 2012.
- MARTÍNEZ, M.B.; VAN DER BRUGGEN, B.; NEGRIN, Z. R.; ALCONERO, P.L. Separation of a high-value pharmaceutical

compound from waste ethanol by nanofiltration **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. in press doi:10.1016/j.jiec.2012.02.024, 2012.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. 1997. 139f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

RAFE, A.; RAZAVI, S.M.A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. **Desalination**.v.236, p.39-45, 2009.

REZZADORI, K.; PETRUS, R.R.; BENEDETTI, S.; CARMINATTI, C. A.; PETRUS, J.C.C. Effects of tangential microfiltration and pasteurisation on the rheological, microbiological, physico-chemical and sensory characteristics of sugar cane juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v.48, p. 1-9, 2013

SACHIT, D.E.; VEENSTRA, J.N. Analysis of reverse osmosis membrane performance during desalination of simulated brackish surface waters. **Journal of Membrane Science**. v. 453, p.136-154, 2014.

SCHÄFER, A.I.; FANE, A.G.; WAITE, T.D. Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters. **Desalination**.v.131, p.215-224, 2000.

SARRADE, S.; RIOS, G. M.; CARLÉS, M. Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products. **Separation and Purification Technology**, v. 14, p. 19-25, 1998.

TRES, M.V.; MOHR, S.; CORAZZA, M.L.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 333, p.141–146, 2009.

TSUI, E.; CHERYAN, M.; Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, **Journal of Membrane Science**, 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. **Chemical Engineering Science**.v.57, p.2511- 2518, 2002.

CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão apresentados os aspectos teóricos encontrados na literatura que serviram de fundamento às análises, aos desenvolvimentos e às discussões apresentadas neste trabalho. Subdividido em cinco itens, este capítulo apresenta uma breve discussão sobre aspectos dos processos com membranas voltados à nanofiltração (NF) e à osmose inversa (OI), bem como a aplicação destas em sistemas não aquosos. Dentre os sistemas não aquosos, são destacados os sistemas com solventes orgânicos e CO₂ denso, mencionando alguns exemplos de estudos realizados sobre o assunto, assim como os principais fenômenos que ocorrem durante a exposição de membranas poliméricas a estes sistemas. Por fim, citam-se as análises de caracterização utilizadas para avaliar as possíveis alterações que os solventes orgânicos e o CO₂ denso podem promover quando em contato com as membranas avaliadas.

2.1 Processos de separação com membranas

Os processos de separação com membranas (PSM) representam uma classe de processos que utilizam membranas sintéticas para a separação de substâncias dos mais variados tipos e tamanhos. Ao final da década de 70 esses processos começaram a se estabelecer comercialmente nos mais diversos setores industriais: químico (FAIZ; LI, 2012; SACHIT; VEENSTRA, 2014), farmacêutico (HAELSSIG; TREMBLA; THIBAUT, 2012), e alimentício (SANT'ANNA; MARCZAK; TESSARO, 2012; HASANOGLU et al., 2012), colocando-se como alternativa em relação aos processos clássicos de separação como, por exemplo, destilação, absorção e extração. Entre as diversas vantagens apresentadas pelo PSM, três se destacam: a seletividade, uma vez que a separação ocorre devido à diferença entre as propriedades dos compostos (massa molar, carga, polaridade, entre outros); a economia de energia, já que, em geral, tais processos não envolvem mudança de fase; as condições de operação brandas, visto que os processos são geralmente conduzidos à temperatura ambiente, sendo adequados para substâncias termolábeis (MELLO; PETRUS, HUBINGER, 2010; CAMELINI et al., 2013).

Os PSM consistem na separação de dois ou mais componentes com o uso de uma barreira seletiva, constituída pelas membranas. Estas podem ser definidas como uma fase permeável ou semipermeável, geralmente constituída de materiais orgânicos (polímeros) ou

inorgânicos (óxidos metálicos, sílica, metais), que restringe a permeação de determinados constituintes. Esta barreira, que controla o transporte de massa através de sua superfície, fornece duas correntes distintas, desde que haja uma força motriz que provoque este fluxo: o fluido que atravessa a membrana, chamado de filtrado ou permeado, e o que permanece ao lado da alimentação e que contém os solutos (ou sólidos suspensos), maiores que o tamanho dos poros da membrana, chamado de concentrado ou retido (SCOTT, 1995; ORDÓNEZ et al., 2005).

De acordo com Cheryan (1998), as membranas são classificadas quanto à sua morfologia, estrutura, natureza e configuração. De modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias morfológicas: densas e porosas. Nas membranas porosas, a seletividade está diretamente associada à relação entre o tamanho dos poros da membrana e o tamanho das partículas da solução, qual deve ser inerte em relação ao material que constitui a membrana; nesse caso, o principal mecanismo de transporte é a convecção. As membranas densas, por sua vez, caracterizam-se por não apresentarem poros em sua estrutura. Assim, o transporte das moléculas através da membrana ocorre nas seguintes etapas: a sorção das moléculas na superfície da membrana, a difusão através do material que constitui a membrana e, por último, a dessorção das moléculas no lado do permeado (MULDER, 2000; HABERT; BORGES; NÓBREGA, 2006).

Suas estruturas podem ser: simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas). As membranas simétricas possuem poros de tamanho homogêneo ao longo de sua extensão, apresentando seletividade absoluta. As assimétricas apresentam uma diferença no tamanho dos poros perpendicularmente à superfície, sendo que a camada com poros menores é responsável pela seletividade, enquanto que a camada com poros maiores, pela sustentação mecânica da membrana (DZIEZAK, 1990). Tanto as membranas densas quanto as porosas podem ser simétricas ou assimétricas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

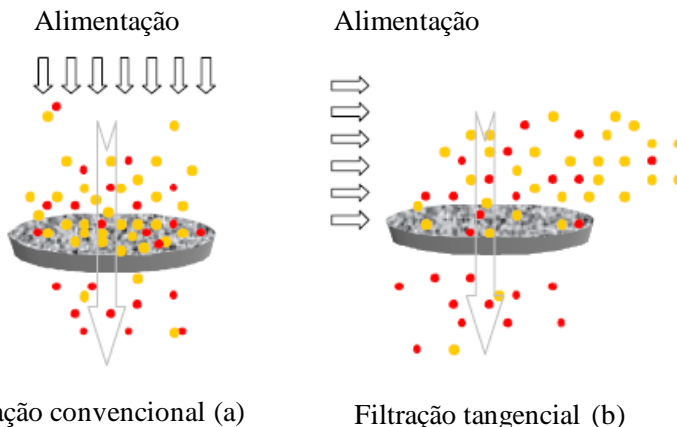
A maioria das membranas sintéticas comerciais é constituída de materiais orgânicos, tais como acetato de celulose, poliamidas, polissulfonas, poliacrilonitrila, policarbonatos, polieterimida e polifluoreto de vinilideno. As membranas de materiais inorgânicos existem há mais de 20 anos, mas só recentemente seu uso começou a ser difundido. As mais comuns são de materiais cerâmicos do tipo alumina, zircônia, sílica e hematita. Porém, as membranas poliméricas têm menor custo e maior diversidade de materiais, exigem menor cuidado no

manuseio além de que, atualmente, muitas têm suas características desenvolvidas para usos específicos, tais como resistência a solventes e modificações na estrutura química da superfície para alcançar maior eficiência do processo de filtração (CHERYAN, 1998; HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Recentemente, dentro da classe das membranas poliméricas, foi observado um grande avanço na preparação das membranas *thin film composite* (TFC). Desde que o conceito de polimerização interfacial (IP) foi introduzido por Morgan em 1965 (MORGAN, 1965), grandes conquistas em se produzir uma membrana com combinação certa de fluxo permeado e rejeição foram obtidas, gerando enorme interesse nos setores industriais. Por meio desse conceito, uma camada seletiva ultrafina formada por ligações cruzadas ou reticulação (*crosslinking*) entre monômeros reativos pode ser facilmente estabelecida sobre um suporte poroso, que conduz à excelente seletividade (LAU et al., 2012). Atualmente o uso de TFC é encontrado, principalmente, em membranas de nanofiltração e osmose inversa, e mostrou enorme potencial para ser utilizado em aplicações que envolvem separação de gases (ALSARI; KHULBE; MATSUURA, 2001), fracionamento de hidrocarbonetos, solventes não aquosos (KORIKOV; KOSARAJU; SIRKAR, 2006), entre outros. Além disso, o controle da camada seletiva e do suporte poroso em membranas TFC pode ser obtido de forma independente e otimizado para atender a seletividade e permeabilidade desejadas oferecendo excelente resistência mecânica (LAU et al., 2012). Membranas compostas de *thin film* geralmente utilizam polímeros reticulados de poliamida, reagidos com grupos carboxílicos.

A configuração de escoamento utilizada nos processos de separação pode ser do tipo frontal (*dead-end filtration*) (Figura 1a), quando um fluido esco perpendicularmente à superfície da membrana, apresentando um rápido acúmulo de componentes da solução sobre a membrana, favorecendo o fenômeno chamado de polarização por concentração e formação da torta (JAMES; JING; CHEN, 2003), ou então, do tipo tangencial (*crossflow filtration*) (Figura 1b), que ocorre quando o escoamento do fluido é paralelo à superfície da membrana e as altas velocidades possibilitam o arraste dos solutos que tendem a se acumular na superfície (CHERYAN, 1998; JAMES; JING; CHEN, 2003). Em processos de filtração tangencial, a parte da solução que não atravessa a membrana (retido ou concentrado) é geralmente recirculada com o objetivo de extrair a maior quantidade possível de filtrado e/ou concentrar determinado(s) componente(s) do retido (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Figura 1: Esquema ilustrativo da filtração frontal (a) e tangencial (b).

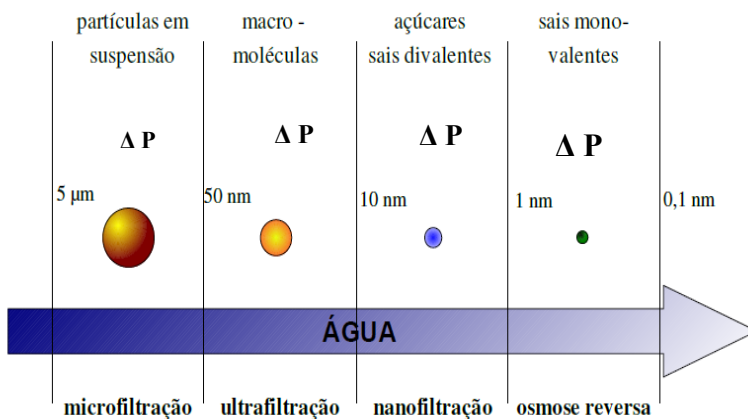


Fonte: Adaptado de Nascimento (2004).

Os processos de filtração convencionais com líquidos são baseados na diferença de pressão como força motriz, como por exemplo, a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI), cujas principais diferenças são relativas ao tamanho médio dos poros da membrana e, conseqüentemente, à aplicação de diferentes parâmetros de operação, permitindo ou não a passagem de determinados componentes (Figura 2). Na maioria dos processos de filtração com membranas, a força motriz é o gradiente de potencial químico expresso através da diferença de pressão ou a diferença de concentração através da membrana. No entanto, outros tipos de força motriz podem ser empregados na separação com membranas, como o gradiente de potencial elétrico. Esse tipo de força motriz somente influencia no transporte de moléculas ou partículas carregadas (RAVANCHI; KAGHAZCH; KARGARI, 2009).

A MF e a UF têm como mecanismo de separação a exclusão por tamanho, determinado pelas dimensões das partículas em relação à distribuição de tamanho de poro da membrana e a convecção. A OI utiliza membranas densas em que prevalecem os mecanismos de solubilização e difusão (lei de Fick). No entanto, a NF apresenta tanto características de UF, quanto de OI (RIOS et al, 1996; MULDER, 2000). O desempenho das membranas de NF depende do mecanismo de exclusão por tamanho e do efeito Donnan (efeito eletrostático), ou seja, a carga e a polaridade das moléculas a serem retidas influenciam a retenção destas pela membrana (HILAL et al., 2004).

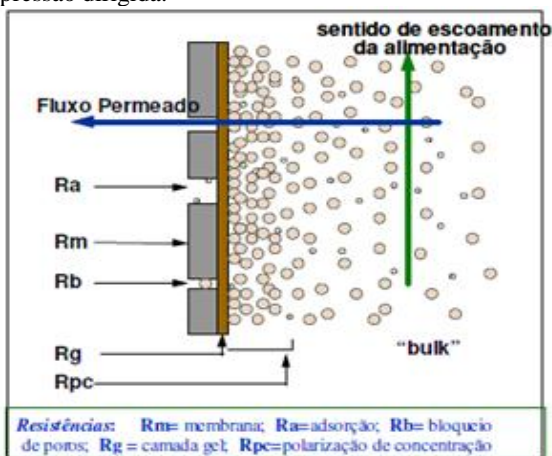
Figura 2: Processos com membranas que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, limites de separação em nm e exemplo de compostos retidos.



Fonte: Adaptado de Petrus (1997).

Durante a separação das fases, o desempenho da membrana pode ser alterado, apresentando um decréscimo do fluxo em função do tempo (NOBLE; STERN, 1995; GOOSEN et al., 2002). Três fenômenos são conhecidos por limitarem o fluxo de permeado: polarização por concentração, camada gel e incrustação (*fouling*). Todos esses fenômenos induzem resistências adicionais ao transporte através da membrana. A extensão desses fenômenos é fortemente dependente do tipo de processo com membrana, das características da membrana em si e das características do fluido de alimentação empregado (NOBLE; STERN, 1995; MULDER, 2000). A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de resistências para o transporte de massa através da membrana em processos que utilizam a pressão como força motriz.

Figura 3: Tipos de resistências ao transporte de massa através da membrana em processos de pressão dirigida.



Fonte: Adaptado de Habert; Borges; Nobrega, 2006.

A camada de polarização é um fenômeno reversível ocasionado pelo acúmulo de solutos próximos à superfície da membrana, aumentando sua concentração ao longo do tempo de processo. Esse fenômeno pode ser definido pelo gradiente de concentração formado entre a região próxima à membrana (camada limite), com alta concentração de solutos e a região por onde passa a solução de alimentação (região de bulk). O gradiente de concentração é formado e compensado por uma difusão desses solutos no sentido contrário ao fluxo de permeado, formando a zona de polarização e, conseqüentemente, provocando uma diminuição do fluxo (FANE; SCHÄFER; WAITE, 2005). Quando a concentração de partículas próximas à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade ocorre a gelificação (formação de uma camada de gel) da solução devido à precipitação por supersaturação de macromoléculas (NOBLE; STERN, 1995).

O *fouling* é um fenômeno irreversível, caracterizado pela deposição e acúmulo de solutos na superfície e dentro dos poros da membrana, por adsorção ou bloqueio físico dos poros. A intensidade desse fenômeno depende do tipo de membrana, da concentração e solutos presentes na solução, bem como da temperatura, pH e tempo de operação. Como o *fouling* ocorre devido a interações físicas e químicas entre os solutos e a membrana, não pode ser minimizado apenas por modificações das condições hidrodinâmicas do sistema, sendo

necessária a aplicação de processos de limpeza com substâncias detergentes, soluções alcalinas e ácidas ou agentes oxidantes, recomendados a cada tipo de incrustação e para cada tipo de membrana (PETRUS, 1997; RODRIGUES, 2002).

Dentre os PSM, os processos de NF e OI têm se destacado, sendo progressivamente implementados para o tratamento de águas e reúso de efluentes líquidos. Esses processos, em combinação com processos convencionais de tratamento ou operados isoladamente, possibilitam a retenção de sólidos solúveis, como sais, colóides e componentes orgânicos, gerando um permeado com qualidade adequada para ser utilizado na geração de vapor, em torres de resfriamento, na produção de água para injeção em poços de extração de petróleo, ou mesmo na potabilização da água. Adicionalmente, esses processos também podem ser facilmente empregados na indústria de química fina (separação de moléculas orgânicas) e na recuperação de moléculas com alto valor agregado (fármacos, enzimas e biocatalisadores) (RAMOS, 2008) e mais recentemente em sistemas não aquosos (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE, 2002; DARVISHMANESH; DEGRÈVE; VAN DER BRUGGEN, 2010).

As membranas e os processos de NF e OI serão detalhados a seguir, pois estas membranas são utilizadas neste trabalho.

2.1.1 Nanofiltração (NF)

A separação de sais multivalentes e solutos orgânicos de massa molar menor que 500 Da caracteriza membranas que possuem seletividades entre OI e UF. O processo que utiliza membranas com essas características de separação é chamado de Nanofiltração (NF). Embora este termo não tenha sido utilizado até metade dos anos 80, essas membranas já existiam nos anos 60, sendo caracterizadas como OI “aberta”, OI/UF intermediária, OI seletiva ou UF “fechada”.

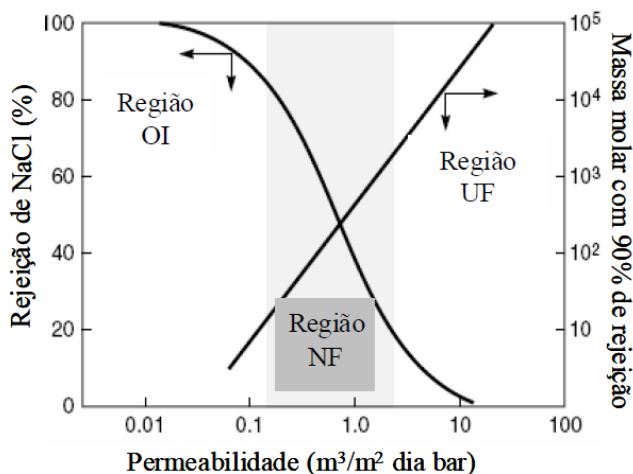
As membranas de NF permeiam, preferencialmente, íons monovalentes como o Na^+ , K^+ , Cl^- , em detrimento dos íons polivalentes, como o Mg^{++} e o Fe^{+++} . Estudos reportam que as membranas de NF apresentam rejeições de até 90 % para íons bivalentes, mas diferem, principalmente, para os íons multivalentes, os quais são retidos em torno de 60 - 70 % (SCHAEP et al., 1998, HILAL et al., 2004). Isto pode ocorrer em função dos diferentes polímeros utilizados para a preparação destas membranas. Dependendo das propriedades dos polímeros, as membranas de NF podem apresentar características neutras, aniônicas e

catiônicas. Portanto, o nível de retenção de um determinado componente (íon) irá depender de sua carga e de sua intensidade. Essa rejeição de sais pelas membranas de NF é um fenômeno complexo, dependendo, portanto, não somente do tamanho molecular do soluto, mas também dos efeitos de exclusão de Donnan (MULDER, 2000).

A Figura 4 mostra esquematicamente a transição entre membranas de OI e UF, com destaque para a região que se considera como de atuação da NF. Em geral, há uma redução na permeabilidade à água de quando as membranas se tornam mais seletivas, ou seja, a permeabilidade através das membranas de UF é maior que a permeabilidade através das membranas de OI (BAKER, 2004). Alguns autores consideram as membranas de NF como parcialmente porosas. Porém, a maioria delas possui estrutura porosa muito fechada e isso dificulta a medida direta dos poros. Estudos atuais demonstram que a microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica promissora nesse campo e, segundo Bowen e Welfoot (2002), pode ser usada para medir o tamanho de poros e a sua distribuição.

O mecanismo de transporte e de rejeição das membranas de NF é bastante complexo e ainda é um ponto de debate entre os pesquisadores (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005). Do mesmo modo, o transporte durante a NF é influenciado por diferentes mecanismos: convecção, devido à diferença de pressão aplicada sobre a membrana; difusão, devido ao gradiente de concentração através da membrana e, finalmente, efeitos de carga, devido à repulsão eletrostática entre a membrana carregada e um componente carregado (WANG et al., 1997; SZYMCZYK; FIEVET, 2005). Verificam-se, ainda, efeitos nas interfaces da membrana, como o equilíbrio de Donnan, a exclusão dielétrica e efeitos estéricos. A retenção de compostos orgânicos é, então, determinada pela massa molar de corte (MMC) e pela carga da membrana, além das propriedades dos componentes, sua massa molar, hidrofobicidade e constante de ionização (BRAEKEN et al., 2006).

Figura 4: Rejeição versus permeabilidade para ilustrar de forma esquemática a transição entre membranas de UF, NF e OI.



Fonte: adaptado de Backer, 2004.

A pesquisa e o interesse nas membranas de NF abriram portas para novas oportunidades. Desde então, várias aplicações foram desenvolvidas utilizando membranas de NF em sistemas não aquosos. Como exemplo, citam-se a remoção de fosfolipídios de misturas (mistura de óleo + solvente), conhecido como processo de degomagem (ARORA et al., 2006) e a desacidificação de óleos vegetais (RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996). O uso da NF em sistemas não aquosos tem se destacado também na indústria farmacêutica para recuperação de constituintes de alto valor agregado, como o 6-APA (6-*Amino penicillanic acid*, MW 216) (YACUBOWICZ; YACUBOWICZ, 2005). Destaca-se, também, o uso da NF para concentração de antioxidantes em extrato alcoólico de alecrim, estudado por Peshev et al. (2011) e na concentração e purificação de biodiesel, conforme estudos realizados por Othman et al. (2010).

2.1.2 Osmose Inversa (OI)

A OI é uma tecnologia de membranas amplamente aplicada na dessalinização de águas, produção de água potável e, mais recentemente, no tratamento de águas residuais. Esta tecnologia tem algumas vantagens inerentes aos processos de separação com membranas, como

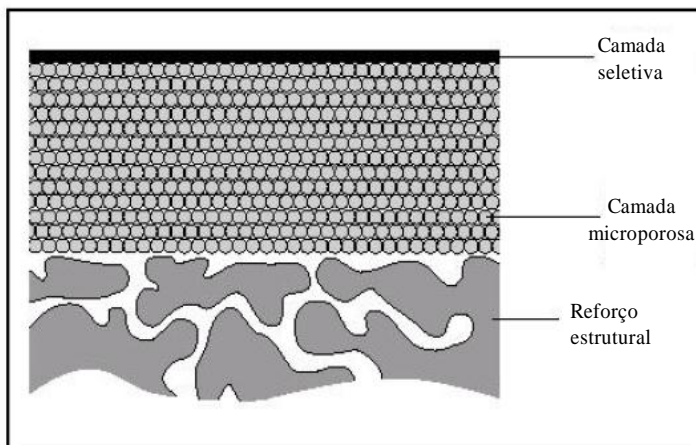
o design modular, facilitando o aumento de escala, e dimensões reduzidas, o que permite a construção em pequenos espaços, além da combinação com outros tipos de processos (CHELME-AYALA; SMITH; EL-DIN, 2009).

O interesse comercial na tecnologia de OI aumentou devido a melhorias de processo contínuo que, por sua vez, leva a significativas reduções de custos. Esses avanços incluem desenvolvimentos nos materiais para fabricação de membranas e no design do módulo, projeto dos processos, pré-tratamento da corrente de alimentação e, principalmente, redução no consumo de energia (LEE; ARNOT; MATTIA, 2011).

A OI é um processo de separação de solutos de baixa massa molar, como sais inorgânicos. O processo ocorre no sentido inverso ao natural da osmose devido à aplicação de um gradiente de potencial químico, expresso pela diferença de pressão estática através da membrana, na solução concentrada em contato com a membrana semipermeável. Essa pressão deve ser maior que a pressão osmótica da solução concentrada para promover a difusão do solvente para o lado de menor concentração. Assim, para restabelecer o equilíbrio, o solvente difunde no sentido da solução mais concentrada para a menos concentrada; inverte-se, então, ao sentido do escoamento do solvente que ocorreria na osmose, daí a denominação de Osmose Inversa (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Em membranas de OI o fluxo de solvente através da membrana, de acordo com Mulder (2000), é tão importante quanto a seletividade em relação aos vários tipos de soluto, e é inversamente proporcional à espessura da membrana. Devido a isso, a maioria das membranas de OI é densa e com estrutura assimétrica, isto é, uma fina e densa película de membrana (menor que 1 μm) é suportada por outra camada porosa de maior espessura (50 -150 μm) (Figura 5). A resistência ao transporte de solvente através da membrana é determinada, principalmente, pela película fina e densa que também é responsável pelas características de seletividade da membrana. A camada suporte porosa confere resistência mecânica à película. Membranas com estrutura assimétrica podem ter película seletiva e camada suporte constituídas por materiais poliméricos diferentes, para que cada camada seja otimizada em relação ao desempenho e aos custos.

Figura 5: Estrutura de uma membrana de osmose inversa assimétrica e composta



O mecanismo de transporte em membranas de OI é mais complexo do que para outros processos com membranas, envolvendo, principalmente, o fenômeno de solubilização/difusão pelo fato das membranas serem fundamentalmente densas e interações físico-químicas entre o solvente e a superfície da membrana (MULDER, 2000).

Além da ampla utilização de membranas de OI em sistemas aquosos, recentemente o uso dessas membranas, assim como as membranas de NF, também tem apresentado grande potencial para a recuperação de solventes orgânicos. Em particular citam-se solventes que são utilizados em processos de extração como, por exemplo, hexano, etanol, tolueno, acetona e *iso*-propanol (KOOPS; YAMADA; NAKAO, 2001; TEELA; HUBER; FORD, et al., 2011).

O uso de membranas de OI também vem sendo investigado em sistemas de alta pressão, utilizando CO_2 denso para a separação de componentes de solutos, incluindo óleos essenciais, ácidos graxos, cafeína, entre outros (SPRICIGO et al., 2001; SARMENTO et al., 2004; AKIN; TEMELLI, 2012^a). A maioria destes estudos é concentrada no efeito da viscosidade e do transporte de CO_2 através da membrana e também na permeabilidade e seletividade das membranas em condições supercríticas. Embora a estabilidade seja um dos fatores mais importantes que afeta o desempenho das membranas, relatos sobre esta em condições supercríticas ainda são escassos na literatura.

2.2 Aplicações de membranas em sistemas não aquosos

A investigação de aplicações em soluções aquosas tem sido o principal objetivo dos estudos de membranas desde a década de 1960. Atualmente, há vários fabricantes produzindo membranas para este mercado. Por outro lado, aplicações em soluções não aquosas começaram a ser estudadas mais intensamente durante a década de 1990. Porém, até hoje há poucas membranas reconhecidamente estáveis a solventes e somente algumas companhias produzindo-as (CHERYAN, 2005; RAFE; RAZAVI, 2009; SILVA; PEEVA; LIVINGSTON, 2010). Além disso, o uso da NF e, principalmente, da OI em sistemas não aquosos tem sido restrito a pesquisas em escala de laboratório (BHANUSHALI et al., 2001, TARLETON et al., 2005, TRES et al., 2010; DARVISHMANESH et al., 2011).

Os processos com membranas, como a OI e a NF, podem ser considerados econômicos, no quesito economia de energia, devido ao baixo consumo de energia em comparação a processos de operações unitárias convencionais, como as tecnologias que utilizam calor como forma de separação de solventes (TRES, 2012). Esses processos já estão bem estabelecidos na purificação de água (BHANUSHALI et al., 2001) e a extensão destes processos para sistemas não aquosos permitiria considerável economia, uma vez que podem ser integrados a operações unitárias existentes, baixando os custos de investimento e fazendo com que se tornem mais viáveis economicamente (BHANUSHALI et al., 2001).

De acordo com Zwijnenberg et al. (2012), a aplicação de membranas em sistemas não aquosos é dificultada pela escolha adequada do tipo de membrana para cada separação distinta. Segundo Yang, Livingston e Santos (2001), a retenção nominal (MWCO), determinada pelo fabricante em membranas poliméricas, é válida apenas para prever a rejeição de solutos em soluções aquosas. A retenção de solutos em solventes orgânicos, para moléculas de mesma massa molar, é imprevisível e dependente de um solvente específico, demonstrando que o mecanismo de transporte de massa depende da interação entre o solvente e a matriz polimérica. De acordo com esses autores, este mecanismo ainda não foi completamente elucidado. A análise da MMC em sistemas não aquosos é menos estudada e mais complicada em relação aos sistemas aquosos. A complexidade da determinação do MMC em sistemas não aquosos surge a partir dos efeitos pronunciados pelas condições do processo, inerentes às propriedades da membrana e das interações entre solvente, soluto e membrana (VANDEZANDE;

GEVERSB; VANKELEKOM, 2008, WHU; BALTZIS; SIRKAR, 2000). Ainda, de acordo Yang, Livingston e Santos (2001), atualmente não existe um protocolo universal para a determinação do MMC em membranas em sistemas não aquosos.

Além das dificuldades encontradas com relação à definição do MMC, o mecanismo de transporte em membranas em sistemas não aquosos ainda é pouco entendido e necessita de estudos mais aprofundados. A resistência do material da membrana ao solvente, fluxo permeado e as interações membrana-solvente são parâmetros fundamentais que necessitam ser conhecidos quando solventes orgânicos ou misturas de solventes são usadas nesses sistemas (BHANUSHALI et al., 2001; SILVA, PAOLA, MATOS, 2010).

Os materiais geralmente utilizados na fabricação de membranas poliméricas incluem poliamidas aromáticas, polissulfona, polietersulfona, acetato de celulose, entre outros. Estes materiais possuem sítios hidrofílicos e hidrofóbicos em sua estrutura e a permeação de água através destas membranas é facilitada devido à abundância de sítios hidrofílicos. No caso de membranas de NF, os grupos residuais carregados (por exemplo, a carbonila) presentes no polímero auxiliam no transporte de água, em função do aumento da capacidade de absorção desta água (CHERYAN, 1998). Além disso, na presença de outros solutos, a água é transportada preferencialmente através destes sítios, resultando em altas taxas de permeação. Entretanto, para a maioria dos sistemas não aquosos, o fluxo através de membranas com sítios hidrofílicos é consideravelmente menor que o da água, em consequência da limitada ou ausente capacidade de formação de ligações de hidrogênio por solventes orgânicos (BHANUSHALI et al., 2001).

Entre uma ampla gama de polímeros, os derivados de sulfona, que incluem a polissulfona, a polietersulfona, bem como as poliamidas aromáticas, já são amplamente utilizados na fabricação de membranas. Estes polímeros combinam estabilidade térmica, estrutural e química aliada ao baixo custo (DARVISHMANESH et al., 2011). Ainda, após a formação da membrana, esta pode tornar-se ainda mais estável através do processo de reticulação (*crosslinking*), caracterizado por ligações entre moléculas lineares ou ramificadas, produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida (VANHERCK et al., 2008; SOROKO; LOPES; LIVINGSTON, 2011). Muitos estudos vêm sendo realizados na área de desenvolvimento de novos polímeros para membranas resistentes a solventes, como também na aplicação destas

membranas em diferentes processos, porém os estudos ainda são em escala laboratorial (BUONOMENNA et al., 2011).

A polissulfona pode ser facilmente usada na fabricação de membranas, com um alto controle do tamanho e distribuição de tamanho de poros, o que permite sua aplicação em uma variedade de processos de filtração. A polietersulfona é um dos polímeros mais utilizados na preparação de membranas e apresenta elevada resistência térmica, mecânica e química. Além disso, é um polímero essencialmente amorfo e, geralmente, contém 95 % ou mais de regiões não cristalinas. Por ser um polímero amorfo, a polietersulfona pode sofrer ruptura devido à tensão causada por solventes orgânicos severos como cetonas e ésteres (ARAKI et al., 2010). Outro polímero bastante explorado na fabricação de membranas é a poliamida aromática. Este é considerado um material de alto desempenho devido a suas características mecânicas e térmicas, que o torna útil para tecnologias avançadas (TRES et al., 2010).

As interações do solvente com a membrana podem resultar em diferentes fenômenos, como inchamento (*swelling*), a plastificação, a alteração dos mecanismos de transporte e a dissolução do material da membrana causando, conseqüentemente, perda da sua estrutura, modificações das propriedades de separação e/ou a perda da resistência mecânica a baixas pressões (TSUI; CHERYAN, 2004; REIJERKERK et al., 2011). Segundo Bos et al. (1999), a plastificação ocorre quando a concentração de solvente orgânico no polímero é alta o suficiente para promover o aumento do volume livre e da mobilidade das cadeias poliméricas. O inchamento da matriz polimérica, causado pela sorção de solvente no polímero, provoca um aumento da permeabilidade da membrana, o que pode resultar em alteração importante de seletividade. O fenômeno de plastificação ocorre à medida que a pressão de alimentação aumenta, e pode ser observado pelo aumento da permeabilidade ao solvente ou pela redução da temperatura de transição vítrea do polímero, que por sua vez tem a resistência a altas pressões diminuída (SHUKLA; CHERYAN, 2002).

Alguns casos de inchamento provocam mudanças irreversíveis através de rearranjo da cadeia do polímero, alterando o espaço intersticial e a densidade da cadeia. Conseqüentemente, a dilatação da membrana em operações prévias pode afetar o volume livre e, inevitavelmente, a distribuição da camada denso-seletiva, alterando a resistência ao transporte e desempenho da separação para as operações subsequentes. O desempenho de uma membrana é determinado, então, não só pelo material da membrana e sua estrutura morfológica, mas também é dependente das condições de operação e possibilidade de

interações entre os componentes da mistura e o material da membrana (KANEHASHI et al. 2007; DARVISHMANESH; DEGRÈVE; VAN DER BRUGGEN, 2009; DENG; HÄGG, 2010).

As pesquisas com membranas comerciais ainda são bastante restritas e poucos estudos sobre o comportamento destas em sistemas não aquosos foram realizados. Assim, o estudo e a caracterização de membranas já existentes no mercado são de extrema importância para o melhor desempenho destas em solventes não aquosos. Alguns trabalhos realizados com membranas comerciais foram encontrados na literatura, reportando bons resultados em sistemas não aquosos (TARLETON et al., 2005; AKIN; TEMELLI, 2011^a; MARTÍNEZ et al., 2012), conforme descrito a seguir.

Tres et al. (2009) selecionaram diferentes membranas planas comerciais para a separação de óleo de soja refinado a partir de uma mistura deste óleo em n-butano. A proposta do estudo foi direcionar a aplicação desta tecnologia na extração de óleos vegetais utilizando líquidos comprimidos. A seleção da membrana foi baseada na capacidade de retenção do óleo em um sistema sem reciclo. De um conjunto de 6 membranas comerciais, duas delas apresentaram bons resultados de separação (UF – 4 e 5 kDa, Osmonics). Retenções de 99,1 % foram encontradas para a membrana de UF de 4 kDa e fluxo permeado de 26,1 e 176,7 g·m⁻²·h⁻¹ para óleo de soja e n-butano, respectivamente. Os resultados obtidos nesse trabalho demonstraram que misturas de óleo de soja refinado e n-butano podem ser separadas por membranas poliméricas já disponíveis no mercado, com efetiva retenção de óleo da mistura.

A caracterização de membranas comerciais de UF usadas na separação de óleo/butano e óleo/n-hexano foi realizada por TRES et al. (2010). Os autores utilizaram diferentes métodos (calorimetria exploratória diferencial (DSC), FTIR, ângulo de contato, potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura - MEV) para verificar as modificações e a ocorrência de *fouling* durante o processo de permeação. Cinco membranas comerciais de UF foram caracterizadas antes e depois da permeação. As diferenças observadas nas membranas novas e após o uso sugeriram a formação de *fouling*, irreversível, mesmo após várias lavagens com n-hexano. Além disso, não foi possível detectar se ocorreu plastificação do polímero pelo óleo e as análises de MEV evidenciaram que não houve alteração morfológica após o processamento. Os resultados desse trabalho mostram que as membranas destinadas às aplicações em processos aquosos podem ser usadas em sistemas não aquosos sem a degradação da mesma.

A maioria das aplicações de membranas de OI em sistemas não aquosos se concentra em processos com óleos e gorduras vegetais que são, na maioria, extraídos com hexano. Os componentes de maior interesse geralmente são os triglicerídeos e os ácidos graxos livres (CUPERUS; NIJHUIS, 1993). Na literatura é relatado que o maior problema com relação ao uso de membranas de OI em meios não aquosos ainda é sua estabilidade. Entretanto, algumas membranas comerciais se mostraram promissoras em estudos realizados por Raman, Cheryan e Rajagopalan (1996) na desacidificação de óleo de soja. Ribeiro et al. (2006) e Souza et al. (2008) também obtiveram bons resultados na recuperação de solvente a partir da micela óleo de soja/hexano e na degomagem de óleo de milho/hexano, respectivamente, utilizando membranas poliméricas comerciais de OI.

Estudos realizados por Akin e Temelli (2011^b) avaliaram o uso de diferentes membranas comerciais fornecendo dados importantes sobre sua estrutura e composição. Os autores caracterizaram quatro membranas de OI comerciais (AK, AG, SG, SE – Osmonics) relativamente hidrofílicas, utilizando diferentes técnicas, incluindo medidas de ângulo de contato, FTIR-ATR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) para fornecer informações sobre a hidrofobicidade e características físico-químicas considerando suas áreas de aplicação e potenciais. Os autores verificaram que as membranas AK e AG exibiram propriedades características de membranas de poliamida, enquanto que as membranas SG e SE foram constituídas de uma mistura de piperazina e m-fenil diamina. Também foi observado que as características apresentadas por essas membranas forneceram novas oportunidades para o uso destas em sistemas não aquosos, como por exemplo, o CO₂ supercrítico.

2.3 Associação de membranas a processos envolvendo fluidos pressurizados

Os fluidos supercríticos são definidos como qualquer substância mantida acima da sua temperatura e pressão críticas, onde as propriedades de líquido e de gás se tornam idênticas. A temperatura crítica é a temperatura mais alta na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A pressão crítica é a pressão mais elevada, na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura. Na zona próxima a do ponto crítico é onde se produzem, com pequenas alterações de pressão e temperatura, as maiores variações

da massa específica do fluido supercrítico e, por consequência, do seu poder solvente. Caso uma destas propriedades (pressão ou temperatura) se encontre abaixo do ponto crítico, diz-se que a substância está no estado subcrítico (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1989, ARAÚJO, 1999).

Os fluidos supercríticos apresentam viscosidade baixa semelhante à de um gás, alta massa específica como os líquidos e difusão intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua massa específica. As características de gás ajudam na difusão do fluido na matriz e o acesso aos compostos de interesse, enquanto que as características de líquido proporcionam um melhor poder de solvatação (TSAO; DENG, 2004). Outra característica importante é que o poder solvatante pode ser controlado em função da pressão e da temperatura, visto que, na região do ponto crítico, pequenas alterações desses parâmetros podem provocar grandes mudanças no poder solvatante conduzindo a extrações mais seletivas (DÍAZ-REINOSO et al., 2006).

O CO₂ é o fluido mais utilizado como solvente, seja como fluido supercrítico ou líquido subcrítico, uma vez que suas características se assemelham a de um solvente ideal, sendo indicado para uma grande faixa de solutos. O CO₂ denso é um solvente não polar e sua seletividade de extração pode ser ajustada para cada substrato, alterando-se a temperatura e a pressão dentro da região supercrítica (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1989, ARAÚJO, 1999).

De forma geral, a extração com CO₂ supercrítico apresenta algumas particularidades como temperatura e pressão crítica fáceis de obter em um processo industrial, com baixo custo de aquecimento e compressão, além de ser um gás inerte e seguro, não oferecendo riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas (TSAO; DENG, 2004, AKIN; TEMELLI, 2012^a). O CO₂ supercrítico é um solvente apolar e seu poder de solvatação varia com a massa específica. Ele permite extrair uma grande variedade de compostos lipofílicos, como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas, dependendo da pressão aplicada (ARAÚJO, 1999).

Os processos de separação com membranas apresentam um grande potencial de aplicação em processos envolvendo CO₂ supercrítico nas etapas de fracionamento de extratos ou de separação dos solutos do solvente. A associação de processos com membranas e CO₂ supercrítico é uma tecnologia relativamente nova e tem como vantagens evitar as etapas de intensa despressurização, que aumentam os custos de recompressão do solvente (SPRICIGO et al. 2001, CARLSON; BOLZAN; MACHADO, 2005). Além disso, a solubilização de misturas

de compostos orgânicos pelo CO₂ supercrítico pode aumentar a eficiência dos processos de fracionamento realizados por membranas. Outra importante vantagem do uso de CO₂ supercrítico, quando comparado com os solventes orgânicos tradicionais, é que ele deixa rapidamente o polímero da membrana durante a despressurização do sistema, sem deixar qualquer resíduo de solvente. Consequentemente, a etapa de secagem, necessária quando utilizado solvente líquido, não é necessária (TSAO; DENG, 2004).

A associação da tecnologia de membranas e CO₂ denso foi inicialmente proposta por Sarrade, Rios e Carlés (1998) no final da década de 90 e, atualmente, vem se destacando, principalmente, na aplicação em sistemas lipídicos (ARTZ; KINYANJUI; CHERYAN, 2005; AKIN; TEMELLI, 2012^a, AKIN; TEMELLI, 2012^b).

Estudos realizados por Sarrade, Rios e Carlés (1998) demonstraram que é possível utilizar a associação de membranas e fluidos supercríticos, reportando resultados positivos para o fracionamento de triglicerídeos de óleo de peixe com o objetivo de concentrar os ácidos graxos essenciais de cadeia longa (ω -3) e também para a purificação de β -caroteno de óleo ou de sementes de cenoura. Verificou-se um enriquecimento no permeado dos triglicerídeos de menor massa molar e uma concentração de 11 a 42 % na fração retida de triglicerídeos contendo entre 60 e 62 carbonos. Com relação à purificação de β -caroteno os autores verificaram um aumento da concentração de β -caroteno na fração retida de duas vezes com relação à alimentação.

Sarmiento et al. (2004) testaram 3 membranas poliméricas comerciais de OI (SG, AG, CG – Osmonics) na separação de diferentes óleos essenciais (erva-cidreira, laranja e noz-moscada) utilizando CO₂ supercrítico. Os resultados demonstraram que as membranas comerciais testadas apresentaram potencial para o fracionamento desses óleos. Todas as membranas testadas exibiram boa resistência às condições severas de pressão empregada. O melhor índice de retenção foi apresentado pela membrana SG, alcançando cerca de 90 % de retenção para os três óleos testados. Entretanto, essa membrana apresentou o menor fluxo de CO₂. Mesmo com a transferência de massa facilitada pelo CO₂ supercrítico, o fluxo deste foi baixo e os resultados indicaram também a formação de *fouling* em todas as membranas testadas na permeação do óleo essencial de erva-cidreira.

Estudos recentes realizados por Akin e Temelli (2012^b) demonstraram que, embora o fluxo de CO₂ durante o processo obtivesse um aumento linear com o aumento da pressão transmembrana, os longos

tempos de processamento afetaram a estrutura da membrana devido à compactação, resultando em menores fluxos de CO₂ e maior retenção de ácido oleico. Além disso, a despressurização do sistema causou a reorganização da cadeia polimérica causando um aumento no fluxo de CO₂ após a despressurização. A membrana AK (Osmonics) apresentou instabilidade à permeação de CO₂ denso, enquanto a membrana SG (Osmonics), devido sua estrutura relativamente mais resistente, poderia ser utilizada como um modelo para o desenvolvimento de membranas mais estáveis à aplicação de CO₂ supercrítico.

2.4 Pré-tratamento e condicionamento de membranas

O pré-tratamento de membranas é uma parte do processo que influencia fortemente o desempenho em sistemas não aquosos e também em sistemas aquosos. Solventes comumente usados na manufatura de membranas como glicerol e água, podem permanecer e afetar a permeação de outros solventes na membrana. Por isso, torna-se de extrema importância o pré-tratamento adequado da membrana para retirar e trocar qualquer solvente residual. A água é frequentemente utilizada como pré-tratamento em sistemas aquosos. Porém, em sistemas não aquosos o pré-tratamento deve ser realizado com o solvente apropriado. Ao contrário da água, solventes orgânicos podem afetar a matriz polimérica através de interações, levando a uma redução no desempenho da membrana (ARAKI et al., 2010; DARVISHMANESH; DEGRÈVE; VAN DER BRUGGEN, 2010).

O condicionamento promove o contato da membrana com o solvente, facilitando a permeação e aumentando o desempenho da membrana. Segundo inúmeros pesquisadores, o pré-tratamento (condicionamento) de membranas pode apresentar inúmeras vantagens em comparação ao uso de membranas sem nenhum tratamento. Entre os principais efeitos do pré-tratamento destacam-se o agrupamento nos sítios hidrofílicos e hidrofóbicos na camada superficial da membrana (HILAL et al., 2004), a remoção de conservantes e umectantes da superfície da membrana e dos poros (RIBEIRO et al., 2006; RAMAN; CHERYAN; RAJAGOPALAN, 1996) e a melhora do fluxo permeado sem afetar significativamente a retenção (ARORA et al., 2006; MARENCHINO; PAGLIERO; MATTEA, 2006). Solventes orgânicos são usados para modificar a polaridade da membrana (tornar a membrana mais polar ou mais apolar) (MARENCHINO; PAGLIERO; MATTEA, 2006) ou prevenir o fechamento dos poros, que ocorre em

algumas membranas quando são colocadas em contato com uma mistura de hidrocarbonetos (GARCÍA et al., 2006).

Entretanto, em sistemas não aquosos, efeitos negativos também podem ocorrer durante o pré-tratamento e afetar a rejeição de determinado composto, como: alteração nas propriedades de tensão superficial sem efeito químico na estrutura, inchamento, dissolução ou desintegração lenta da membrana devido ao inchamento intenso, relaxação das cadeias poliméricas devido à plastificação em solventes orgânicos, resultando também em inchamento, com subsequente redução do tamanho dos poros, no caso de membranas porosas. (DARVISHMANESH; DEGRÈVE; VAN DER BRUGGEN, 2010). O inchamento apresenta um mecanismo complexo e é fortemente influenciado pelo tipo de interação entre o polímero e o solvente (DARVISHMANESH; DEGRÈVE; VANDERBRUGGEN, 2009, PEYRAVI; RAHIMPOUR; JAHANSHAH. 2012).

Os métodos de condicionamento podem variar de acordo o tipo de material que a membrana é composta e com os tipos de solvente e soluto utilizados no processo (PRISKE et al., 2010). Na literatura são encontrados diferentes pré-tratamentos utilizando também distintos tempos de condicionamento. De acordo com Darvishmanesh, Degrève e Van Der Bruggen (2010), os métodos de pré-tratamento incluem imersão em solvente puro, condicionamento gradual da membrana, através da imersão desta em diferentes concentrações de solventes, e lavagem dos preservantes com solvente puro.

Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002) estudaram o efeito de diferentes solventes orgânicos no desempenho de membranas desenvolvidas para sistemas aquosos. Os autores observaram uma melhora no fluxo permeado de etanol e hexano após o condicionamento. Estudos recentes desenvolvidos por Darvishmanesh, Degrève, Van Der Bruggen (2010) em membranas de NF (Starmen), reportaram que os diferentes solventes (hexano, tolueno, acetona, metanol e ácido acético) utilizados no condicionamento de membranas apresentaram comportamentos distintos. As membranas apresentaram alterações após uma semana de exposição aos solventes, exceto quando submetidas ao tolueno. A acetona, o ácido acético e o metanol foram os que causaram maiores alterações nas membranas, o que pode indicar maior interação dos solventes com a membrana. O objetivo do condicionamento é atingir altos fluxos sem perder a seletividade. Dessa forma, os mesmos autores testaram as membranas pré-tratadas na separação de uma solução de tolueno com corante (Rhodanile Blue) e observaram que as membranas tratadas com tolueno apresentaram uma rejeição de 97,3 %.

Já as membranas tratadas com hexano, acetona, metanol e ácido acético apresentaram rejeições de 82,4, 66,2, 79,8 e 71,3 %, respectivamente.

De acordo com Van der Bruggen, Geens e Vandecasteele (2002), a imersão de membranas poliméricas em hexano pode causar um efeito de agrupamento dos sítios hidrofóbicos e hidrofílicos presentes na camada ativa; desta forma, membranas hidrofílicas podem se tornar menos hidrofílicas. Ainda, de acordo com Snape e Nakajima (1996), o pré-tratamento de uma membrana com o solvente de trabalho pode evitar o colapso de seus poros quando sob o efeito da pressão, além de proporcionar aumento no fluxo de permeado. Ribeiro et al. (2006) sugerem que a prévia permeação com o solvente de trabalho pode aumentar o desempenho global da membrana. Entretanto, esta é uma questão que ainda não está totalmente esclarecida na literatura.

Araki et al. (2010), com o intuito de investigar se o condicionamento modificaria o desempenho das membranas, comparou, na mesma condição de operação, os resultados de fluxo de permeado e coeficiente de retenção para cada membrana submetida ao pré-tratamento separadamente. Analisando o fluxo permeado e coeficientes de retenção apresentados pelas membranas de UF testadas, o autor observou que, para as membranas de PVDF (50 kDa) e de policarbonato (PC) com tamanho de poro nominal de 0,05 μm , a permeação prévia de hexano melhorou o desempenho na degomagem da micela óleo de milho/hexano. As demais membranas (PVDF 30 kDa; CME – ésteres de celulose mistos 0,025 μm e PES 10 kDa) apresentaram maior fluxo permeado, porém menor rejeição de fosfolipídios. Quando realizada a permeação prévia de hexano para as membranas CME 0,05 μm e 0,025 μm , estas forneceram um fluxo tão baixo que não foi obtida amostra suficiente para realização da análise de fósforo. O mesmo ocorreu para a membrana PC 0,05 μm , sem o condicionamento com hexano.

2.5 Técnicas de Caracterização de Membranas

A caracterização das membranas e o conhecimento do maior número de parâmetros é importante para entender melhor os fenômenos envolvidos nos processos de separação. Essas informações colaboram para a seleção do melhor tipo de membrana para a separação desejada. A caracterização de uma membrana tem como objetivo buscar o prognóstico de seu uso, bem como as possíveis mudanças que podem ocorrer durante um processo. Dessa forma, define-se o termo caracterização como o conhecimento da constituição, estrutura e

comportamento funcional de uma membrana por meio do emprego de métodos e técnicas adequadas (MARTÍNEZ, 1999).

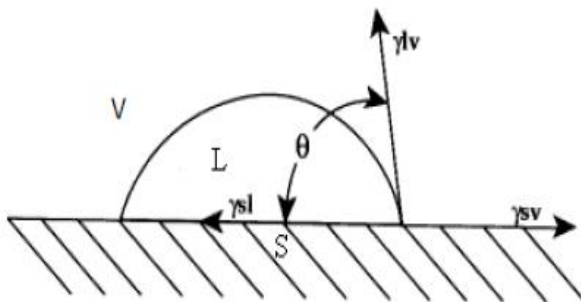
Os parâmetros funcionais são de extrema importância para avaliar o desempenho de uma membrana com baixa MMC, como as de OI e NF. Estes parâmetros consistem na exploração de sua permeabilidade em relação a determinados solventes orgânicos e na determinação dos coeficientes de retenção e fatores de separação durante a filtração (CHERYAN, 1998; MULDER, 2000).

Além dos parâmetros funcionais, técnicas de caracterização estrutural são utilizadas para melhor compreender o comportamento e a durabilidade de membranas poliméricas. Dentre essas, destacam-se as análises por técnicas de microscopia avançadas (Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Microscopia de Força Atômica - AFM), análises espectrofotométricas (Infravermelho com Transformada de Fourier / Reflexão Total Atenuada - FTIR/ATR), análises térmicas (Análise Termogravimétrica - TGA), análise de ângulo de contato e energia livre de superfície, análises eletrocinéticas (Espectroscopia de Impedância), entre outras.

2.5.1 Ângulo de Contato e Energia Livre de Superfície

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às três tensões interfaciais. A situação encontra-se ilustrada na Figura 6, que mostra uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S), com o vapor (V) como a terceira fase. O ângulo θ entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido em um ponto da linha de contato com o sólido é designado de ângulo de contato.

Figura 6: Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.



Fonte: adaptado de Serro (2001).

Se a superfície sólida for lisa, plana, homogênea e não deformável, a equação que descreve o equilíbrio das forças que atuam na linha tripla onde se encontram em simultâneo a fase sólida, líquida e vapor é dada pela Equação 1:

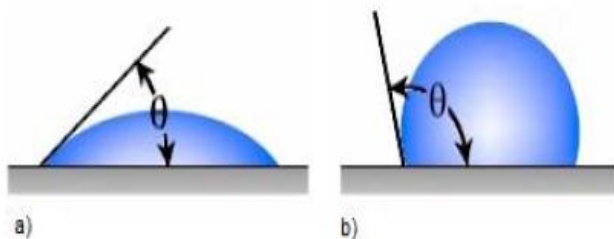
$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Esta equação é denominada de equação de Young, sendo γ_{LV} a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o seu vapor, γ_{sv} a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido e γ_{SL} a tensão interfacial entre o sólido e o líquido (CLINT; WICKS, 2001). A aplicabilidade da equação de Young a sistemas reais apresenta algumas limitações, devido ao afastamento de as condições de equilíbrio e pelo fato das superfícies sólidas não serem em geral ideais. Contudo, existe a possibilidade de introduzir correções empíricas na equação de Young para uma melhor aproximação às condições reais.

Caso a energia livre superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido seja superior à tensão interfacial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{sv} > \gamma_{SL}$), na equação de Young, $\cos(\theta)$ será positivo e o ângulo de contato será inferior a 90° , de acordo com a Figura 7 (a). Nesta situação diz-se que o líquido molha parcialmente o sólido, obtendo-se uma superfície hidrofílica. A situação inversa ($\gamma_{sv} < \gamma_{SL}$) origina valores de $\cos(\theta)$ negativos, pelo que o ângulo de contato nesta situação será superior a 90° . Neste caso, diz-se que o líquido não molha o sólido (Figura 7 b), obtendo-se uma superfície hidrofóbica (BUTT, GRAF,

KAPPL, 2003). Deste modo, o valor do ângulo de contato θ permite classificar as superfícies quanto à sua molhabilidade.

Figura 7: (a) Superfície hidrofílica ($\theta < 90^\circ$), (b) superfície hidrofóbica ($\theta > 90^\circ$).



Fonte: adaptado de SERRO (2001).

2.5.1.1 Efeito da Rugosidade no Ângulo de Contato

O ângulo de contato pode variar devido a uma série de fatores relacionados com o polímero tais como a polaridade, a heterogeneidade e a rugosidade da superfície e, também, a polaridade do líquido em contato (PALENCIA et al., 2009). Entre os modelos teóricos que descrevem o efeito da rugosidade no valor do ângulo de contato, um dos mais conhecidos é o de Wenzel (1936). A teoria ou modelo de Wenzel assume que o líquido estabelece contato com toda a superfície rugosa, preenchendo as suas depressões, conforme apresentado na Figura 8, sendo o aumento do ângulo de contato originado pelo aumento da área de superfície associada a uma maior rugosidade.

Figura 8: Forma da gota em superfícies rugosas segundo o modelo de Wenzel.



Fonte: adptado de PATANKAR (2003).

Segundo Wenzel (1936), o ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície rugosa θ_{app} , é dado pela Equação 2:

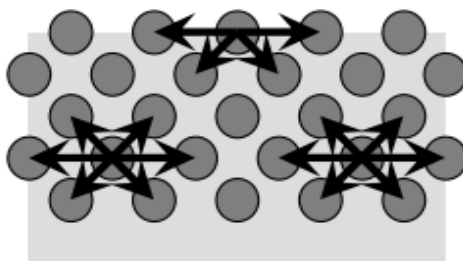
$$\cos \theta_{app} = \phi_r \cos \theta \quad (2)$$

sendo Φ_r o fator de rugosidade definido como a razão entre a área real e a área projetada e θ o ângulo equivalente medido numa superfície lisa. Dado que Φ_r é sempre maior que 1, este modelo prevê que o ângulo de contato observado quando um líquido molha uma superfície ($\theta < 90^\circ$) vai decrescer quando essa superfície se tornar rugosa ($\theta_{app} < \theta$). Da mesma maneira, o ângulo de contato observado quando o líquido não molha a superfície ($\theta > 90^\circ$) vai aumentar quando essa superfície se tornar rugosa ($\theta_{app} > \theta$) (PATANKAR, 2003).

2.5.1.2 Energia livre de superfície

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas), que agem em todas as direções, estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do líquido experimentam apenas forças dirigidas para dentro do mesmo conforme mostra a Figura 9.

Figura 9: Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.



Fonte: adaptado de Kehrwald (2009)

Good et al., (1988) propuseram uma teoria, denominada Lifshitz-van der Waals (LW)/Ácido-Base (AB). Segundo eles, a interação entre superfícies ocorre através de interações físicas e

químicas. A interação física é oriunda das ligações de Lifshitz-van der Waals (LW), representadas por ligações de London, Debye e Keesom (Equação 4). A participação química é função de interações de ácido-base (AB) de Brönsted/Lowry e Lewis principalmente devido a ligações de hidrogênio (Equação 5). Existe uma aproximação das componentes dispersiva com LW e polar com AB. Neste modelo, a energia livre superficial total de um material é a soma das componentes físicas e químicas (Equação 3). Com relação à interação, a parte física do material i (γ_i^{LW}) interage com a parte física do material j (γ_j^{LW}). A parte química interage com a parcela química, sendo que a base do material i (γ_i^-) interage com o ácido do material j (γ_j^+) e o ácido do material i (γ_i^+) interage com a base do material j (γ_j^-), de acordo com a Equação 6.

$$\gamma_i^S = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (3)$$

$$\gamma_i^{LW} = \gamma_i^{London} + \gamma_i^{Keesom} + \gamma_i^{Debye} \quad (4)$$

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (5)$$

$$\gamma_{i/j} = \gamma_i + \gamma_j - (\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} + \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} + \sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+}) \quad (6)$$

2.5.2 Caracterização morfológica – MEV e AFM

Estudos sobre a morfologia da superfície e da seção transversal da membrana podem explicar os processos de separação pelas características da estrutura do poro (tamanho, massa específica e distribuição de tamanho de poro) e determinar suas propriedades filtrantes (ARAKI et al., 2010; CARVALHO et al., 2011). Devido às propriedades morfológicas das membranas apresentarem consequências no comportamento e no *fouling* da membrana, é importante a caracterização dessas utilizando técnicas experimentais que determinem sua estrutura. Muitos avanços no estudo estrutural de membranas tornaram-se possíveis por meio de técnicas microscópicas como a MEV e a AFM.

A MEV possibilita a visualização de possíveis imperfeições, porosidades, separação dos componentes das membranas em camadas, estrutura da superfície e visão da estrutura da seção transversal. Além

disso, esta análise pode permitir a visualização de alterações na estrutura das membranas após o contato com solventes orgânicos.

A AFM permite a obtenção de imagens topográficas da superfície da membrana em uma resolução de nível atômico e sem qualquer necessidade de preparação prévia da amostra, o que torna a técnica atrativa aos pesquisadores interessados nas propriedades superficiais da membrana (BOWEN; WELFOOT, 2002, JOHNSON et al., 2012). Essa técnica também permite o estudo da adesão de partículas e da subsequente formação do *fouling* durante a filtração (CARVALHO et al., 2011), estudo de mecanismos de desgaste, além de facilitar o estudo do efeito de diferentes tipos de tratamento em superfícies de membranas comerciais relacionando-os com a rugosidade superficial, que pode ser aumentada ou diminuída de acordo com o tipo de tratamento. Estes últimos são considerados bastante interessantes para a avaliação do efeito dos solventes orgânicos em contato com a camada ativa da membrana, pois permitem a avaliação nanométrica da morfologia da membrana.

Além disso, a AFM permite a quantificação direta da rugosidade da amostra, uma vez que a topologia da superfície das membranas desempenha um papel importante em determinadas propriedades da mesma. Materiais rugosos têm maior área superficial e a mecânica dos fluidos sobre eles também pode influenciar nas características da membrana (CARVALHO et al., 2011).

A imagem de contraste de fase pode ser adquirida ao mesmo tempo da imagem topográfica. Esse tipo de imagem revela bordas e não é afetada por grandes diferenças de altura. Ela proporciona uma clara observação de características sutis da amostra que podem ser ocultadas pela topografia rugosa da superfície. Como exemplo, algumas membranas poliméricas apresentam duas regiões distintas, uma densa e outra porosa. A imagem de contraste de fase permite distinguir essas duas regiões, que não podem ser discernidas na imagem de topografia.

2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica amplamente utilizada que permite caracterizar processos químicos e estruturas moleculares das amostras em estudo, uma vez que os seus espectros são característicos para cada grupo presente nos compostos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007). Como a radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons, apenas

se consegue que as ligações dos grupos funcionais vibrem com uma frequência característica, o que faz com que uma determinada amostra exposta a radiação infravermelha absorva essa luz a frequências que são características das ligações químicas presentes nas amostras (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Essa técnica é de grande importância no estudo de polímeros, pois permite avaliar os compostos presentes em sua estrutura e a interação entre eles. Nos processos de separação com membranas, por exemplo, a espectroscopia pode ser utilizada na verificação de possíveis alterações na composição das membranas após longos períodos de limpeza ou após a permeação de solventes não aquosos. Esta técnica pode também mostrar a ocorrência ou não de *fouling* na membrana, como reportado por Tres et al. (2010). Além disso, nas análises de espectroscopia de infravermelho, a presença de determinadas bandas vibracionais relacionadas com a característica de grupos funcionais auxiliam na identificação qualitativa dos componentes das misturas poliméricas formadas por mais de um polímero, enquanto suas intensidades dão uma estimativa da sua proporcionalidade (KONAR; SEM; BHOMICH, 1993; TRES, 2012).

A combinação de espectroscopia de infravermelho com as teorias de reflexão tem feito avanços na análise da superfície. A técnica de FTIR pode, então, ser complementada com o ATR (*Attenuated Total Reflectance*), onde um feixe de infravermelho, que incide num cristal (com alto índice de refração) com um determinado ângulo de incidência, atinge a superfície a ser analisada e produz o fenômeno de reflexão total que se propaga ao longo da superfície do cristal até sair na extremidade oposta. Desse modo, o feixe infravermelho penetra apenas algumas centenas de nanômetros abaixo da superfície da amostra, o que permite a caracterização das ligações químicas presentes nesta região (TANG; KWON; LECKIE, 2009). Geralmente, a radiação emitida atinge uma profundidade variando entre 0,1 a 5,0 μm , dependendo, principalmente, do ângulo de incidência e do comprimento de onda. Esta técnica é muito útil para materiais sólidos, porém não fica limitada somente a estes.

2.5.4 Análise Térmica - Termogravimetria (TGA)

A análise térmica pode ser definida como sendo um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidos, enquanto a amostra é submetida a uma rampa de temperatura pré-estabelecida (MACKENZIE, 1979).

As curvas de TGA fornecem informações sobre as variações de massa em função do tempo e/ou temperatura em determinadas condições atmosféricas. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. Ao analisar as curvas, é possível obter informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007). A DTG é a primeira derivada da curva de perda de massa, característica na curva de TGA. Na DTG as variações de massa da curva TGA são substituídas por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações visualmente mais acessíveis e com melhor resolução (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

Essa análise é utilizada principalmente para determinar a estabilidade térmica e/ou oxidativa dos materiais, bem como a sua composição. A técnica pode analisar materiais que exibem perda ou ganho de massa ou devido à oxidação, decomposição ou a perda de materiais voláteis (como a umidade). A TGA proporciona informações que podem ser utilizadas para selecionar materiais para certas aplicações de uso, prever o desempenho do produto e melhorar a qualidade do produto. No presente estudo essa análise pode fornecer informações sobre a estabilidade térmica das membranas submetidas a sistemas não aquosos (hexano e CO₂ denso).

2.5.5 Espectroscopia de Impedância (EI)

Como os sistemas reais estão sujeitos a fenômenos de polarização, o uso de corrente contínua para medida direta da resistência não é indicado e, por isso, aplica-se a técnica de impedância. As membranas poliméricas de nanofiltração e osmose inversa geralmente são compostas de duas camadas com estrutura e propriedades distintas. A camada ativa é responsável pelo processo de separação e a camada suporte fornece rigidez e estabilidade ao conjunto, sendo que a separação é controlada em boa parte pela camada ativa. Por essa razão, é necessária a utilização de técnicas capazes de caracterizar cada camada separadamente. A EI têm-se mostrado útil no estudo de sistemas complexos formados por diferentes camadas, como no caso da membrana (camada ativa)/solução(WANG et al., 1997, BASON; OREN; FREGGER, 2007). Essa técnica consiste em determinar a impedância de um sistema em função da frequência, medindo-se a

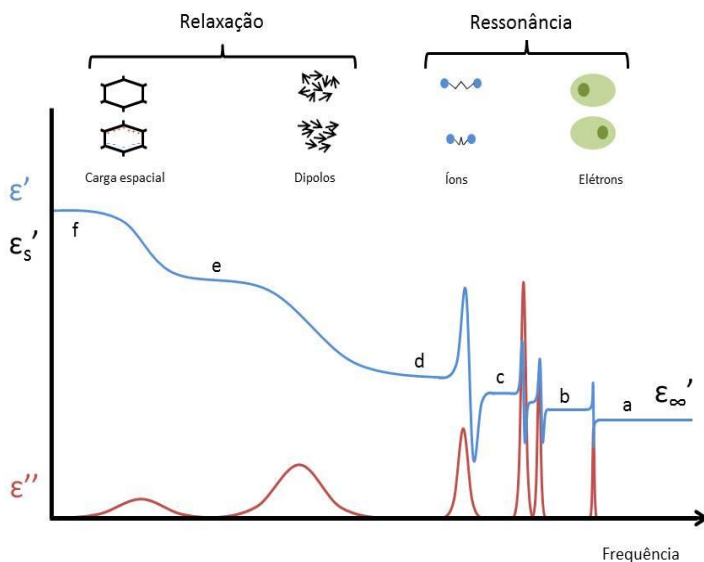
corrente como resposta ao potencial oscilante. A impedância é uma grandeza vetorial e pode ser representada por um número complexo.

O comportamento do sistema é associado, em geral, ao de um circuito RC (resistência/capacitor) em paralelo, podendo ser obtidos valores de permissividade e condutividade elétrica associados às interfaces presentes no sistema de medida (MONTALVILLO et al., 2011). Estes resultados combinados com outras técnicas permitem a predição de características do comportamento da membrana, determinando a condutividade elétrica da solução dentro dos poros e a concentração de carga fixa da membrana.

2.5.5.1 Processos dielétricos e curvas de dispersão

Quando se tem um dielétrico, no caso a membrana, formado por cargas ou dipolos livres e se aplica um campo elétrico variando com uma determinada frequência, se induzem as forças sobre as cargas ou dipolos que provocam o deslocamento ou oscilação destes. Este fenômeno influencia na permissividade do dielétrico de tal forma que o valor desta depende da frequência aplicada. Na Figura 10 está apresentado um esquema geral das curvas de dispersão. As curvas de $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ se denominam relaxações de dispersão e dependem dos tipos de processos de deslocamento de carga que se produzem no material dielétrico. Em geral, há dois tipos de processos de dispersão: processos de ressonância e processos de relaxação (MARTÍNEZ; ALBELLA, 1984).

Figura 10: Classificação das curvas de dispersão.



Fonte: adaptado de Montalvillo, 2009.

Os processos de ressonância ocorrem em altas frequências, que correspondem a 10^{10} Hz e 10^{19} Hz. Este processo é assim chamado porque quando o campo é aplicado sobre sistemas que vibram com frequência similar, haverá um processo de ressonância e as partículas vibrantes oscilarão com amplitude máxima e com velocidade completamente em fase com o campo aplicado (regiões a, b e c).

Os processos de relaxação correspondem a processos de deslocamento de cargas ou giro de dipolos. Estes processos ocorrem na faixa de frequência de 10^{-2} Hz e 10^{10} Hz. No extremo superior de frequências, a contribuição se deve a reorientação de dipolos presentes no dielétrico, gerando a polarização orientacional (região d).

Na zona de baixas frequências aparece outro fenômeno devido à redistribuição de cargas livres no dielétrico, que é o processo de polarização interfacial. Nele a polarização é devida ao deslocamento de carga acumulada nas regiões que separam as fases que compõem o dielétrico (região e). Todos os processos de dispersão são cumulativos

com o aumento da frequência. Em frequências muito altas aparecem apenas contribuições devido à ressonância eletrônica, mas com a redução da frequência, somam-se progressivamente as contribuições dos íons, dos dipolos e da carga espacial. Para frequências muito baixas todos os processos anteriores agem simultaneamente.

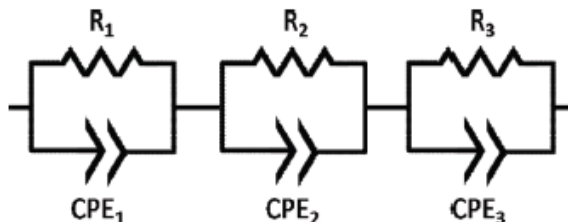
O enfoque do presente trabalho concentra-se na zona de baixas frequências que vão desde 10^2 Hz a 10^6 Hz, considerando apenas os processos de relaxação, uma vez que as amostras usadas têm cargas livres (solução) capazes de deslocar-se no espaço.

2.5.5.2 Modelo de Maxwell-Wagner: Polarização Interfacial

Sistemas heterogêneos com cargas livres submetidos a campos elétricos externos apresentam acúmulo de cargas livre nos limites de cada fase, gerando dipolos e contribuindo à polarização total. Este processo é chamado de polarização interfacial. A membrana imersa em solução é um sistema que possui portadores de carga livres, os íons da solução, comportando-se como um sistema heterogêneo. A camada ativa, suporte e a solução livre são fases com propriedades elétricas distintas. O efeito de polarização interfacial é fundamental no estudo do sistema membrana imersa em solução sob a ação de um campo alternado a baixas frequências. As grandezas obtidas neste trabalho consistem, basicamente, na obtenção de parâmetros elétricos referentes às interseções entre fases do sistema. A interface de interesse neste trabalho é a delimitação entre a camada ativa da membrana e a solução livre.

O processo de polarização interfacial comporta-se como um processo do tipo Debye, ou seja, um único tempo de relaxação. Maxwell e Wagner foram os primeiros a estudá-lo, propondo um dielétrico bifásico, portador de alguma carga livre e com vários tempos de relaxação (MARTÍNEZ; ALBELLA, 1984). Para estudar a polarização interfacial, supõe-se um dielétrico bifásico ocupando um capacitor de placas paralelas, que é o caso do arranjo experimental deste trabalho de acordo com a Figura 11.

Figura 11: Circuito equivalente (capacitor de placas paralelas) usado na modelagem dos resultados de impedância. CPE representa um elemento de fase constante (a capacitância, onde há não uniformidades devido a flutuações de espessura, a rugosidade da superfície),



de tal forma que a impedância total é calculada pela Equação 7. No diagrama de Nyquist para a impedância deste modelo haverá somente um semicírculo, correspondente a um tempo de relaxação, mas na prática há muitos tempos de relaxação próximos entre si. Estes tempos provocam um achatamento no diagrama de Nyquist. Esta distribuição de múltiplos tempos de relaxação pode ser devido a diversos fenômenos, uma vez que a membrana é um material poroso e seus poros apresentam tamanhos distintos, de maneira que a distribuição de tamanho, dos poros acarretará diferentes tempos de relaxação para o processo de polarização interfacial em cada poro. Frente à impossibilidade de separar tais processos, introduz-se uma correção ao modelo de Maxwell-Wagner capaz de levar em conta o achatamento do semicírculo no diagrama de Nyquist. De maneira empírica, Cole-Cole propuseram um modelo para tratar o achatamento do diagrama de Nyquist, introduzindo-se o parâmetro α (MARTÍNEZ; ALBELLA, 1984). O parâmetro α assume valores no intervalo $0 \leq \alpha \leq 1$. Para o caso de $\alpha = 0$, correspondendo a um único tempo de relaxação, recupera-se o modelo de Debye. Quanto maior for o valor de α , maior será o achatamento do diagrama de Nyquist.

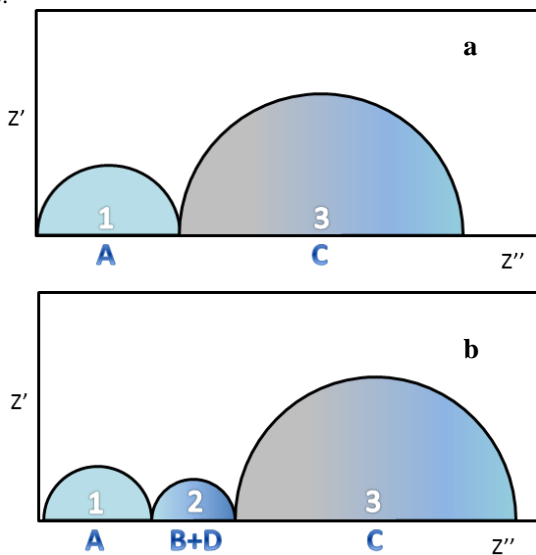
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{N,h} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\varepsilon_{i,l} - \varepsilon_{i,h}}{1 + (j\omega\tau_i)^{1-\alpha i}} - j \frac{\kappa_{1,l}}{\omega} \quad (7)$$

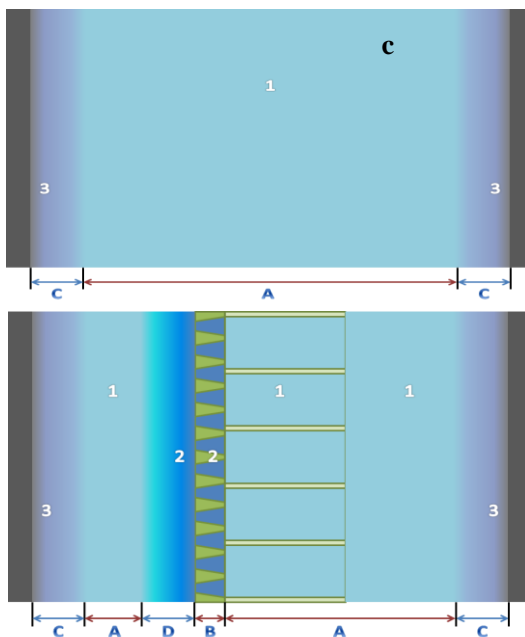
onde ε^* é a permissividade no sistema $j = \sqrt{-1}$, $\varepsilon_{N,h}$ é a permissividade na frequência infinita, $\varepsilon_{i,l}$ e $\varepsilon_{i,h}$ representam a permissividade para cada tempo de relaxação (τ_i) em baixas e altas frequências, ω é a frequência

angular, k é a condutividade do sistema. O índice $k = 1$ representa a relaxação a baixas frequências, $k = 2$, médias frequências e $k = 3$ altas frequências.

De acordo com estudos realizados por Montalvillo (2009), as medidas experimentais de impedância para membranas imersas em solução apresentam três processos de relaxação, correspondendo a três arcos no diagrama de Nyquist, de acordo com a Figura 12. Por isso a Equação 7 leva em conta múltiplos processos de relaxação. A adequação da proposta consiste em adicionar termos de acordo com o número de relaxações, ou seja, um termo para cada relaxação presente.

Figura 12: Diagrama de Nyquist para a solução (a) e para a solução mais membrana (b); amostra somente com solução (c) e amostra com solução mais membrana (d).





Fonte: adaptado de Montalvillo, 2009.

Medidas típicas da impedância, representadas no diagrama de Nyquist somente com a solução entre os eletrodos de medida, possuem a forma representada na Figura 12 (a). Há dois processos de relaxação neste caso. Estes processos podem ser associados a fases e interfases do sistema. Na Figura 12 (b) apresenta-se um esquema das fases e interfases presentes nas medidas sem membrana. As letras fazem referência aos tipos de processos de relaxação. Os números referem-se às fases. O primeiro arco, correspondente a altas frequências, 10^7 Hz a 10^4 Hz, deve-se a vibrações de íons na solução, fase 1 da Figura 12 (c). O segundo arco deve-se a reorganização de cargas (polarização interfacial) nas interfases de cada eletrodo com a solução, fase 3 da Figura 12 (c). Este efeito ocorre a baixas frequências, 10^2 Hz a 10^{-2} Hz.

Para medidas com a membrana, o diagrama de Nyquist típico envolve três semicírculos, conforme é ilustrado na Figura 12 (b). O primeiro semicírculo continua sendo associado à vibração dos íons da solução. Porém, neste caso, também a vibração dos íons na camada suporte, fase 1 da Figura 12 (d). O segundo arco associa-se a reorganização de cargas na interfase solução camada ativa, ou seja, é

devido a polarização interfacial na interfase entre as fases 2 da Figura 12 (d). Este é um fenômeno a média frequência (10^4 Hz a 10^2 Hz). Este é o processo de relaxação de interesse deste trabalho, uma vez que envolve a camada ativa. O terceiro arco continua associando-se a reorganização de cargas nas interfases da solução com os eletrodos.

2.5.5.3 *Curvas de Capacitância e Condutância*

As medidas experimentais de impedância fornecem valores em outras variáveis, como condutância e capacitância em função da frequência do campo. Uma vez que o arranjo experimental e o modelo estão dispostos em um capacitor de placas paralelas ou circuito equivalente, é possível alterar os parâmetros como permissividade e condutividade para condutância e capacitância, já que estas fornecem, praticamente, as mesmas informações (MONTALVILLO et al., 2009).

Com o auxílio do modelo de interfaces (LI; ZHAO, 2004) é possível obter os valores das fases que provocam a interface a partir do arco correspondente a cada interface. Sendo assim, se aplicará somente ao arco dois, referente à interfase entre a solução livre e a solução confinada dentro dos poros, uma vez que o objetivo desse trabalho é verificar a condutividade da solução confinada nos poros. Com o auxílio do modelo interfase pode-se calcular a condutividade da solução na camada ativa. E considerando-se parâmetros como porosidade e o diâmetro de poro aproximado de cada membrana, encontra-se a condutividade no interior dos poros.

2.6 Referências Bibliográficas

AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ flux, temperature and processing time on physicochemical and morphological properties of commercial reverse osmosis membranes. **Journal of Supercritical Fluids**, v.60, p.81- 88, 2011^a.

AKIN, O.; TEMELLI, F. Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM. **Desalination**, v.278, p.387-396, 2011^b.

AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ pressure on polymer membranes. **Journal of Membrane Science**. v.399- 400, p.1-10, 2012^a.

AKIN, O.; TEMELLI, F. Performance characterization of polyamide reverse osmosis membranes upon supercritical CO₂ processing. **Journal of Supercritical Fluids**, v.66, p.150- 156, 2012^b.

ALSARI, A.M.; KHULBE, K.C.; MATSUURA, T. The effect of sodium dodecyl sulfate solutions as gelation media on the formation of PES membranes. **Journal of Membrane Science**.v.188, p.279-293, 2001.

ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 13 - 21, 2010.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2.ed. Viçosa: UFV, 1999. 416p.

ARORA, S.; MANJULA, S.; KRISHNA, A. G. G.; SUBRAMANIAN, R. Membrane Processing of Crude Palm Oil. **Desalination**, v. 191, p. 454 - 466, 2006.

ARTZ, W.; KINYANJUI, T.; CHERYAN, M. Deacidification of soybean oil using supercritical fluid and membrane technology. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.82, p. 803-808, 2005.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 2004. 568 p.

BASON, S.; OREN, Y.; FREGER, V. Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: II: examination of the polyamide layer of RO membranes, **Journal of Membrane Science**, v.302, p.10-19, 2007.

BHANUSHALI, D.; KLOOS, S.; KURTH, C.; BHATTACHARYYA, D. Performance of solvent resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling. **Journal of Membrane Science**, v.189, p.1-21, 2001.

BOWEN, W. R.; WELFOOT, J. S. Predictive modeling of nanofiltration: membrane specification and process optimization. **Desalination**, v.147, p.197-203, 2002.

BOS, A.; PÜNT, I.G.M.; WESSLING, M.; STRATHMANN, H.CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, v. 155, p.67-78, 1999.

BRAEKEN, L.; BETTENS, B.; BOUSSU, K.; VAN DER MEEREN, P.; COCQUYT, J.; VERMANT, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Transport mechanisms of dissolved organic compounds in aqueous solution during nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v.279, p. 311-319, 2006.

BUONOMENNA, M.G.; GOLEMME, G.; JANSEN, J.C.; CHOI, S.H. Asymmetric PEEKWC membranes for treatment of organic solvent solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 368, p.144-149, 2011.

BUTT, H.J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. Weinheim:WILEY – VCH, 2003, 361 p.

CAMELINI C. M., REZZADORI, K., BENEDETTI, S., PRONER, M.C., FOGAÇA, L., AZAMBUJA A.A., GIACHINI, A. J., ROSSI, M.J., PETRUS, J.C.C. Nanofiltration of polysaccharides from *Agaricus subrufescens*. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 97, p. 9993-10002, 2013.

CARLSON, L.H.C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F. Separation of D-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 143-147, 2005.

CARVALHO, A.L.; MAUGERI, F.; SILVA, V.; HERNÁNDEZ, A.; PALACIO, L.; PRADÁNOS, P. AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clavulanate. **Journal of Materials Science**.v.46, p. 3356-3369, 2011.

CHELME-AYALA, P.; SMITH, D.W.; EL-DIN, M.G. Membrane concentrate management options: a comprehensive critical review. **Canadian Journal of Civil Engineering**. v.36, p.110-1119,2009.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1998.

CHERYAN, M., Membrane technology in the vegetal oil industry. **Membrane Technology**, v.2, p.5-7, 2005.

CLINT, J.H.; WICKS, A.C. Adhesion under water: surface energy considerations. **International Journal of Adhesion and Adhesives**.v.21, p.267-273, 2001.

CUPERUS, F.P.; NIJHUIS, H.H. Applications of membrane technology to food processing. **Trends in Food Science and Technology**, v.7, p.277-282, 1993.

DARVISHMANESH, S.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Comparison of pressure driven transport of ethanol/n-hexanemixtures through dense and microporous membranes. **Chemical Engineering Science**, v.64, p.3914 - 3927, 2009.

DARVISHMANESH, S.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of Solvent-Pre-treated Polyimide Nanofiltration Membranes for Separation of Dissolved Dyes from Toluene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.49, p.9330-9338, 2010.

DARVISHMANESH, S.; ROBBERECHT, T.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of nanofiltration membranes for solvent purification in the oil industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**.v.88, p.1255–1261, 2011.

DEBON, J.; PRUDÊNCIO, E.S.; PETRUS, J.C.C. A Rheological and physico-chemical characterization of prebiotic microfiltered fermented milk. **Journal of Food Engineering**.v.99, p.128-135, 2010.

DENG, L.; HÄGG, M. Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane. **Journal of Membrane Science**.v.363, p. 295-301, 2010.

DÍAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMÍNGUES, H.; PARAJO, J. C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 2441-69, 2006.

DZIEZAK, J. D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. **Food Technology**, v. 44, n. 9, p. 108-113, 1990.

FAIZ, R.; LI, K. Olefin/paraffin separation using membrane based facilitated transport/ chemical absorption techniques. **Chemical Engineering Science**.v.73, p. 261-284, 2012.

FANE, A.; SCHÄFER, A.; WAITE, T. **Nanofiltration: Principles and applications**. Elsevier Advanced Technology: Oxford, U.K., 1st ed, 2005.

GARCÍA, A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes. Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. **Journal of Food Engineering**, v.74, p.516-522, 2006.

GOOD, R.J.; VAN OSS, C.J.; CHAUDHURY, N.K. Interfacial Lifschitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. **Chemical Review**, v.88, 927-941, 1988.

GOOSEN, M. F.A., SABLANI, S.S., AL-MASKARI, S.S., AL-BELUSHI, R. H., WILP, M., Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral-wound reverse osmosis systems. **Desalination**, v.14, p.367-372, 2002.

HABERT A.C.; BORGES C.P.; NÓBREGA R. **Processos de separaçãocom membranas**. Programa de engenharia química/ COPPE/ UFRJ, 2006.

HAELSSIG, J.B.; TREMBLAY, A.Y.; THIBAUT, J. A new hybrid membrane separation process for enhanced ethanol recovery: Process description and numerical studies. **Chemical Engineering Science**. v. 68, p. 492-505, 2012.

HASANOGLU, A.; REBOLLEDO, F.; PLAZA, A.;TORRES, A.; ROMERO, J. Effect of the operating variables on the extraction and recovery of aroma compounds in an osmotic distillation process coupled to a vacuum membrane distillation system. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 632-641, 2012.

HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD, A.W.; ARADI, M.A. A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy. **Desalination**, v. 170, p. 281-308, 2004.

JAMES, B. J.; JING, Y.; CHEN, X. D. Membrane fouling during filtration of milk - a microstructural study. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 431-437, 2003.

JOHNSON, D.J.; AL MALEK, S.A.; AL-RASHDI, B.A.M.; HILAL, N. Atomic force microscopy of nanofiltration membranes: Effect of imaging mode and environment. **Journal of Membrane Science**, v.389, p.486- 498, 2012.

KANEHASHI, S.; NAKAGAWA, T.; NAGAI, K.; DUTHIE, X.; KENTISH, S.; STEVENS, G. Effects of carbon dioxide-induced plasticization on the gas transport properties of glassy polyimide membranes. **Journal of Membrane Science**, v.298, p.147-155, 2007.

KEHRWALD, A. M. (2009). **Estudo da influência da energia livre superficial na molhabilidade e adesão de revestimentos à base de**

fluorsilanos. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia De Materiais, UFSC, Florianópolis, SC.

KONAR, J.; SEM, A.K.; BHOWMICH, A.K. Characterization of grafted polyethylene by contact-angle hysteresis and ESCA studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v.48, p.1579-1585, 1993.

KOOPS, G.H.; YAMADA, S.; NAKAO, I. Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, v.189, p.241-254, 2001.

KORIKOV, A.P.; KOSARAJU, P.B.; SIRKAR, K.K. Interfacially polymerized hydrophilic microporous thin film composite membranes on porous polypropylene hollow fibres and flat films. **Journal of Membrane Science**, v. 279, p.588-600, 2006.

LAU, W.J.; ISMAIL, A.F.; MISDAN, N.; KASSIM, M.A. A recent progress in thin film composite membrane: A review. **Desalination**.v.287, p.190-199, 2012.

LEE, K.P.; ARNOT, T.C.; MATTIA, D.A review of reverse osmosis membrane materials for desalination-Development to date and future potential. **Journal of Membrane Science**.v.370, p.1-22, 2011.

LI, Y. H.; ZHAO, K. S. Dielectric analysis of nanofiltration membrane in electrolyte solutions: influences of electrolyte concentration and species on membrane permeation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, p.68-76 2004.

MACKENZIE, R. C. **Termochemical Acta**, v. 1, 1979.28 p.

MARENCHINO, R.; PAGLIERO, C.; MATTEA, M., Vegetal oil degumming using inorganic membranes. **Desalination**, v. 200, p. 562 - 564, 2006.

MARTÍNEZ, L.P. **Caracterización estructural y superficial de membranas microporosas**. Tesis de doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 1999.

MARTÍNEZ, J. M.; ALBELLA, J. M. **Física de Dieléctricos**, Editora Marcombo, Barcelona, 1984.

MARTÍNEZ, M.B.; VAN DER BRUGGEN, B.; NEGRIN, Z. R.; ALCONERO, P.L. Separation of a high-value pharmaceutical compound

from waste ethanol by nanofiltration **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.18, p. 1635-1641, 2012.

MELLO, B.C.B.S.; PETRUS, J. C. C.; HUBINGER, M. D. Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 96, p. 533-539, 2010.

MONTALVILLO, M. **Caracterización de propiedades eléctricas de membranas de nanofiltración mediante espectroscopía de impedancias**. (2009).80p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Posgrado em Física Aplicada - Graduación em Física, UVA, Valladolid, España

MONTALVILLO, M.; SILVA, V.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Dielectric properties of electrolyte solutions in polymeric nanofiltration membranes. **Desalination and Water Treatment**.v.27, p.25-30, 2011.

MORGAN, P.W. **Condensation polymers: by interfacial and solution methods** in: Polymer Reviews, v. 10, Wiley: New York, p. 19-64, 1965.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Center for membrane science and technology. University of Twente, Enschede, The Netherlands, p.564, 2000.

NASCIMENTO, J.F. **Avaliação de Membranas de Osmose Inversa no Tratamento de Águas de Purga de Torres de Refrigeração de Indústria Petrolífera com Finalidade de Reuso**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química. UFF, Niterói.

NOBLE, R.D.; STERN, S.A. **Membrane separations technology - Principles and applications**. EUA: Elsevier, 1995

ORDÓNEZ, J.A.; RODRÍGUEZ, M.I.C.; ÁLVAREZ, L.F.; SANZ, M.L.G.; MINGUILLÓN, G.D.G.F.; PERALES, L.H.; CORTECERO, M.D.S. **Tecnología de alimentos - Alimentos de origen animal**. Porto Alegre: Artmed, v. 2., 2005.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production. **Journal of Membrane Science**, v. 348, p.287-297, 2010.

PALENCIA, M.; RIVAS, B. L.; PEREIRA, E.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Study of polymer-metal ion-membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration, **Journal of Membrane Science**, v. 336, p.128-139, 2009.

PATANKAR, N.A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces. **Langmuir**.v.19, p. 1249-1253, 2003.

PESHEV, D.; PEEVA, L.G.; PEEV, G.; BAPTISTA, I.I.R.; BOAM, A.T. Application of organic solvent nanofiltration for concentration of antioxidant extracts of rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*). **Chemical Engineering Research and Design**, v.89, p. 318-327, 2011.

PETRUS, J.C.C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. 1997. 139p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

PEYRAVI, M.; RAHIMPOUR, A.; JAHANSHAHI, M. Thin film composite membranes with modified polysulfone supports for organic solvent nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v.423-424, p.225-237, 2012.

PRISKE, M.; WIESE, K.; DREWS, A.; KRAUME, M.; BAUMGARTEN, G. Reaction integrated separation of homogenous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, v.360, p.77-83, 2010.

RAFE, A.; RAZAVI, S.M.A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. **Desalination**.v.236, p.39-45, 2009.

RAMAN, L. P.; CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Deacidification of Soybean Oil by Membrane Technology. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 2, p. 219 - 224, 1996.

RAMOS, G. M. **Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli(álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas**. (Tese de Doutorado), PEQ-COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

RAVANCHI, M.T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, p.199-244, 2009.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E., **The Properties of Gases and Liquids**, 4th ed., New York: McGraw-Hill, 1989.

REIJERKERK, S.R.; JORDANA, R.; NIJMEIJER, K.; WESSLING, M. Highly hydrophilic, rubbery membranes for CO₂ capture and dehydration of flue gas. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.5, p.26-36, 2011.

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO, L.A. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 282, p. 328 - 336, 2006.

RIJN C.J.M, **Nano and Micro Engineered Membrane Technology**. Elsevier: Amsterdam, v. 10, 1sted, 2004.

RIOS, G.M.; JOULIE, R.; SARRADE, S.J.; CARLÈS, M. Investigation of ion separation by microporous nanofiltration membranes. **AIChE Journal**, v. 42, p.2521, 1996.

RODRIGUES, R.B. **Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu camu (*Myrciaria dubia*)**. 2002. 146p. Dissertação de Mestrado) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas.

SACHIT, D.E.; VEENSTRA, J.N. Analysis of reverse osmosis membrane performance during desalination of simulated brackish surface waters. **Journal of Membrane Science**. v. 453, p.136-154, 2014.

SANT'ANNA, V.; MARCZAK, L.D.F.; TESSARO, I.C. Membrane concentration of liquid foods by forward osmosis: Process and quality view. **Journal of Food Engineering**.v.111, p. 483-489, 2012.

SARMENTO, L.A.V.; SPRICIGO, C.B.; PETRUS, J.C.C.; CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R.A.F. Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils. **Journal of Membrane Science**, v.237, p.71-76, 2004.

SARRADE, S.; RIOS, G. M.; CARLÈS, M. Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products. **Separation and Purification Technology**, v. 14, p. 19-25, 1998.

- SCHAEP, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C.; WILMS, D. Influence of ion size and charge in nanofiltration. **Separation and Purification Technology**, v.14, p.155-162, 1998.
- SCOTT, K. **Handbook of Industrial membranes. Introduction to Membranes Separations**. Elsevier, cap.1, p.3-175, 1995.
- SERRO, A.P.V.A. **Biomíneralização de materiais de implante: estudos de molhabilidade**, Instituto Superior Técnico, 2001.
- SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol-watersolutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**, v.198, p.75-85, 2002.
- SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R.V.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira Ciência Farmacêuticas**, v.43, n.3, 2007.
- SILVA, P.; PEEVA, L. G.; LIVINGSTON, A.G. Organic solvent nanofiltration (OSN) with spiral-wound membrane elements - Highly rejected solute system. **Journal of Membrane Science**.v.349, p.167-174, 2010.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 7th edition, LTC, 2007.
- SNAPE, J.B.; NAKAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology. **Journal of Food Engineering**, v.30, p.1-41, 1996.
- SOROKO, I.; LOPES, M.P.; LIVINGSTON, A. The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice. **Journal of Membrane Science**, v.381, p.152- 162, 2011.
- SOUZA, M.P.; PETRUS, J.C.C.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. Degumming of corn oil/hexane miscella using a ceramic membrane. **Journal of Food Engineering**, 86, 557-564, 2008.
- SPRÍCIGO, C.B.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F.; CARLSON, L.H.C.; PETRUS, J.C.C. Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**. v. 188, p. 173-178, 2001.

SZYMCZYK, A.; FIEVET, P. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. **Journal of Membrane Science**, v.252, p.77-88, 2005.

TANG, C. Y.; KWON, Y.; LECKIE, J.O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**. v. 242, p. 149-167, 2009.

TARLETON, E.S.; ROBINSON, J.P.; SMITH, S.J.; NA, J.J.W. New experimental measurements of solvent induced swelling in nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**. v.261 p.129-135, 2005.

TEELLA, A.; HUBER, G.W.; FORD, D.M. Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v.378, p.495- 502, 2011.

TRES, M.V.; MOHR, S.; CORAZZA, M.L.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 333, p.141-146, 2009.

TRES, M.V.; FERRAZ, H.C.; DALLAGO, R.M.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Characterization of polymeric membranes used in vegetal oil/organic solvents separation. **Journal of Membrane Science**, v.362, p.495-500, 2010.

TRES, M.V. **Separação de misturas de óleo de soja/n-butano e óleo de soja/n- hexano utilizando membranas cerâmicas e poliméricas do tipo fibra oca**. 2012. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, URI, Erechim.

TSAO, R.; DENG, Z. Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. **Journal of Chromatography**, v. 812, p. 85-99, 2004.

TSUI, E.; CHERYAN, M.; Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, **Journal of Membrane Science**, 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. **Chemical Engineering Science**.v.57, p.2511- 2518, 2002.

VANDEZANDE, P.; GEVERSB, L.E.M.; VANKELEKOM, I.F.J. Solvent resistant nanofiltration: separating on molecular level (critical review). **Chemical Society Reviews**, v.37, p.365-405, 2008.

VANHERCK, K.; VANDEZANDE, P.; ALDEA, S. O.; VANKELECOM, I. F. J. Cross-linked polyimide membranes for solvent resistant nanofiltration in aprotic solvents. **Journal of Membrane Science**, v.320, p. 468-476, 2008.

WANG, X. L.; TSURU, T.; NAKAO, S.; KIMURA, S. The electrostatic and sterichindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**.v.135, p.19-32, 1997.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry** , v.28 , p. 988, 1936.

WHU, J.A.; BALTZIS, B.C.; SIRKAR, K.K. Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions. **Journal of Membrane Science**, v.170, p.59-172, 2000.

YACUBOWICZ H.; YACUBOWICZ, J. Nanofiltration: properties and uses. **Filtration + Separation**, 2005.

YANG, X.J.; LIVINGSTON, A.G.; SANTOS, L.F. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents. **Journal of Membrane Science**.v.190, p.45 - 55, 2001.

ZWIJNENBERG, H.J.; DUTCZAK, S.M.; BOERRIGTER, M.E.; HEMPENIUS, M.A.; LUITEN-OLIEMAN, M.W.J.; BENES, N.E.; WESSLING, M.; STAMATIALIS, D. Important factors influencing molecular weight cut-off determination of membranes in organic solvents. **Journal of Membrane Science**, v.390- 391, p.211- 217, 2012.

CAPÍTULO III: AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE MEMBRANAS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA PERMEAÇÃO DE SOLVENTES ORGÂNICOS

Este capítulo refere-se ao estudo de pré-tratamentos para as membranas utilizando diferentes tempos de condicionamento e solventes orgânicos. As análises de caracterização deste capítulo foram realizadas durante o estágio de doutorado (PDEE/Capes n° 12948-12-8) realizado na Universidad de Valladolid (Valladolid/España). Este estudo atende aos seguintes objetivos específicos da presente tese, de acordo com a seção 1.2: estudar a influência de diversos solventes e tempos de condicionamento no fluxo permeado de *n*-hexano de membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa; verificar a resistência e a integridade das membranas após longos tempos de permeação ao hexano (8h); avaliar as possíveis alterações na polaridade da superfície da membrana, bem como as possíveis mudanças na estrutura das membranas causadas pela permeação de solventes usando diferentes técnicas de caracterização (ângulo de contato e energia livre de superfície, MEV e FTIR). O condicionamento com etanol elevou os fluxos de *n*-hexano nas membranas compostas de poliamida (NF270, BW30 e ORAK), enquanto que a membrana de polietersulfona (NP030) não apresentou aumento da permeabilidade. Após o condicionamento houve um aumento no ângulo de contato das membranas e redução da energia livre de superfície, o que pode sugerir que o caráter hidrófilo das membranas é alterado pelas etapas de condicionamento. Os resultados obtidos neste estudo indicam que as membranas estudadas são estáveis na permeação de solventes não aquosos e, portanto, podem ser utilizadas na permeação de solventes orgânicos, como por exemplo, o *n*-hexano. Na sequência está apresentado o trabalho completo, no formato de artigo, o qual foi submetido à revista da área: *Journal of Membrane Science*.

EVALUATION OF REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION MEMBRANES PERFORMANCE IN THE PERMEATION OF ORGANIC SOLVENTS

Abstract

The aim of this study was to evaluate the influence of different solvent and time conditionings in the permeation of *n*-hexane and oil/*n*-hexane solutions through two reverse osmosis (ORAK – Osmonics, BW30 – Dow Filmtec) and two nanofiltration (NF270 – Dow Filmtec, NP030 – Microdyn Nadir) polymeric membranes. The study of the influence of membrane conditioning on the *n*-hexane flux was carried out using different solvents (*n*-hexane, ethanol, *n*-propanol, *iso*-propanol and butanol) as pretreating agents in different time intervals. Membrane performance was tested by measuring *n*-hexane fluxes. The conditioning with ethanol increased *n*-hexane fluxes in the polyamide membranes ORAK, NF270 and BW30, while the polyethersulfone membrane NP030 did not present substantial increase in permeability. An increase in contact angle after membrane conditioning was detected, as well as a reduction in free surface energy, which suggests that the surface hydrophilic character is altered by pretreatment steps. The results obtained in this work with commercial RO and NF membranes, normally used in aqueous solutions separations, indicate that these membranes are stable in the permeation of non-aqueous solvents and thus can be used in separation for these solvents.

KEYWORDS: polymeric membranes; organic solvent; surface free energy; membrane stability

3.1 Introduction

On the last decade, the use of membrane technology in non-aqueous systems has been highlighted. The main applications include solvent recovery from micelles of vegetal oil / organic solvents, deacidification and clarification of vegetal oils (RIBEIRO et al., 2006, TRES et al., 2009, ARAKI et al., 2010) and separation of natural compounds from essential oils (CARLSON; BOLZAN; MACHADO, 2005, MARTÍNEZ et al., 2012). However, there are still few reports on the application of membranes in the separation of non-aqueous streams in industrial level. Furthermore, most of the literature studies involving the separation of solutes in non-aqueous systems employ commercial membranes originally intended for separation of compounds in aqueous solutions.

The major drawback for applying this technology in non-aqueous systems is the large range of interactions between the solvent and the membrane. These interactions can lead to phenomena as swelling of the polymeric matrix, plasticisation or the dissolution of membrane material and subsequent loss of morphological structure, causing changes in separation properties and /or mechanical resistance under pressure (CHERYAN, 2005, RAFE; RAZAVI, 2009). Therefore, studies in this field can promote benefits to edible oil industries, pharmaceutical products manufacturers and petrochemical industry, due to its low energy consumption and simplification of operational processes with organic solvents compared with traditional methods of oil extraction and solvents recovery (distillation).

Recent researches suggest that the polymeric membrane pretreatment, through their immersion in an organic solvent, is fundamental for membrane performance in non-aqueous systems. According to these studies, membrane conditioning can prevent pore collapse during permeation of non-polar solvents (VAN DER BRUGGEN; GEES; VANDECASTEELE, 2002; TRES et al., 2010, JANSEN et al., 2013) and enable the solvent to reach all membrane pores, increasing the permeate flux (TSUI; CHERYAN, 2004). Moreover, conditioning would also change polarity characteristics of the membranes, which are mainly hydrophilic, increasing its permeability to the organic solvents.

Therefore, the present work aims to evaluate the influence of different solvent and time conditionings in the permeation of *n*-hexane through commercial reverse osmosis and nanofiltration polymeric

membranes, assessing the surface hydrophilicity and structural changes caused by solvent permeation.

3.2 Material and Methods

3.2.1 Material specifications

Four commercial membranes were studied, two nanofiltration (NF) and two reverse osmosis (RO). The main characteristics of each membrane, according to manufacturer description, are shown in Table 1.

Table 2: Tested membranes characteristics.

Membrane	NF270	NP030	BW30	ORAK
Manufacturer	Dow Filmtech	Microdyn Nadir	Dow Filmtech	Osmonics
Material	Poly(amide) ^d	Polyethersulfone	Poly(amide) ^d	Poly(amide)
MWCO ^e (Da)	200-300	400	-	-
P max (bar)	41	40	41	27
T max (°C)	45	95	45	50
pH range	2-11	0-14	2-11	4-11
Rejection (%)	> 97 ^a	80-97 ^b	99.5 ^c	99 ^c

^a Rejection in MgSO₄ (25 °C; 4.8 bar)

^b Rejection in Na₂SO₄ (20°C; 40 bar)

^c Rejection in NaCl (25 °C; 15.5 bar)

^d TFC: Thin film composite

^e MMCO: molar mass cut-off

Solvents used in conditioning and in permeate fluxes determining, as well as some of their characteristics are shown in Table 2. All solvents are analytical grade (> 99 %, Vetec, Brazil).

Table 2: Solvent characteristics.^a

Solvent	Molar mass (g·mol ⁻¹)	Density (g·mL ⁻¹)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN·m ⁻¹)	Polarity index	Dielectric constant	Dipole moment ^b
Water	18.02	0.998	1.002	72.75	10.2	78.3	1.82
Methanol	32.04	0.790	0.590	22.55	6.6	32.7	1.70
Ethanol	46.07	0.789	1.078	22.32	5.2	24.3	1.69
<i>n</i> -Propanol	60.10	0.803	1.938	20.80	4.3	20.0	1.68
<i>iso</i> -Propanol	60.10	0.786	1.960	21.70	4.3	18.0	1.66
Butanol	74.12	0.810	3.000	25.10	3.9	18.0	1.52
<i>n</i> -hexane	86.18	0.659	0.326	17.90	0.1	1.8	0

^a VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE (2002)^b SOLOMONS (2009)

3.2.2 Experimental apparatus

The assays were carried out in a dead-end filtration cell, 120 mL volumetric capacity, coupled with a manometer (1 - 40 bar). Transmembrane pressure was obtained by nitrogen (99.99 %, White Martins, Brazil) pressurisation of the headspace of the permeation cell. The effective membrane filtration area was $2.624 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

The solvent permeability tests were performed at room temperature ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Permeate was collected through an on-off ball valve (Swagelok, model SS-42GS4) located at the basis of the cell, in a graduated cylinder compatible with the permeate flux. To avoid solvent evaporation, the cylinder was immersed in an ice bath.

3.2.3 Membrane Conditioning

Membranes were immersed in distilled water for 24 hours, replacing the water each 4 hours, to remove possible manufacturing residues that could affect solvent permeation through the membranes (1st step). This step was carried out with all membranes tested.

The conditioning procedure was performed by the immersion of the membranes in a homologous series of alcohols, with different chain lengths (methanol, ethanol, *n*-propanol, *iso*-propanol and butanol). Pretreatment started with the immersion of the membrane in one of the alcohols for 2, 8, 12 or 24 hours in a closed recipient, thereafter, membrane was subsequently immersed in *n*-hexane for 2 hours before the permeation assay with *n*-hexane. Conditioning tests using only *n*-hexane were performed (4 h) too. Each pretreatment was performed with a new flat sheet membrane.

The *n*-hexane fluxes of each membrane, before and after conditioning, were assessed according to the following procedure: filtration cell was loaded with 120 mL of *n*-hexane; membrane compaction was performed for 30 minutes at the highest pressure (35 bar) to be tested, then, the fluxes were collected with progressive reduction of pressure (35; 30; 25; 20; 15; 10; 5 bar). The permeation cell was continuously stirred (400 rpm) to minimise concentration polarisation. Experiments were carried out in duplicates.

3.2.4 *n*-hexane resistance

After washing with water, as described in section 3.2.3, without any conditioning, membranes were immersed in ethanol for 30 min, after which, its hydraulic permeability was measured. Then, another immersion in ethanol for 30 min was performed and thereafter, *n*-hexane permeation started. This assay was performed at 15 bar for NF membranes and 20 bar for RO membranes. *n*-hexane flux through the membranes was assessed during 8 hours.

3.2.5 Membrane integrity

Integrity assays were performed after the *n*-hexane resistance tests to verify possible changes in the membranes. After completion of the resistance test, as described in item 3.2.4, the membrane was removed from the permeation cell and immersed in ethanol for 30 min. Then, the membrane was placed in the cell, and water flux was measured.

3.2.6 Membrane Characterisation

3.2.6.1 Contact angle and surface free energy

These properties were characterised by static contact angle measurements, which were carried out by the sessile drop method using a goniometer (FTA 200, Virginia, USA). Contact angle was measured from digitised pictures by an “ad-hoc” software of analysis. A drop of each of three different standard liquids, namely deionised water, formamide and diiodomethane, was added by a motor-driven syringe at 25 °C. Four measurements were carried out for each sample. The presented data correspond to the final average value. The Good–van Oss theory (VAN OSS; GOOD; CHAUDHURY, 1988) can be used to calculate the acid-base components of solid surface free energies (CLINT; WICKS, 2001). In this approach, the work of adhesion of a liquid phase (*W*) onto a solid substrate can be expressed as:

$$W = \gamma_{li}^{tot} (1 + \cos \theta_i) = 2(\sqrt{\gamma_{li}^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{li}^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_{li}^- \gamma_s^+}) \quad (1)$$

where $\gamma_{li}^d, \gamma_{li}^+, \gamma_s^d, \gamma_s^-, \gamma_s^+$, are dispersive, basic and acidic components of the surface free energy of the liquid and the solid, respectively. The liquid total surface free energy is $\gamma_{li}^{tot} = \gamma_{li}^d + 2\sqrt{\gamma_{li}^+ \gamma_{li}^-}$. The equations described above can be solved to evaluate the three unknowns corresponding to the three parts of the free energy surface for the solid.

3.2.6.2 Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR)

To verify the differences between the membranes pre-treated and new were analysed through infrared spectroscopy with the attenuated total reflection method in a spectrophotometer (Perkin Elmer, Model Frontier, USA), from 4000 to 600 cm^{-1} .

3.2.6.3 Environmental scanning electron microscopy (ESEM)

Membrane samples were dried in desiccators for 24 h before the SEM analysis to remove any residual solvent. The samples was analysed in a FEI Quanta 200 FEG (FEI Company, Model Quanta 200 FEG, USA). Cross-section samples were obtained from the fracture in liquid nitrogen.

3.3 Results and discussion

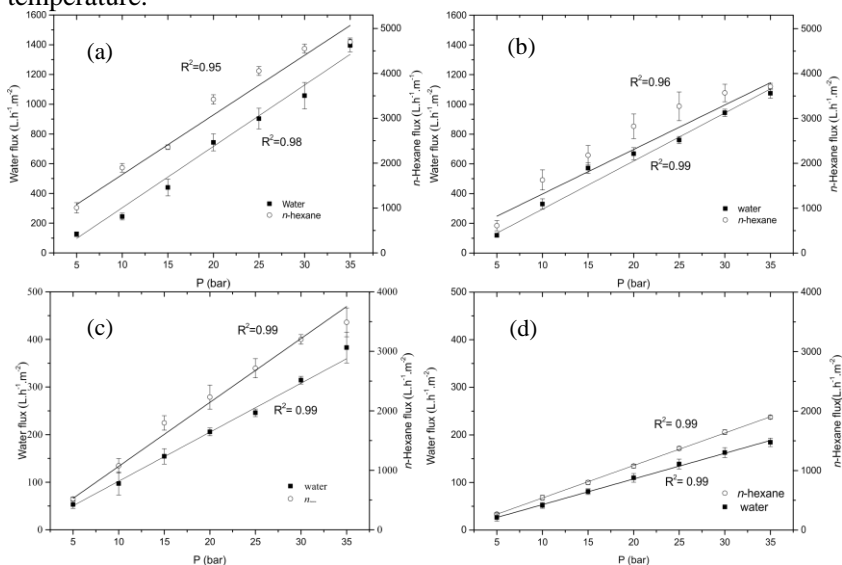
3.3.1 Membrane permeability

Figure 1 shows the relation between solvent fluxes and pressure for the tested membranes NF270, NP030, BW30 and ORAK. As already mentioned, the membranes, prior to their conditioning, were immersed in ethanol for 30 min, after which, its water permeability was measured. Then, after a new immersion in ethanol for 30 min more *n*-hexane flux was measured.

The expected linear tendency was observed for the water flux versus transmembrane pressure. Concerning the *n*-hexane flux behaviour, it is noticeable that permeate flux presented a linear tendency until pressures around 25 bar for de nanofiltration membranes. Beyond this value the tendency is not linear. This non-linearity in organic solvent permeation was also reported in studies performed by Dijkstra,

Bach and Ebert (2006), Darvishmanesh, Degrève and Van der Bruggen (2010) and Othman et al. (2010). Some authors relate this behaviour to strong interactions between polymer and solvent, causing permeate flux reduction due to the retention of solvent on the polymeric matrix. This phenomenon would be intensified for high pressures. However, this phenomenon can also occur due to the compaction of the membrane, which might mean that the compaction time (1 h/35 bar) was insufficient for the good compaction of all the tested membranes.

Figure 1: Permeate flux versus pressure for pure water and *n*-hexane on new membranes (a) NF270 (b) NP030; (c) BW30 e (d) ORAK at room temperature.



Membrane permeabilities are presented in Table 3. *n*-Hexane permeability was substantially higher than water permeability for all the membranes. The *n*-hexane flux in NF membranes was around 4 times the water flux, while for RO membranes, the *n*-hexane flux was 9 times and 6 times higher than the water flux, for BW30 and ORAK, respectively. This behaviour can be explained by the low viscosity of *n*-hexane, which is about 3 times lower than that of water ($\mu_{\text{water}/25^{\circ}\text{C}} = 1\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$; $\mu_{\text{hexane}/25^{\circ}\text{C}} = 0.326\text{mPa}\cdot\text{s}^{-1}$). The permeabilities were normalised by the viscosity of each solvent for better assessment of other factors that may be influencing the behaviour of these membranes with the different solvents. One can observe that all difference between

the permeabilities obtained with *n*-hexane and with water are lower when these permeabilities are normalised by the solvent viscosity. This behaviour shows that viscosity plays an important role, as stated earlier. However, one can observe that all the normalised permeabilities obtained with *n*-hexane are still higher than those obtained with water as permeating solvent.

The increase in the normalised permeability using *n*-hexane was higher for RO membranes (216 % and 106 % for BW30 and ORAK, respectively), which consist of thin films of polyamide on a support of polyethersulfone, than for the NF membranes (43 % and 24 % for NF270 and NP030, respectively), which consist of thin films of polyamide with piperazine and polyethersulphone. This difference may be attributed to the surface tension, if we suppose a porous transport mechanism, or to the membrane swelling by hexane, which may be the most important effect here, since the transport through RO membranes is mainly by sorption-diffusion mechanism. Since the water solubility in the membrane matrix is lower than hexane solubility, the permeabilities with hexane are higher than those obtained with water.

Table 3: Membrane permeabilities to water and *n*-hexane (25 °C).

Membrane	Permeability ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$)		Normalised Permeability (10^{14}m)	
	Water	<i>n</i> -hexane ^a	Water	<i>n</i> -hexane
NF270	36 ± 8	160 ± 7	10.1 ± 0.9	14.5 ± 0.9
NP030	31 ± 4	121 ± 12	8.8 ± 0.8	10.9 ± 0.4
BW30	10 ± 3	101 ± 11	2.9 ± 0.7	9.2 ± 0.7
ORAK	6 ± 2	43 ± 6	1.9 ± 0.6	3.9 ± 0.3

^acalculated from linear section of the curves.

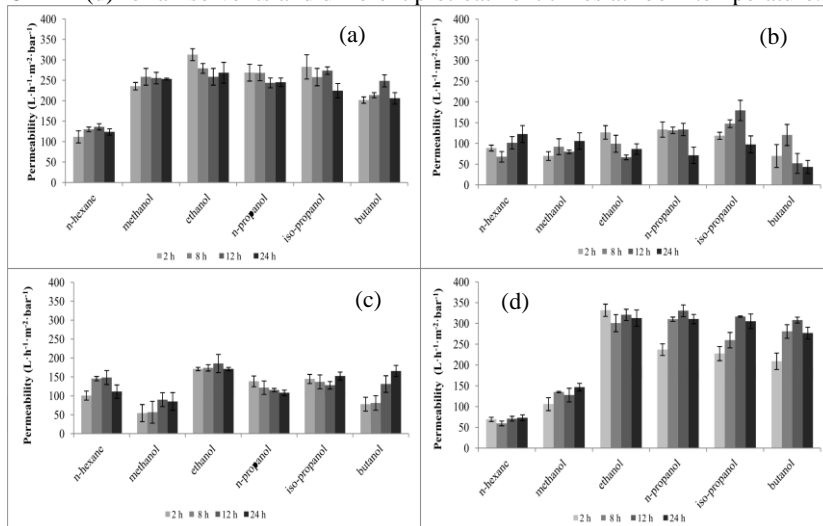
Permeate fluxes were higher for both solvents on NF membranes. Although NF270 has a lower MMCO than NP030 and consequently a smaller effective pore size, it gives higher fluxes. For non-aqueous systems, permeate fluxes could be related not only to pore size, but also to the interactions between *n*-hexane and the membrane material. The two RO membranes present similar cut-offs, yet distinct permeabilities, especially for *n*-hexane, showing the influence of the solvent and membrane polymer interactions. The variations in permeability could then be associated with differences of the chemical structure of the membrane material, of the electrical charges or due to

some morphological aspects (porosity and roughness of the active layer) between the tested membranes (HILAL et al., 2008).

3.3.2 Effect of membrane pretreatment on solvent flux

Figure 2 shows the permeability of *n*-hexane for different pretreatments and each membrane studied.

Figure 2: Permeability of membranes NF 270 (a), NP030 (b), BW30 (c) and ORAK (d) for all solvents and different pretreatment times at room temperature.



After conditioning, the permeability of membranes ORAK and NF270 to *n*-hexane increased by a factor of 3.5 fold and 2.5, respectively, when these membranes were treated with ethanol (2 h) followed by *n*-hexane (2 h), in comparison with the same membranes treated only with *n*-hexane. Possible changes in the membrane polarity caused by the conditioning step can explain the effects observed in this study, since the immersion of polymeric membranes in non-polar solvents can promote the clustering of hydrophilic and hydrophobic sites of membrane surface (VAN DER BRUGGEN; GEES; VANDECASTEELE, 2002), decreasing the hydrophilicity of the active layer and promoting higher *n*-hexane fluxes. In addition, Ebert and Cuperus (1999) and Darvishmanesh, Degrève and Van der Bruggen (2009) report that, in dense membranes (like ORAK), the polymeric

chains move during swelling and create free voids within the polymeric matrix. Therefore, the membrane would become less selective, promoting higher fluxes.

As previously mentioned, when the pretreatment was performed only with immersion into *n*-hexane, the permeability to this solvent was lower than the permeability of the same membrane to other solvents. This can be due to the large polarity gradient between the solvent and the membrane, which could have hindered pore wetting and soaking of the membrane matrix by the solvent, decreasing its permeability. This fact highlights the convenience of using an intermediate polarity solvent in the pretreatment steps. Koseoglu and Engelgau (1990) showed that the higher the gradient of polarity between the solvent and the membrane, the higher the probability of pore collapsing. This collapse could prevent the entry of all the solvent into the membrane pores, reducing the permeate flux (TSUI; CHERYAN, 2004).

For membranes NP030 and BW30 the use of different alcohols in the pretreatment step caused a modest increase in the *n*-hexane permeability (around 1.5 fold when compared to pretreatment only with *n*-hexane). The behaviour showed by NP030 can be related with the occurrence of swelling of the polymeric matrix, which in porous membranes can be responsible for the narrowing of the pores, consequently reducing solvent permeation (SHUKLA; CHERYAN, 2002, BHANUSHAI; KLOOS; BHATTACHARYYA, 2002).

No correlation was found between the permeabilities and the nominal pore size of the membranes, since, for example, the membrane NF270 (polyamide TFC) presented values for permeability very close to those found for a reverse osmosis membrane, as ORAK (polyamide). In the same way, RO membranes that showed similar cut-offs, presented distinct permeabilities, independently of the solvent or the time of conditioning. This result corroborates the results obtained by Yang, Livingston and Santos (2001). These authors affirm that the mass transport mechanisms are not only function of solvent viscosity or diffusion through the membranes, but also related with interactions between solvent and membrane, which should be the key factor for the solvent fluxes.

The best pretreatment solvents to increase *n*-hexane permeability were ethanol or *iso*-propanol. The efficiency of ethanol on pre-treating polymeric membranes is also reported by Tres et al. (2009), Ribeiro et al. (2006) and Araki et al. (2010). This fact can be attributed to the amphoteric character of this alcohol (polarity index = 4.3), since it can interact with both the polar sites of the hydrophilic membranes and the

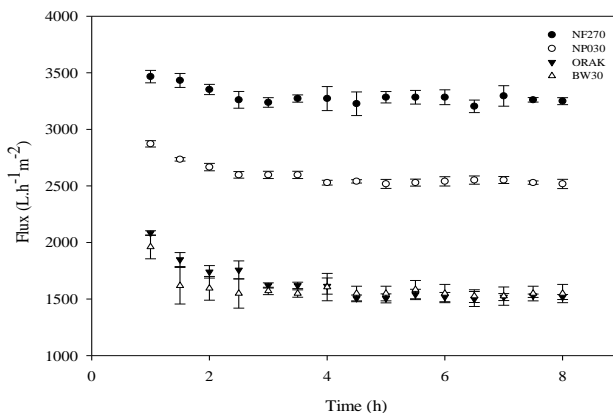
non-polar solvent, i.e., *n*-hexane (polarity index = 0.1), easing the solvent permeation (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE, 2002).

The exposure time to the solvent during pretreatment showed no significant difference in *n*-hexane permeabilities. Thus, the conditioning time established for the following tests was 2 h in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane. In addition to the reduced time, less exposure of the membrane to the solvent can reduce the effects of swelling. However, the performance of the pretreatment may vary with the composition of the membrane and also can depend on the type of solvent used.

3.3.3 *n*-Hexane resistance and integrity of the membranes

Figure 3 shows the behaviour of *n*-hexane fluxes in long term permeation runs for the membranes NF270, NP030, BW30 and ORAK.

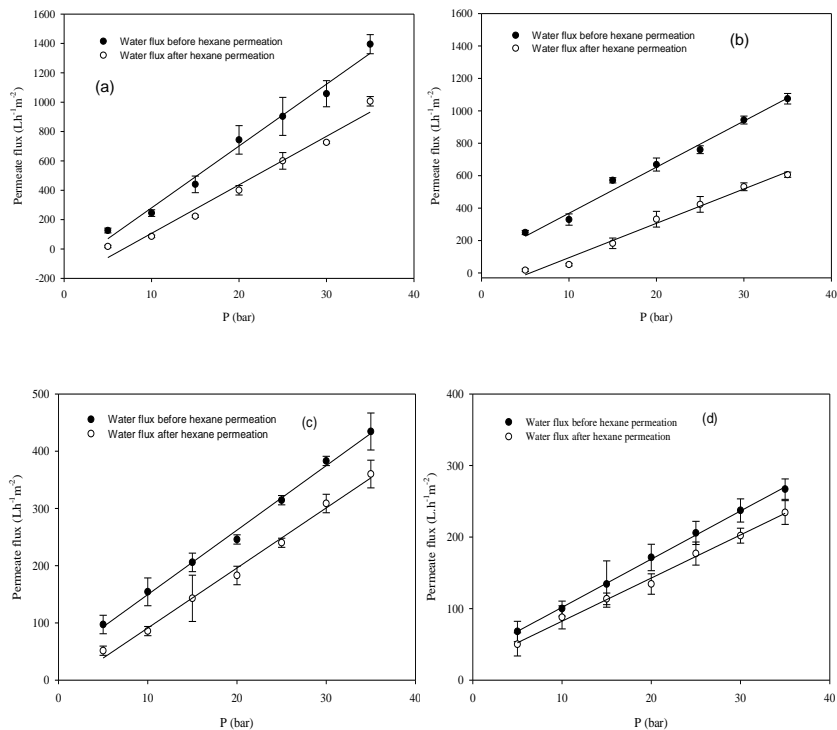
Figure 3: *n*-hexane permeate flux in long term permeation runs for NF270, NP030, ORAK and BW30 at room temperature (25 °C). $P_{NF}=15$ bar; $P_{RO}=20$ bar.



A decrease of permeate flux with time followed by a stabilisation tendency is noticed, independently of the membrane tested. This is a normal behaviour, since it shows that the membrane permeation has achieved steady state, under constant flux. Besides, it can be observed that the *n*-hexane permeate flux did not increase during the complete process (8 h). This behaviour suggests that the membranes remained stable during the entire permeation test.

After *n*-hexane permeation for 8 h, membranes were subjected to an integrity test, which consisted on the determination of its hydraulic permeability and its comparison with the values obtained before solvent permeation, thus checking for any membrane structural changes. Figure 4 presents the water permeate fluxes at different pressures before and after long term *n*-hexane permeation.

Figure 4: Water flux before and after *n*-hexane permeation for (a) NF270, (b) NP030, (c) BW30 and (d) ORAK.



It is possible to observe a reduction in water flux after permeation of *n*-hexane for all the membranes. These results suggest that there was no dissolution of the membrane material or pore enlargement. However, considering that the water fluxes of new membranes were actually measured after compaction, the results indicate other possible structural changes, such as a reduction of the effective pore size for NP030, and changes in membrane top and ou support layers for the dense

membranes (NF270, BW30 and ORAK), with a possible reduction of their hydrophilicity. Thus, permeation of solvent led to changes in membrane integrity and to changes in water permeation resistance. This performance shows that the impact of the organic solvent on the membranes is partially irreversible.

The reduction of water fluxes after organic solvent permeation was also observed in polymeric NF membranes in studies performed by Geens, Van der Bruggen and Vandecasteele (2004) and Zhao and Yuan (2006). The same authors relate this fact to the reorganisation of membrane structure due to the grouping of hydrophilic and hydrophobic sites within the active layer, increasing membrane hydrophobicity. In addition, studies performed by Geens, Van der Bruggen and Vandecasteele (2004) indicate that the exposure of NF membranes to organic solvents promotes important changes in the polymeric structure, which can lead to decreases in membrane performance. In their study, hydrophilic membranes presented low rejections after solvent treatment, indicating possibly pore size increase. On the other hand, the same membranes presented a decrease in water fluxes after solvent exposure. This was an unexpected behaviour, since the effective pore size seemed to have increased.

3.3.4 Contact angle and surface energy

The contact angle for NF270, NP030, BW30 and ORAK are presented in Table 4. In general, the time of pretreatment had no effect on contact angles of the different membranes studied. Therefore, only the data for the treatments of 2 h and 24 h are shown.

In most cases, a correlation is evidenced between the contact angle results and the permeate fluxes and permeability of the tested membranes. Furthermore, the more pronounced changes in contact angles refer to the most efficient treatment: 2 h in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane, for NF270, BW30 and ORAK; and 2 h in *iso*-propanol followed by 2 h in *n*-hexane, in agreement with the corresponding permeabilities showed in Figure 3. Increases in contact angle are observed for all the pretreatments, although to different extents according to the reduction in hydrophilicity of the membrane caused by the contact with organic solvents.

The lowest contact angle before pretreatment was obtained for NF270 (12.4°), proving its primarily hydrophilic character. After conditioning with ethanol (2 h), an increase of 65 % in the contact angle was observed. The highest contact angle before pretreatment was

observed for NP030 (46°), raising it by 45 % after immersion in ethanol (2 h). No significant difference between solvents was noted, except for butanol 24 h on NF270 and methanol and n-propanol 24 h on NP030, which caused the lower increases in contact angle.

Table 4: Water contact angle for the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30 before and after conditioning assays with different non-aqueous solvents for 2 h and 24 h.

Pretreatment*	NF270 $\theta_{\text{new membrane}}: 12.4^\circ$			NP030 $\theta_{\text{new membrane}}: 46.00^\circ$			ORAK $\theta_{\text{new membrane}}: 41.65^\circ$			BW30 $\theta_{\text{new membrane}}: 34.95^\circ$		
	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h	2h	24h
<i>n</i>-hexane	30.9 ^{aA} ±0.6	33.0 ^{aA} ±1.1	67.8 ^{aA} ±3.2	71.2 ^{aAB} ±1.4	69.4 ^{aA} ±0.0	73.5 ^{aA} ±0.9	47.2 ^{aA} ±3.1	52.9 ^{aA} ±3.0				
Methanol	33.3 ^{aA} ±3.7	34.5 ^{aA} ±1.2	75.9 ^{aC} ±1.2	70.8 ^{bA} ±0.1	72.4 ^{aA} ±3.4	82.4 ^{aA} ±6.2	55.1 ^{aABC} ±0.0	58.6 ^{aA} ±3.2				
Ethanol	44.7 ^{aA} ±1.5	37.7 ^{abA} ±0.2	79.2 ^{aC} ±1.0	70.6 ^{aAB} ±0.0	83.0 ^{aA} ±5.9	83.7 ^{aA} ±5.3	58.1 ^{aAB} ±0.8	59.2 ^{aA} ±6.7				
<i>n</i>-propanol	32.5 ^{aA} ±2.4	35.8 ^{aA} ±1.3	73.7 ^{aABC} ±1.3	70.3 ^{bA} ±0.7	82.1 ^{aA} ±0.7	79.8 ^{aA} ±0.2	52.2 ^{aC} ±0.7	49.5 ^{aA} ±5.3				
<i>iso</i>-propanol	38.6 ^{aA} ±9.6	39.8 ^{aA} ±0.4	81.0 ^{aB} ±5.3	81.3 ^{aB} ±0.9	71.4 ^{aA} ±3.1	79.5 ^{aA} ±1.8	54.5 ^{aAB} ±1.6	49.8 ^{aA} ±4.9				
Butanol	32.3 ^{abA} ±2.5	26.5 ^{bb} ±2.1	78.2 ^{bbB} ±0.6	74.4 ^{aBC} ±0.8	74.8 ^{aA} ±3.6	77.4 ^{aA} ±5.8	56.4 ^{aBC} ±4.1	58.1 ^{aA} ±2.6				

*The pretreatment with the alcohols were carried out by the immersion in the respective alcohol for 2 or 24 h, followed by immersion in *n*-hexane for 2 h. The pretreatment with *n*-hexane was carried out by immersion in *n*-hexane for 2 h or 24 h, followed by further 2 h in the same solvent in order to be equivalent to the total time of pretreatment with the alcohols only).

^{a,b} – Values followed by different lowercase letters on the same line, indicate significant difference (significance level of 5 %) between the samples in different pretreatment times with the same solvent; ^{A,B} – Values followed by different capital letters on the same column, indicate significant difference (significance level of 5 %) between angles for different solvents at the same pretreatment time.

The RO membranes showed higher increases in contact angle when treated in ethanol for 2 h. Increases were approximately 50 % and 40 %, reaching 82° and 54°, for ORAK and BW30, respectively. Ethanol induced increases in the contact angles for RO membranes, even though no significant differences were found between solvents. The higher angles obtained with immersion in ethanol are in accordance with the *n*-hexane fluxes after pretreatment.

In general it could be said that the solvent pretreatment would adapt the hydrophilic membranes to increase the *n*-hexane permeation because a polar solvent as ethanol would increase contact angle by making the membrane less hydrophilic as happens for the polyamide membranes (ORAK, NF270 and BW30) that are more hydrophilic than the polyethersulfone one (NP030) which is even more hydrophobic when treated with a less polar solvent as *iso*-propanol.

Permeability is strongly dependent on membrane and solvent polarities. Thus, the hydrophilicity and hydrophobicity of membrane surface and the polarity of the solvents used can determine the flux through the membrane (FIRMAN et al., 2013). From the contact angle results, it could be expected that NP030 would show the highest permeability to *n*-hexane, since it presents the higher hydrophobic character as well as the higher MMCO. However, even after pretreatments, this membrane presented the lowest *n*-hexane permeate fluxes, whilst NF270, for example, the most hydrophilic, presented the highest *n*-hexane flux. This behaviour suggests the occurrence of other phenomena, as *swelling*, and also the dependence of permeability on the interactions between solvent and polymer.

Table 5 presents surface free energy data and its components for the studied membranes. A slight reduction in the surface free energy with the pretreatments can be observed to all membranes. Furthermore, decreases in surface free energy were more intense for membranes subjected to long term experiments, except for ORAK, which presented higher decreases after pretreatment in ethanol for 24 h followed by 2 h immersion in *n*-hexane.

Table 5: Work adhesion, surface free energy data (γ_s) and its components: dispersive (γ_s^d), acid and basic (γ_s^+ and γ_s^-) and polar (γ_s^p) for each membrane.

Membrane	Surface free energy components ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)						
	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^+	W_{water}
NF270	New	55.38	41.07	14.31	0.95	54.01	147.97
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	52.45	44.50	7.95	0.73	21.75	121.57
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	48.93	43.65	5.28	0.39	17.96	113.38
	<i>n</i> -hexane resistance	47.30	42.64	4.66	0.17	32.49	124.39
NP030	New	48.44	45.03	3.41	0.34	8.46	100.41
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	45.87	43.93	1.94	0.16	5.99	96.81
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	43.71	43.16	0.55	19.93	3.84	83.16
	<i>n</i> -hexane resistance	43.99	43.43	0.56	6.89	11.39	92.28
BW30	New	54.48	48.09	6.39	0.27	38.29	134.63
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	47.61	43.27	4.34	0.38	12.37	105.76
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	47.42	41.94	5.48	0.63	12.01	106.77
	<i>n</i> -hexane resistance	45.41	43.17	2.24	0.10	12.48	101.56
ORAK	New	55.78	46.52	9.26	0.95	22.56	125.59
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	52.99	46.32	6.67	1.43	7.78	108.80
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	44.75	43.41	1.34	1.73	0.26	85.45
	<i>n</i> -hexane resistance	51.96	46.46	5.50	0.48	15.64	113.52

The changes in surface free energy suggest that, in contact with organic solvents, the membranes become more hydrophobic, since the pretreatment and permeation of *n*-hexane through the membrane reduces the possibility of the development of hydrogen bonds and dipole-dipole interactions.

The dispersive component was almost constant, with slight variations after the pretreatments. However, the polar component showed reductions of around two thirds for membranes NF270 and BW30, and around five sixths for NP030, when exposed to long time contact with *n*-hexane. In the same way, the ORAK membrane presented a severe decrease in polar component of almost five sixths when submitted to pretreatment in ethanol for 24 h followed by 2 h in *n*-hexane. In addition, Table 5 also shows that the γ_s^+ components were mostly too small when compared with γ_s^- , suggesting that the Lewis basic component is what controls the polar contribution of the surface free energy (BARGIR et al., 2009). This decrease in polar component agrees with surface free energy data, also suggesting increases in the hydrophobicity of the membranes after their contact with organic solvents.

The adhesion term can be defined as the attraction of a certain material for another, thus, the adhesion work of water (W_{water}), in the present work, reflects the attraction of water and membrane. This can indicate that the lower the value for W_{water} the less stable is the system. Therefore, lower values of W_{water} mean that it is easier to break the adhesion between the surfaces. In the present study, it can be verified that for all membranes tested W_{water} decreases, confirming once again the decrease of the membrane hydrophilic character.

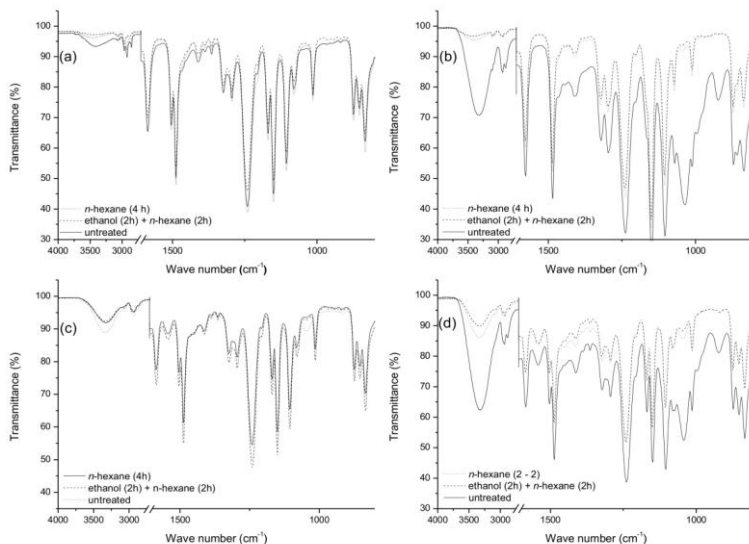
3.3.5 Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR)

The spectra for the membranes pretreated with ethanol followed by *n*-hexane and only with *n*-hexane are presented in Figure 5. According to Akin and Temelli (2011), most of the commercial NF and RO TFC membranes are manufactured from polyamide, in the selective layer, and polysulfone, as the support layer, with UF characteristics when alone. This type of membrane is made through a polymerisation process using different combinations of amides, acyl chlorides, piperazine (aliphatic polyamine), trimethyl chlorides, and others. In effect, it is possible to verify the presence of a prominent band in 3.300 cm^{-1} , for BW30 and ORAK, which refers to the stretching of the $-\text{NH}$

group of the peptide bond, characteristic of polyamides (TRES et al., 2010, KWON et al., 2012). NF270 presented a lower intensity band at this wavelength. According to Known et al (2010), this membrane consists in a semi-aromatic polyamide-based piperazine and the peaks around 3.300 cm^{-1} , 1.541 cm^{-1} and 1.663 cm^{-1} appear with a low intensity, as observed in this study. They are typical of aromatic polyamide which is absent from this membrane (TANG; KWON; LECKIE, 2009). NP030 is a polyethersulfone membrane but in this case the 3.300 cm^{-1} band can be attributed to the preserving agents (BELFER et al., 2000).

Another explanation about the intense vibrational bands obtained around 3300 cm^{-1} for all membranes with strong increase in transmittance, i.e. reduction of intensity, after pretreatment could be also related with the region of stretching -OH groups and hydrogen bonds, and it is reported as connected to water absorption into polymeric membranes (HAJATDOOST; SAMMON; YARWOOD, 2002). In addition, the reduction of this peak can be associated to changes in membrane polarity. After the pretreatments, the noteworthy reduction of this band can indicate the removal of water and the increase of the hydrophobic character of these membranes. These observations agree with contact angle increases after conditioning, as seen in Table 4.

Figure 5: Infrared spectra for the new membranes and membranes conditioned in different solvents for 2 h for (a) NF270, (b) NP030, (c) BW30 and (d) ORAK.



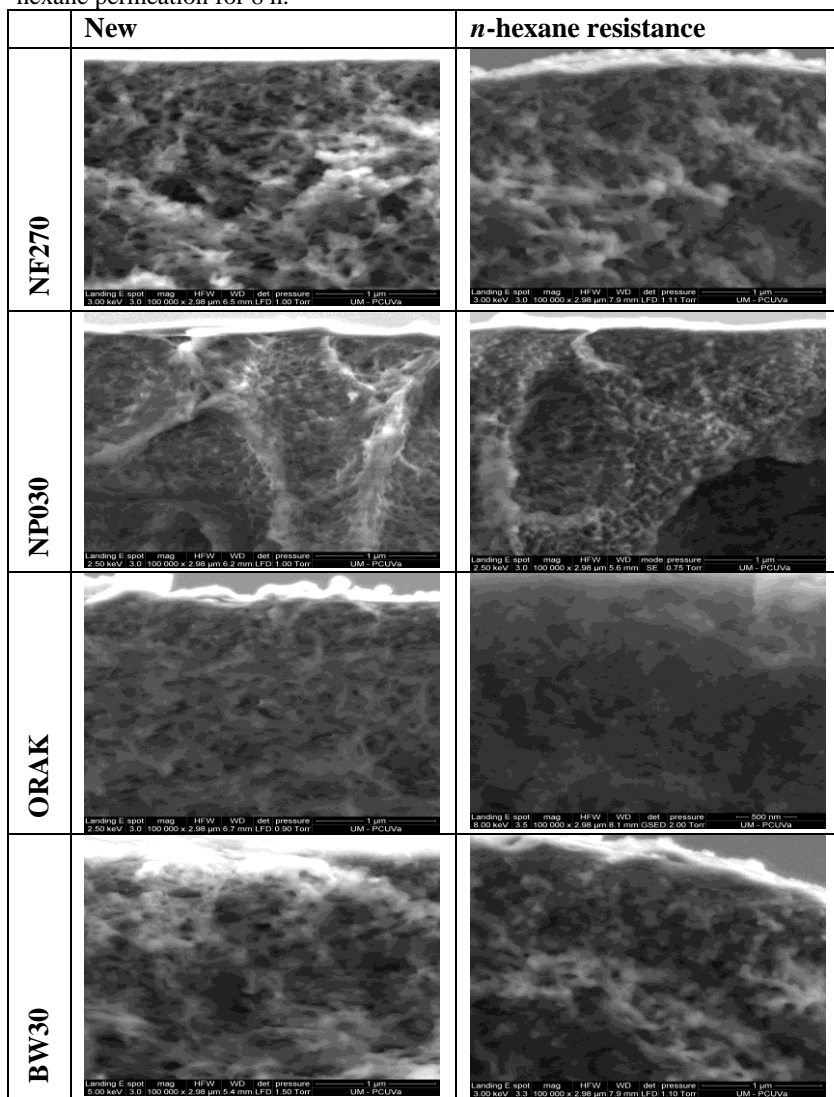
A slight reduction of the intensity in some other peaks, for example in the vibrational bands between 2850 and 3000 cm^{-1} , can be noted after the conditioning. This reduction on these bands intensity can occur due to the interactions between the solvent and the membrane material, which acts removing components or even superficial layers from the membranes, mostly due to the occurrence of swelling (FLICHY et al., 2001). According Known et al. (2012), after the sample pretreatment, the coated piperazine (NF270) and aliphatic alcohols (BW30, ORAK) can be partly removed, which may causes many phenyl and carboxamide groups of polyamide materials to be directly exposed to solvent molecules. Any correlation of these reductions with the solvent or its characteristics, e.g. the polarity, can be observed.

3.3.6 Environmental Scanning electron microscopy (ESEM)

Figure 6 shows the micrographs of the membranes ORAK, BW30, NF270 and NP030 new and after *n*-hexane permeation for 8 h. After *n*-hexane permeation for 8 h, some visual alterations were

observed on the structure of the studied membranes. 100,000x magnifications of the skin layer allowed the observation of changes from an interconnected to a nodular structure, after the membrane was pretreated and suffered permeation of *n*-hexane during 8 h. The distension of the polymeric chain can occur due to solvent-polymer interactions, leading to swelling and clustering phenomena, as stated earlier in this work.

Figure 6: Photomicrographs of membranes cross-section, new and after *n*-hexane permeation for 8 h.



3.4 Conclusions

Pretreatment of membranes were effective in improving their permeability to organic solvents. Immersion in ethanol for 2 h followed by 2 h in *n*-hexane enhanced *n*-hexane permeabilities 3-fold for NF270 and ORAK membranes. However, BW30 and NP030 were less influenced by the pretreatments, showing lower increase in permeability. Contact angles increased for all membranes after exposure to the solvents, independently on the pretreatment strategy, justifying the increases in *n*-hexane permeate fluxes observed after most of the pretreatments tested. In addition, the surface free energy decreased, as well as the polar component, suggesting that the membranes become more hydrophobic after organic solvents permeation.

Membranes were stable to *n*-hexane permeation, even after long term experiments, proving their stability in this organic solvent. The analysis of membrane physical and chemical structure through SEM and FTIR revealed slight changes due to visible clustering effect and reduction or extinction in transmittance peaks. However, the correlation of these effects with the membranes performance was possible only in a few cases, confirming that the efficiency of polymeric membranes in non-aqueous systems is influenced by other factors.

The results obtained in this work with commercial RO and NF membranes, manufactured for aqueous solutions separations, indicate that these membranes can be used in separation of non-aqueous mixtures, without serious structural degradation.

3.5 References

AKIN, O.; TEMELLI, F. Probing the hydrophobicity of commercial reverse osmosis membranes produced by interfacial polymerization using contact angle, XPS, FTIR, FE-SEM and AFM. **Desalination**, v.278, p.387-396, 2011.

ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A., Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 13 - 21, 2010.

BARGIR, S., DUNN, S., JEFFERSON, B., MACADAM, J., PARSONS, S. The use of contact angle measurements to estimate the

adhesion propensity of calcium carbonate to solid substrates in water, **Applied Surface Science**, v.255, p.4873-4879, 2009.

BELFER, S.; FAINCHTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled, **Journal of membrane Science**, v.172, p.113-124, 2000.

BHANUSHALI, D.; KLOOS, S.; BHATTACHARYYA, D. Solute transport in solvent resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute-solvent coupling. **Journal of Membrane Science**, v.208, p.343-359, 2002.

CARLSON, L.H.C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F. Separation of D-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 143-147, 2005.

CHERYAN, M., Membrane technology in the vegetal oil industry. **Membrane Technology**, v.2, p.5-7, 2005.

CLINT, J.H.; WICKS, A.C. Adhesion under water: surface energy considerations. **International Journal of Adhesion and Adhesives**.v.21, p.267-273, 2001.

DARVISHMANESH, S.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of Solvent-Pretreated Polyimide Nanofiltration Membranes for Separation of Dissolved Dyes from Toluene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v,49, p.9330-9338, 2010.

DARVISHMANESH, S.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Comparison of pressure driven transport of ethanol/n-hexane mixtures through dense and microporous membranes. **Chemical Engineering Science**, v.64, p.3914 - 3927, 2009.

DIJKSTRA, M.F.J.; BACH, S.; EBERT, K.A. Transport model for organophilic nanofiltration, **Journal of membrane Science**, v.286, p.60-68, 2006.

EBERT, K.; CUPERUS, F.P. Solvent resistant nanofiltration membranes in edible oil processing. **Membrane Technology**, v.107, p.5-8, 1999.

FIRMAN, L.R.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C.L. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.431, p.187-196, 2013.

FLICHY, N.M.B.; KAZARIAN, S.G.; LAWRENCE, C.J.; BRISCOE, B.J. An ATR-IR study of poly (dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: simultaneous measurement of sorption and swelling, **The Journal of Physical Chemistry**, p.106, p.754-759, 2001.

GEENS, J.; VAN DER BRUGGEN, B.; VANDECASTEELE, C. Characterisation of the solvent stability of polymeric nanofiltration membranes by measurement of contact angles and swelling. **Chemical Engineering Science**.v.59, p.1161-1164, 2004.

HAJATDOOST, C.; SAMMON, J.; YARWOOD. 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, **Polymer**.v.43, p.1821-1827. 2002.

HILAL, N.; AL-ABRI, M.; AL-HINAI, H.; ABU-ARABI, M. Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes. **Desalination**, v.221, 284-293, 2008.

JANSEN, J.C.; DARVISHMANESH, S.; TASSELLI, F.; BAZZARELLI, F.; BERNARDO, P.; TOCCI E.; FRIESS, K.; RANDOVA, A.; DRIOLI, E.; VAN DER BRUGGEN, B. Influence of the blend composition on the properties and separation performance of novel solvent resistant polyphenylsulfone/polyimide nanofiltration membranes, **Journal of Membrane Science**, v.447, p.107-118, 2013.

KOSEOGLU, S.S.; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry. **Journal of American Oil Chemists' Society**.67, 239-249, 1990.

KWON, Y.N.; SHIH, K.; TANG, C.; LECKIE, J. Adsorption of Perfluorinated Compounds on Thin-Film Composite Polyamide Membranes, **Journal of Applied Polymer Science**. v.124, p.1042-1049, 2012.

MARTÍNEZ , M.B.; VAN DER BRUGGEN, B.; NEGRIN, Z. R.; ALCONERO, P.L. Separation of a high-value pharmaceutical compound from waste ethanol by nanofiltration **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.18, p. 1635-1641, 2012.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production. **Journal of Membrane Science**, v. 348, p.287-297, 2010.

RAFE, A.; RAZAVI, S.M.A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. **Desalination**.v.236, p.39-45, 2009.

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO, L.A. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 282, p. 328 - 336, 2006.

SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Performance of ultrafiltration membranes in ethanol-watersolutions: effect of membrane conditioning. **Journal of Membrane Science**, v.198, p.75-85,2002.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE.C.B.;**Organic Chemistry**.tenth ed., Wiley & Sons, Incorporated, John, USA, 2009.

TANG, C. Y.; KWON, Y.; LECKIE, J.O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry. **Desalination**. v. 242, p. 149-167, 2009.

TRES, M.V.; MOHR, S.; CORAZZA, M.L.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes.**Journal of Membrane Science**, v. 333, p.141-146, 2009.

TRES, M.V.; FERRAZ, H.C.; DALLAGO, R.M.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Characterization of polymeric membranes used in vegetal oil/organic solvents separation..**Journal of Membrane Science**, v.362, p.495-500, 2010.

TSUI, E.; CHERYAN, M.; Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol,**Journal of Membrane Science**, 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.**Chemical Engineering Science**. v.57, p.2511- 2518, 2002

VAN OSS, C.J.; GOOD, R.J.; CHAUDHURY, N.K. Interfacial Lifschitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems.**Chemical Review**, v.88, p. 927-941, 1988.

YANG, X.J.; LIVINGSTON, A.G.; SANTOS, L. F. Experimental observations of nanofiltration with organic solvents, **Journal of Membrane Science**, v. 190, p. 45-55, 2001.

ZHAO, Y.; YUAN, Q. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions. **Journal of Membrane Science**, v.280, p.195-201, 2006.

CAPÍTULO IV CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA EXPOSTAS A SOLVENTES ORGÂNICOS.

Este capítulo descreve o trabalho realizado durante o período de estágio de doutorado (PDEE/Capes nº 12948-12-8) na Universidad de Valladolid (Valladolid/España), o qual considerou a caracterização de membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa submetidas à permeação de solventes orgânicos. O estudo descrito atende ao seguinte objetivo específico da presente tese (seção 1.2): avaliar as possíveis alterações químicas, morfológicas e elétricas das membranas submetidas a pré-tratamentos extremos: (2 e 24 h) em etanol seguidos de 2 h em *n*-hexano e à permeação de *n*-hexano por 8 h, em relação às membranas que não passaram por nenhum tratamento (novas), usando distintas técnicas de caracterização (ângulo de contato e energia livre de superfície, AFM e EI). A caracterização das membranas expostas a sistemas não aquosos permitiu observar um aumento na rugosidade das membranas e nas medidas de ângulo de contato após os condicionamentos e longos tempos de permeação com *n*-hexano. Além disso, também se observou a redução da energia livre de superfície e da componente polar, sugerindo um decréscimo na hidrofiliçidade das membranas após contato com solventes orgânicos. A espectroscopia de impedância mostrou os efeitos do confinamento dos íons na camada ativa da membrana, reduzindo a condutividade elétrica da solução, principalmente após o condicionamento com solventes orgânicos. Na sequência está apresentado o trabalho completo realizado neste capítulo, no formato de artigo, o qual será submetido à revista da área.

CHARACTERISATION OF COMMERCIAL NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES EXPOSED TO ORGANIC SOLVENTS

Abstract

The use of polymeric membranes with non-aqueous solutions is still limited, especially due to the fact that commercial polymeric membranes are mainly produced with highly hydrophilic character. In this sense, the aim of this study was the characterisation of hydrophilic commercial polymeric membranes subjected to the permeation of *n*-hexane for long term permeation and assessment of the influence of the pretreatment with ethanol followed by *n*-hexane in membranes properties. The membranes were analysed by atomic force microscopy (AFM), contact angle measurements, and impedance spectroscopy (IS). An increase in membrane roughness detected by AFM and in contact angle measurements was observed for all membranes after the pretreatment and *n*-hexane long term permeation. Moreover, the surface free energy and the polar component showed a decrease after organic solvents exposure, suggesting an increase in membrane surface hydrophobicity. It has been proved that the effects of confinement of ions within the narrow pores of nanofiltration and reverse osmosis membranes on the dielectric phenomena arising in such narrow pores are substantial and have to be taken into account.

4.1 Introduction

Nanofiltration and reverse osmosis are well-established technologies mainly in water treatment, removal and concentration of organics components (KIM et al., 2013, CAMELINi et al., 2013, BENEDETTI et al., 2013) as well as in ocean and brackish water desalination, advanced water purification and many other industrial separations (HURWITZ; GUILLEN; HOEK, 2010, SACHIT; VEENSTRA, 2014). Recently, these membranes have shown a potential viable alternative for separation and purification process in non-aqueous applications. Industries from oil refining to pharmaceuticals could obtain major benefits from reduced energy consumption and simplification of solvent based processes (OTHMAN et al., 2010, FIRMAN et al., 2013).

Since the application of membrane technology in non-aqueous media is a recently emerging field, understanding the transport mechanism and interactions of organic solvent mixtures in polymeric

nanofiltration and reverse osmosis membranes is still an open research topic. It has been observed that the performance in polymeric membranes is much less predictable in the presence of organic solvents, than in aqueous solutions and the molecular weight cut-off (MWCO) is an insufficient descriptor for the separation capability of the membrane in organic solvents (VANDEZANDE; GEVERSB; VANKELEKOM, 2008, MARCHETTI; BUTTÉ; LIVINGSTON, 2013).

The main problem found in non-aqueous systems is the membrane stability when organic solvents are used as non-aqueous media, due to the differences in the structures and physic-chemical properties of the solvents. Furthermore, the interactions of the solvent with membrane can result in swelling, plasticisation or solubilisation of membrane material and subsequent loss of the structure, causing changes in properties of separation and / or mechanical strength under pressure (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE, 2002, RAFAE; RAZAVI, 2009).

The effects of organic solvents in the properties of commercial polymeric membranes are still poorly understood. Most of the researches in this field analyses solvent permeability through the membrane using different solvents (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE, 2002; BUONOMENNA et al., 2011). In this context the membrane characterisation is the best way to understand membrane behaviour related to organic solvents. The characterisation of membranes aims to provide a prognosis of their use and to evaluate possible changes in the process by understanding the formation, structure and their functional behaviour (SUBRAMANI; HUANG; HOEK, 2009).

Accurate characterisation of membrane surface physico-chemical properties, charge and mechanical properties play important roles in the filtration performance. These characteristics are vital for understanding solvent and solute transport through nanofiltration and reverse osmosis membranes, as well as solvent interaction and changes on the morphology and structure after organic solvent exposition.

Membrane surface properties have been described as a direct influencing factor on their performance. For example, an increased surface roughness commonly exhibits an increased surface area and consequently its contact angle, which for non-aqueous systems would represent an improvement (BARBOSA; SILVA, 2012). According to Wong, Kwon and Criddle (2009) membrane surface charge and polarity impact the affinity between solvent feed and surface membrane.

Roughness and surface topography can also provide essential information about the submicron topography and fundamental material properties of commercial or experimental membranes. Such information can be correlated with the performance (flux and solute rejection) of nanofiltration and reverse osmosis membranes, and with selectivity and fouling potentials of membranes (YOSHIDA; COHEN, 2003). These facts are critical in optimising the functions of membranes and designing novel resistant surfaces (BARBOSA, SILVA, 2012).

Impedance spectroscopy measurements are commonly used for electrical characterisation of solid and liquid systems by using equivalent circuits as models to determine their electrical resistance (or conductivity in case of homogeneous systems) (MONTALVILLO et al., 2014, YUSO et al., 2014) and to study the electrical properties of complex materials. With this technique, it is possible to obtain the different contributions of each layer of the membrane and also to characterise the electrical double layer. In addition, the system is modelled by an equivalent electrical circuit from which it is possible to obtain the resistance and capacitance of each layer and investigate the solvent influence in the solution conductivity inside the pores (SILVA et al. 2011).

Due to the lack of information about possible changes that can occur during the pretreatment and permeation with organic solvents, this work aims to characterise commercial polymeric nanofiltration and reverse osmosis membranes through different techniques, such as contact angle, atomic force microscopy (AFM) and impedance spectroscopy (IS).

4.2 Material and Methods

4.2.1 Material specifications

Two commercial nanofiltration (NF) and two reverse osmosis (RO) membranes were studied. The main characteristics of each membrane, according to manufacturer description, are shown in Table 1.

Table 1: Tested membranes characteristics

Membrane	NF270	NP030	BW30	ORAK
Manufacturer	Dow Filmtech	Microdyn Nadir	Dow Filmtech	Osmonics
Material	Poly(amide) ^d	Polyethersulfone	Poly(amide) ^d	Poly(amide)
MWCO ^e (Da)	200-300	400	-	-
P max (bar)	41	40	41	27
T max (°C)	45	95	45	50
pH range	2-11	0-14	2-11	4-11
Rejection (%)	> 97 ^a	80-97 ^b	99.5 ^c	99 ^c

^a Rejection in MgSO₄ (25 °C; 4.8 bar)

^b Rejection in Na₂SO₄ (20°C; 40 bar)

^c Rejection in NaCl (25 °C; 15.5 bar)

^d TFC: Thin film composite

^e MMCO: molar mass cut-off

Solvents used in conditioning and in measurement of permeate fluxes, as well as some of their characteristics are shown in Table 2. All solvents were analytical grade (> 99 %, Vetec).

Table 2: Solvent characteristics^a

Solvent	Molar mass (g·mol ⁻¹)	Density (g·mL ⁻¹)	Viscosity (mPa·s)	Surface tension (mN·m ⁻¹)	Polarity Index	Dielectric Constant
Methanol	32.04	0.790	0.590	22.55	6.6	32.7
Ethanol	46.07	0.789	1.078	22.32	5.2	24.3
<i>n</i> -Hexane	86.18	0.659	0.326	17.90	0.1	1.8

^a Van der Bruggen et al.(2002)

4.2.2 Membrane Conditioning

Membranes were immersed into distilled water for 24 hours, replacing the water each 4 hours, to remove possible manufacturing residues that could affect solvent permeation through the membranes (1st step). This step was carried out for all tested membranes.

The conditioning procedure was performed by the immersion of the membranes in ethanol followed by immersion in *n*-hexane. The pretreatment in ethanol was carried out by the immersion in the solvent for 2 or 24 h, followed by immersion in *n*-hexane for 2 h.

The assays were conducted in a dead-end filtration cell, 120 mL volumetric capacity, coupled with a manometer (1-40 bar). Transmembrane pressure was obtained by nitrogen (99.99 %, White

Martins, Brazil) pressurisation of the headspace of the permeation cell. The effective membrane filtration area was $2.62 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

4.2.3 *n*-hexane resistance

After washing the membrane with water, as described in section 4.2.2 (1st step), they were immersed in ethanol for 30 min and then *n*-hexane permeation started. This assay was performed at 15 bar for NF membranes and 20 bar for RO membranes. *n*-hexane flux through the membranes was assessed during 8 hours.

4.2.4 Membrane Characterisation

4.2.4.1 Atomic force microscopy (AFM)

AFM images of the new and treated membranes were obtained using a Nanoscope IIIA Multimode atomic force microscope (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA). The Tapping Mode technique was used according to Carvalho et al. (2011) methodology. In this measurement mode, the cantilever where the tip is located oscillates with its natural frequency and the sample topography is obtained from the subsequent changes in the oscillation amplitude. Quantitative roughness analysis was performed using Nanoscope Software, also according to Carvalho et al. (2011). The surface roughness was studied by statistical analysis of images with areas between $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ and $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ for different explored areas using the definition expressed by the following Equation 1.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2} \quad (1)$$

Where R_q is the root-mean-square roughness, Z_m is the mean value of the tip-to-surface distance, Z_i over a reference baseline (Z).

4.2.4.2 Contact Angle and Surface Free Energy

The contact angle measurements were carried out using a goniometer (FTA 200, Virginia, USA) for new and treated membranes. The contact angle was measured from digitised pictures by an “ad hoc”

software of analysis. A drop of three different standard liquids, deionized water, formamide and diiodomethane, with 5 μL , 4 μL and 0.8 μL , respectively, was added by a motor-driven syringe at room temperature. The average value of the angles from both sides of each drop is counted as one measurement. Four measurements were carried out for each sample. The presented data correspond to the final average value. Aiming to obtain more direct quantitative information about the surfaces of the new and treated membranes, and of the differences between them, surface energies and surface energy components were calculated from the measurements of contact angles. The Good Van Oss theory (VAN OSS et al., 1988) can be used to calculate the acid-base components of solid surface free energies (CLINT; WICKS, 2001). In this approach, the work of adhesion of a liquid phase (W) onto a solid substrate can be expressed as:

$$W = \gamma_{li}^{tot} (1 + \cos \theta_i) = 2(\sqrt{\gamma_{li}^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{li}^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_{li}^- \gamma_s^+}) \quad (2)$$

where $\gamma_{li}^d, \gamma_{li}^+, \gamma_{li}^-, \gamma_s^d, \gamma_s^+, \gamma_s^-$, are dispersive, basic and acidic components of the surface free energy of the liquid and the solid, respectively. The liquid total surface free energy was $\gamma_{li}^{tot} = \gamma_{li}^d + 2\sqrt{\gamma_{li}^+ \gamma_{li}^-}$. The equations described by Equation 2 can be solved to evaluate the three unknowns corresponding to the three components of the free energy surface for the solid.

It is actually difficult to measure the contact angle accurately, as far as the process of wetting when the liquid spreads on a surface is affected by some factors such as: the viscosity of the fluid, the roughness and heterogeneity of the surface, the temperature of both the fluid and the substrate, the volume of the drop deposited and the specific interactions of the fluid and the surface, etc. (KONRADI et al., 2005). Thereafter, it is only possible to measure an apparent contact angle. On a rough surface, the apparent contact angle is related to the ideal contact angle by the Wenzels equation (ZAN; CHOU; YEN, 2008, PALENCIA et al., 2009):

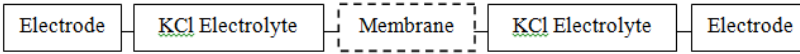
$$\cos \theta_{app} = \phi_r \cos \theta \quad (3)$$

where θ_{app} is the apparent contact angle, θ is the actual Young's contact angle and Φ_r is the ratio between the actual area, A_r , and the projected area, A_g , obtained by AFM:

$$\phi_r = \frac{A_r}{A_g} \quad (4)$$

4.2.4.3 Impedance spectroscopy

The impedance spectroscopy allows the determination of the electric impedance of the studied system as a function of the frequency. In this case, of a membrane located between two solutions, the system is represented as follows:



In this work, the Maxwell-Wagner theory was used to describe the behaviour of the membrane immersed in solution. Adjusting capacitance and conductance experimental data with the theoretical curves, obtained through the Equation 5, it is possible to extract conductivity and permittivity values associated to the membrane / solution interface.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{N,h} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\varepsilon_{i,l} - \varepsilon_{i,h}}{1 + (j\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}} - j \frac{\kappa_{1,l}}{\omega} \quad (5)$$

where ε^* is overall permittivity in the system, $j = \sqrt{-1}$, $\varepsilon_{N,h}$ is the permittivity at infinite frequency, $\varepsilon_{i,l}$ and $\varepsilon_{i,h}$ are the permittivity for each relaxation time (τ_i), at low and high frequencies, ω is the angular frequency, $\kappa_{1,l}$ is the conductivity of the system at low frequency.

On this type of complex configuration, lots of layers and interfaces can be identified. These layers can own different properties and lead to the occurrence of different relaxations. In general, a system composed by N layers may present N-1 times of relaxations and can be modelled using an extension of Maxwell-Wagner theory where the whole permittivity for a system with N layers is obtained according to Kita et al. (1984).

Once the experimental arrangement and the model are placed on a parallel flat plate capacitor, it is possible to relate parameters as permittivity and electrical conductivity with conductance and capacitance, according to Equations 6 and 7:

$$G_i = \kappa_i \frac{S}{\Delta x} \quad (6)$$

$$C_i = \varepsilon_i \frac{S}{\Delta x} \quad (7)$$

where S is the measurement cell effective area, Δx is the thickness of the considered layer in each process of relaxation. Inserting the Equations 6 and 7 on Equation 5, the whole (complex) capacitance (C^*) of the system can be obtained according to a Cole-Cole relaxations scheme:

$$C^*(\omega) = C(\omega) + \frac{G(\omega)}{j\omega} = C_{N,h} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{C_{i,l} - C_{i,h}}{1 + (j\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}} - j \frac{G_{1,l}}{\omega} \quad (8)$$

where $C_{N,h}$ is the capacitance at infinite frequency, $C_{i,l}$ and $C_{i,h}$ are the capacitances for each relaxation time at low and high frequency.

Thus, through the Equation 8 is possible to determine capacitance and conductance of this model, remembering that the real part provides information on permittivity (or capacitance) and the imaginary part, conductivity (or conductance).

Using complex capacitance experimental data (equivalent on both $C(\omega)$ and $G(\omega)$) it is possible to adjust the expressions above to the experimental curves and determine the best values for the constants in the model: $C_{N,h}$, $G_{1,l}$, $C_{i,h}$, $G_{i,h}$ and α_i . The aim of this adjustment is to extract the values that are related to the relaxation on medium frequencies. These values correspond to the second arc of the Nyquist diagram, and are a contribution of the interface membrane (active layer) / solution. This procedure characterises an equivalent circuit for the whole range of frequencies, representing a series combination of capacitance and resistance in parallel.

From the values regarding the 2nd arc of the Nyquist diagram, it was possible to calculate the values of the solution conductivity at the active coating of the membrane. Thereunto, the relation shown on Equation 7 was used, where the value of Δx is introduced as the thickness of the active layer and S as the effective area of the membrane. Inserting

the values for capacitance related to the 2nd Nyquist arc, the conductivity of the active layer, κ_m , is obtained considering membrane's porosity according to Equation 9:

$$\kappa_m = Gm \frac{S}{\Delta_x \varepsilon_0} \quad (9)$$

The thickness of the active layer, Δ_x , was obtained through estimation over a series of ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) cross-section images of the studied membranes, which gave the average value of 90 nm. The area of the membrane was supposed to be equal to its area in contact with the solution and has a value of 10.17878 cm². The permittivity value of the vacuum was considered as $\varepsilon_0 = 8.854210^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$.

It was also possible to calculate the conductivity within the pores, considering them as cylindrical and slit, using Equations 11, 12 and 13. The overall or wet permittivity, κ_m , for the membrane active layer can be put in terms of both the dry membrane or polymer conductivity, κ_d , and the conductivity of the solution inside the membrane pores, κ_p , by means of the adequate consideration of the addition of parallel capacities and according to Equation 10:

$$\kappa_m = \kappa_p A_k + (1 - A_k) \kappa_d \quad (10)$$

where A_k is porosity of the membrane active (or skin) layer that can be estimated by using the ratio Δ_x/A_k and a mean membrane thickness of $\Delta_x = 90 \pm 30$ nm measured approximately from Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) images. The ratio Δ_x/A_k is obtained from the Hagen-Poiseuille Equation 11 as:

$$\frac{\Delta_{xa}}{A_{ka}} = \frac{r_p^2}{\beta_g \eta_p L_w} \quad (11)$$

The water permeability, L_w , was experimentally measured after pretreatment. The β_g (factor defining pore geometry) value should be 8 or 3 for cylindrical or slit pores geometries, respectively (MONTALVILLO et al., 2014). It is known that the viscosity of solutions inside nanometric pores is enhanced due to the effects of confinement. Therefore, it has been calculated as proposed by

Wesolowska, Koter and Bodzek (2004) for cylindrical pores, according Equation 12:

$$\eta_{p,cyl} = \left[\left(\frac{(1-d/r_p)^4}{\eta_b} + \frac{d/r_p(4-6(d/r_p)+4(d/r_p)^2-(d/r_p)^3)}{10\eta_b} \right) \right]^{-1} \quad (12)$$

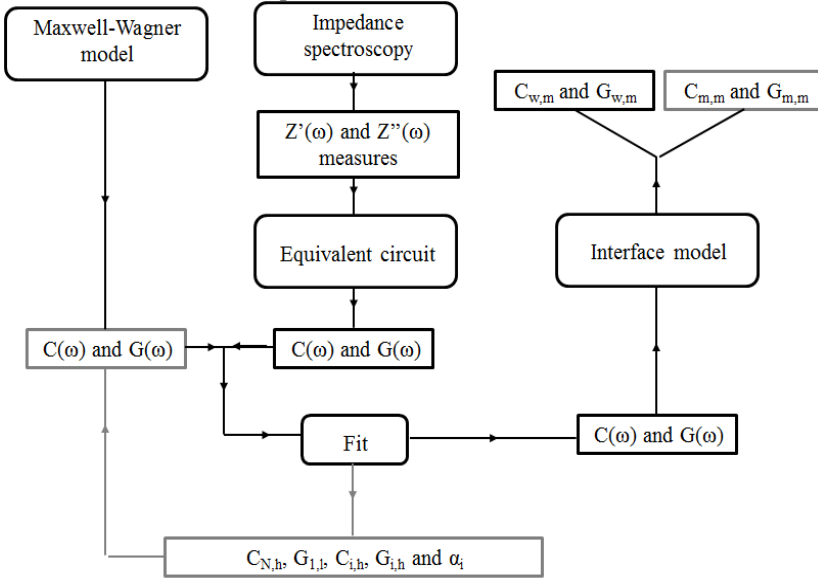
where η_b is the bulk water viscosity (8.9×10^{-4} Pa·s), d is the thickness of water molecules layer in bulk free (0.28 nm - MONTAVILO et al., 2014) and r_p is the average pore size of each membrane (NF270: 0.35 nm HILAL et al., 2004; NP030: 0.52 nm CARVALHO et al., 2011; ORAK and BW30: 0.28 nm). Similarly for slip-shaped pores the pore viscosity is calculated by Equation 13:

$$\eta_{p,slit} = \frac{[1 + 9(1-d/r_p)^3]^{-1}}{10\eta_b} \quad (13)$$

The adjustment process of the theoretical curve of capacitance and conductance is described according to Figure 1. The process starts with the obtainment of impedance experimental data. With the association of an equivalent circuit to impedance data, experimental values of conductance and capacitance are obtained as function of frequency.

On the other hand, using Maxwell-Wagner model to describe the relaxation processes of the system originated by interfacial polarization, it is possible to determine theoretical capacitance and conductance also as function of frequency. The last two parameters associated to the interface membrane (active layer) / solution are constant parameters within the Maxwell-Wagner model, so that the adjustment on the curves of $C(\omega)$ e $G(\omega)$ aims to obtain the better value for these and other model unknowns. After adjustment, values correspondent to the 2nd semi-circle of the Nyquist diagram, noted as C_{ml} , C_{mh} , G_{ml} e G_{mh} , can be gathered. Using the interfaces model, it is possible to obtain the contribution from each fase, i.e., from the active layer, C_{mm} and G_{mm} , goal of this paper, and from the solution, C_{wm} and G_{wm} .

Figure 8: Scheme of the adjustment used between theoretical and experimental curves for calculation of conductance and capacitance associated with the 2nd semicircle in the Nyquist diagram, corresponding to the active layer parameters, $C_{m,m}$ and $G_{m,m}$, and solution parameters, $C_{w,m}$ and $G_{w,m}$.



Impedance measurements were performed in a specific equipment (Solartron 1260, Solartron Analytical, UK), where the values for impedance, a complex number Z^* were obtained as a function of the electric field frequency. Harmonics electric fields were applied on the measurement electrodes, analysing at frequencies from 10 mHz to 10 MHz. A total of 64 points have been used, since this number of points is enough to appreciate all relaxation times in an operation time of about 1 h.

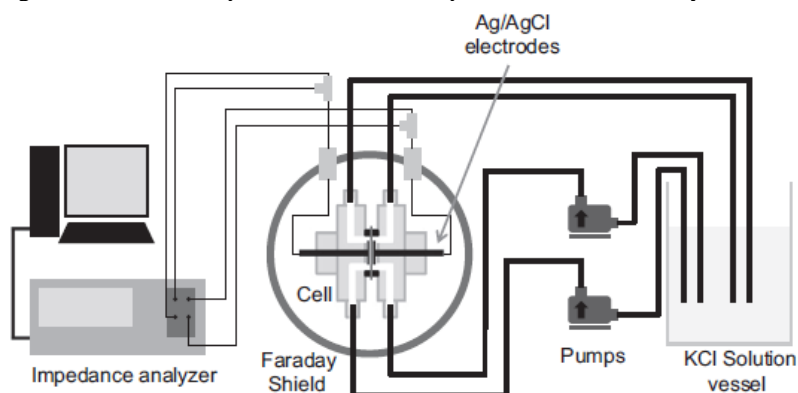
The cell has two identical semi-cells of methacrylate of 10.18 cm² of active area, with a flat and circular Ag/AgCl electrode of 32 mm of diameter in each one. Both components are located inside a stainless steel vessel that behaves like a Faraday shield and isolates the system from any external electromagnetic field. The cell and the arrangement were designed by Montalvillo et al. (2014). The system and connections with the impedance analyser are shown in Figure 2.

Each frequency scanning lasted approximately 1 h. Initially, a KCl solution was used at 0.001M. Measures of Z^* and f were taken for

each value of pH, analysing pH's 3, 5, 7, 9 and 11. The conductivity of the free solution was measured using a conductivimeter (EC-Metro GLP 31, Crison, Barcelona/ES) and the pH of the solution was controlled through a pHmeter (PH BASIC 20, Crison, Barcelona/ES).

When an alternating current (AC) is used on the measurements, other parasites currents may cause disturbances on the experiment. Therefore, it was necessary to deduct these currents on the value for each frequency. These rectifications where considered during measurements and calculations with the membrane system to correct the values for each one of the frequencies according to Montalvillo et al. (2014).

Figure 9: Schematic representation of the impedance measurement system



Source: adapted from Montalvillo et al., 2011

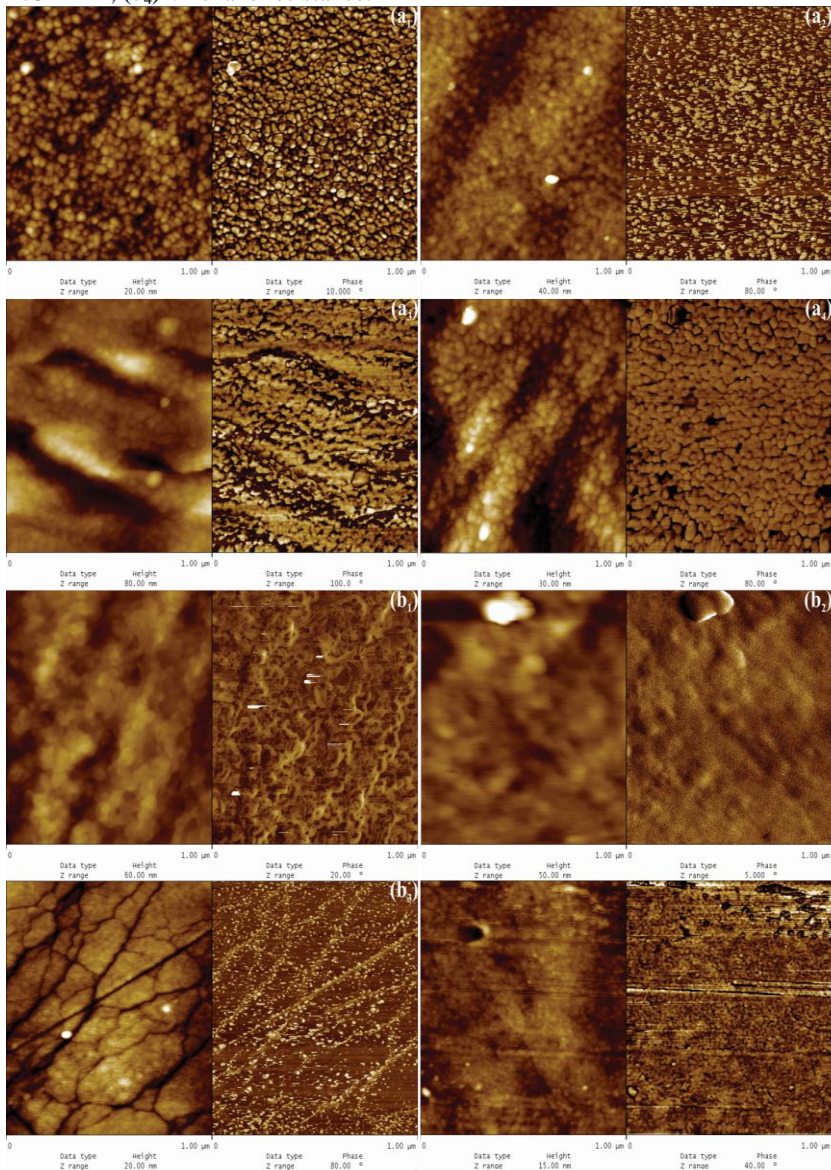
4.3 Results and discussion

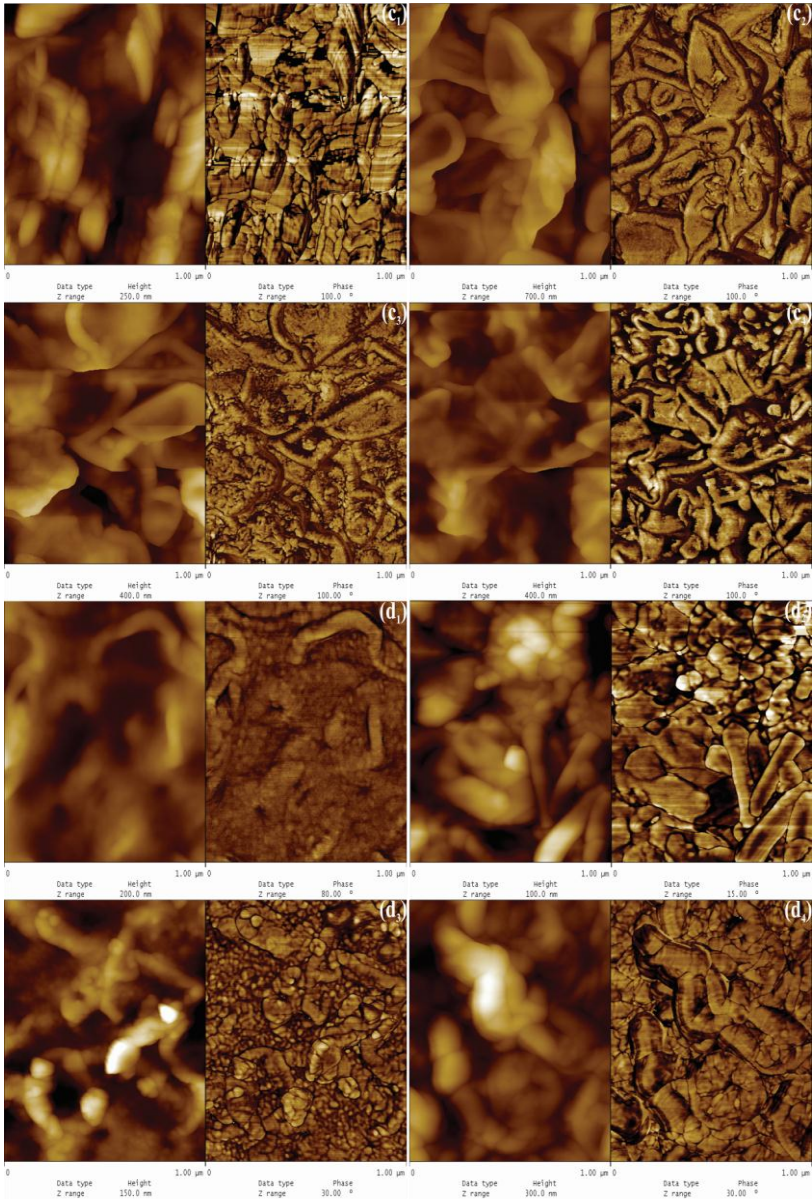
4.3.1 Membrane Characterisation

4.3.1.1 Atomic Force Microscopy

The AFM morphological images representing an area of $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ of the membranes studied are shown in Figure 3. On the left-hand side is the topographic image, and on the right-hand side is the phase contrast image. The topography showed a surface without contrast and few details can be observed. The image phase contrast shows the different morphology for the membranes NF270 and NP030, which are smoother than the reverse osmosis membranes ORAK and BW30. Changes in all membranes topography after the different treatments can be observed. It may also be noted that the roughness tends to increase, when the pretreatment time with ethanol is increased (24 h), for all membranes studied. This tendency was confirmed by the roughness values, according to Table 3.

Figure 10: AFM images of membranes (1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$): NF270 (a₁) new, (a₂) EtOH 2 h, (a₃) EtOH 24 h, (a₄) *n*-hexane resistance; NP030 (b₁) new, (b₂) EtOH 2 h, (b₃) EtOH 24 h, (b₄) *n*-hexane resistance; ORAK (c₁) new, (c₂) EtOH 2 h, (c₃) EtOH 24 h, (c₄) *n*-hexane resistance; BW30 (d₁) new, (d₂) EtOH 2 h, (d₃) EtOH 24h, (d₄) *n*-hexane resistance.





Pretreatment with ethanol for 24 h showed greater effects on the roughness for all the membranes, inducing the increase in roughness by

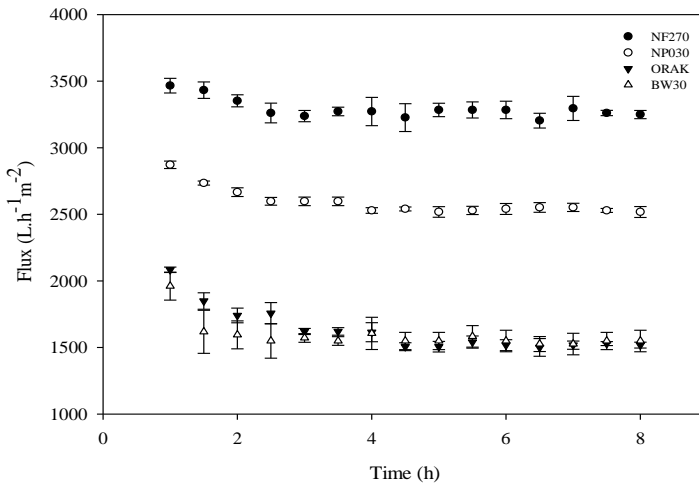
3.5, 1.0, 2.0 and 1.3-fold, for NF270, NP030, ORAK, BW30, respectively, when compared with the new membranes. This increase in the roughness for the membranes treated with ethanol for 24 h may occur due to high-swelling rate or clustering effect, in longer time's solvent exposition. The clustering effect is associated with slight changes in the polymer configuration due the solvent polarity (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDESCATEELE, 2002). This hypothesis is corroborated in the present study by the observed increase of membrane contact angles after ethanol pretreatment, which will be discussed in section 4.3.1.2. The lower influence of short-time ethanol pretreatment (2 h) could be due to short time-length for such slow processes as swelling or clustering effect of the membrane (ZHAO; YUAN, 2006). An increase in roughness after pretreatment with pure ethanol was reported by Zhao and Yuan (2006) for commercial nanofiltration membranes (Desal-DK/Osmonics and MPF-50/Koch).

Table 3: Membrane roughness (R_q) and roughness factor (Φ_r) for the membranes studied in different conditions.

		R_q	Φ_r
NF270	New	2.5 ± 0.2	1.040
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	4.0 ± 0.1	1.063
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	8.7 ± 0.1	1.079
	<i>n</i> -hexane resistance	4.7 ± 0.3	1.037
NP030	New	4.3 ± 0.2	1.033
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	4.8 ± 0.2	1.076
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	5.0 ± 0.1	1.051
	<i>n</i> -hexane resistance	1.6 ± 0.2	1.015
ORAK	New	37.0 ± 0.2	1.382
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	59.0 ± 0.2	1.942
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	72.5 ± 0.1	2.395
	<i>n</i> -hexane resistance	59.2 ± 0.3	1.661
BW30	New	21.0 ± 0.2	1.053
	EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	27.6 ± 0.2	1.160
	EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	29.2 ± 0.1	1.195
	<i>n</i> -hexane resistance	43.0 ± 0.1	1.415

The long-term exposition to *n*-hexane caused an increase in roughness for the membranes NF270, ORAK and BW30 (2.0, 1.5 and 2.0-fold, respectively) when compared with the new ones. However, the membrane NP030 presented a decrease in the roughness after long-term permeation with *n*-hexane. This fact can be related with plasticization phenomena. Furthermore, this membrane was visually translucent after *n*-hexane permeation, which is a characteristic of plasticisation (TRES, 2012). Nevertheless, according to the Figure 4, all membranes show a slight decrease on permeate flux with time followed by a stabilisation tendency. In other words, *n*-hexane permeation modifies the membrane surface, without altering or damaging their performance. If damage had occurred, an accentuated decline in the flux resistance would have been noticed and expressed by a quite high permeate flux (ARAKI et al., 2010).

Figure 11: *n*-Hexane permeate flux in long term permeation runs for NF270, NP030, ORAK and BW30 at room temperature (25 °C). $\Delta P_{NF} = 15$ bar; $\Delta P_{RO} = 20$ bar.



4.3.1.2 Contact angle and surface free energy

Table 4 shows Young and apparent contact angles, for each membrane and condition investigated. Contact angle results can be improved by taking into account the roughness and corresponding

roughness factor (Φr) of the membrane surface, measured by AFM and using the values known (apparent contact angle). These Φr factors were averaged from the values obtained from AFM images with nominal projected topographic area of $1.0 \mu\text{m}^2$.

For all membranes the roughness presented a substantial influence in the contact angles. Considering the Wenzel correction, the membrane contact angles (Young angles) increased with the increase in roughness, since the roughness factor, Φr , was always greater than 1. The Wenzel's model predicts that the apparent contact angle when a liquid wets a surface ($\theta < 90^\circ$) will decrease if the surface is rough ($\theta_{\text{app}} < \theta_{\text{Young}}$).

Also, for all the membranes studied, an increase in contact angles, obtained with water, after pretreatment with ethanol was noticed, which means that after the conditioning the membrane become less hydrophilic. Also, the contact angle for the apolar liquid (diiodomethane) was lower. The same behaviour was observed for all membranes submitted for long-term permeation with *n*-hexane. After pretreatment with EtOH (24 h), an increase in the contact angle with water around 3-fold was observed for the membrane NF270, 2-fold for BW30 and 1.5-fold for NP030 and ORAK. These changes in the membrane polarity could mean that the membrane hydrophilicity decreased. Van der Bruggen, Geens and Vandescateele (2002) reported that the immersion in ethanol causes a clustering effect on hydrophobic and hydrophilic groups on membrane top layer; thus hydrophilic membranes tend to become slightly more hydrophobic, whereas hydrophobic membranes become more hydrophilic. The increase was higher for the pretreatment in 24 h in ethanol. Moreover, the reverse osmosis membranes presented the highest angles after conditioning.

Table 4: Apparent and Young contact angles between each liquid droplet (water, formamide, diiodo methane) and the surface of membrane before (new) and after treatments.

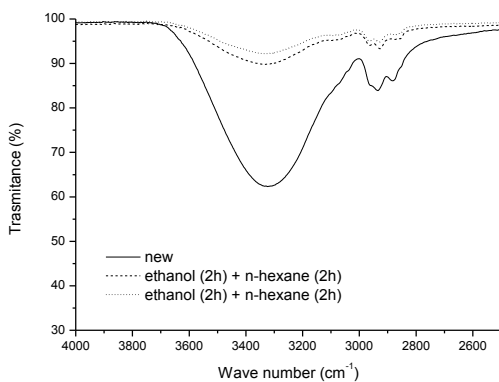
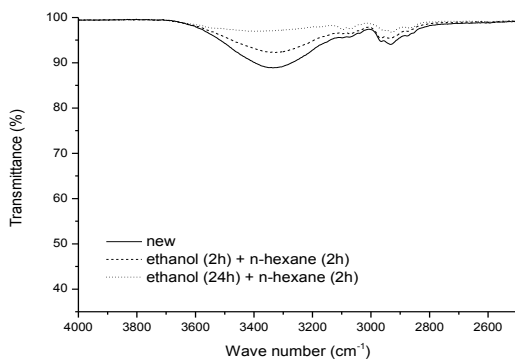
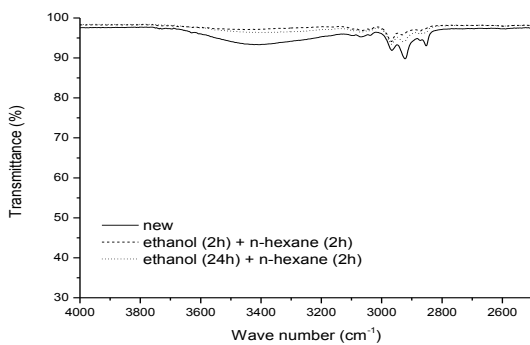
	Apparent angle (θ_{app})				Young angle (θ)			
	New	EtOH 2h + <i>n</i> -hex 2h	EtOH 24h + <i>n</i> -hex 2h	<i>n</i> -hexane resistance	New	EtOH 2h + <i>n</i> -hex 2h	EtOH 24h + <i>n</i> -hex 2h	<i>n</i> -hexane resistance
WF270	12.4	30.5	58.5	46.8	20.1	35.8	61.1	48.6
	13.1	30.2	48.8	37.6	20.5	23.2	52.4	40.2
	37.0	29.3	31.4	33.7	39.9	34.9	37.7	36.6
NP030	64.0	72.9	82.3	75.8	64.9	74.1	82.7	76.0
	53.6	52.2	56.8	50.1	54.9	55.3	58.6	50.8
	38.0	31.8	32.5	30.7	40.3	37.8	36.6	32.1
ORAK	48.0	70.2	84.4	58.7	61.1	79.9	87.6	71.7
	21.9	28.0	43.1	40.5	47.8	62.9	72.2	62.7
	23.9	20.3	31.9	24.1	48.6	61.1	62.2	56.6
BW30	34.5	69.1	71.5	68.8	38.9	72.1	74.6	75.1
	21.4	42.8	41.7	44.1	28.2	50.7	51.3	59.5
	18.3	32.2	35.2	32.5	26.1	43.2	46.8	53.4

^aWater; ^bFormamide; ^cDiiodomethane

Another possible explanation for those behaviours may be connected with the membrane manufacturing polymer, since the membranes studied are hydrophilic and generally the hydrophilicity of NF and RO membrane is mainly controlled by the electrostatic and/or hydrogen-bonding interactions between the solvent molecules and surface functional groups.

Based on the FTIR (Figure 5) results for membranes NF270, ORAK and BW30, it can be verified that the amount of superficial hydroxyl groups (3.300 cm^{-1}) gradually decreased following the sequence: new membranes, membranes pretreated with EtOH (2 h) + *n*-hex (2 h) and membranes pretreated with EtOH (24 h) + *n*-hex (2 h). Therefore, their contact angles increased in the same sequence as above (Table 4). After the sample pretreatment, the coated piperazine (NF270) and aliphatic alcohols (BW30, ORAK) or bound water can be partly removed, which may cause many phenyl and carboxamide groups of polyamide materials to be directly exposed to solvent molecules (LI et al., 2013). This fact results in the decrease in membrane hydrophilicity and the increase in contact angle values.

Figure 12: Infrared spectra for the new membranes and membranes conditioned in different solvents for 2 h for (a) NF270, (b) BW30 and (c) ORAK.



In the same way as for the membrane samples submitted to different pretreatments, an increase in contact angle was observed after *n*-hexane long-term permeation, endorsing that organic solvent cause a clustering effect in hydrophilic membranes, increasing their hydrophobicity.

The surface free energy of the membrane determines the surface and interfacial behaviour (or interaction) during wetting and adhesion. Surface free energy and their dispersive and polar components, calculated by Good Van Oss model were summarised in Table 5. These membrane properties are an important parameter for understanding the liquid wettability, adhesion, and repellence properties (KIM et al., 2009). For all membranes a reduction in the total surface free energy after the pretreatment with ethanol was observed.

Also, for the longer pretreatment (24 h ethanol + 2 h *n*-hexane), the greatest decrease in surface free energy was observed. This reduction in surface free energy properties of the polyamide membrane would be expected to minimise the water adhesion propensity, turning the membranes less hydrophilic, since the membrane pretreatment reduces the formation of hydrogen bonds and dipole-dipole interactions. At the same time, a reduction in the polar component (γ^p) was observed whilst the dispersive component (γ^d) only suffered slight changes, suggesting that the exposure to solvents influenced the Lewis (polar) forces to a large extent. The long term permeation with *n*-hexane also induced a reduction in the surface free energy, nonetheless, with a less pronounced effect. It is possible that 30 min in ethanol might not have been enough to induce the clustering effect here, and that ethanol may have a stronger influence on membrane material than *n*-hexane.

Table 5: Adhesion work (W), surface free energy data (γ_{total}) and its components: dispersive (γ^d), polar (γ^p) and acid and basic (γ^+ and γ^-) for each membrane.

Treatments	γ^{total} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Surface free energy components ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)				W_{water} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	
		γ^d	γ^p	γ^+	γ^-		
NF270	New	53.28	39.68	13.60	0.89	51.99	145.12
	EtOH (2 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	53.55	42.07	11.48	0.88	37.40	135.73
	EtOH (24 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	40.42	40.42	0.00	0.00	23.03	107.84
	<i>n</i> -hexane resistance	45.79	41.27	4.52	0.16	31.69	122.56
NP030	New	45.27	43.33	1.94	0.16	6.09	92.11
	EtOH (2 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	41.63	40.66	0.97	0.02	9.77	93.13
	EtOH (24 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	41.85	41.27	0.58	0.02	4.19	82.68
	<i>n</i> -hexane resistance	42.12	37.21	4.91	0.32	19.93	92.13
ORAK	New	41.79	32.58	9.21	28.49	32.32	186.95
	EtOH (2 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	32.32	27.92	4.40	0.62	7.78	88.76
	EtOH (24 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	28.49	27.29	1.20	0.06	5.88	76.77
	<i>n</i> -hexane resistance	32.58	30.49	2.09	0.07	16.82	96.76
BW30	New	51.82	45.76	6.06	0.25	36.78	131.56
	EtOH (2 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	42.09	37.98	4.11	0.46	9.31	98.05
	EtOH (24 h) + <i>n</i> -hex (2 h)	40.78	36.01	4.77	0.79	7.21	95.85
	<i>n</i> -hexane resistance	45.00	32.36	12.64	0.27	10.73	93.62

Also, the γ^d component made the major contribution to the total surface free energy for all membranes and suffers less variation compared with the γ^p . This is due fact that the γ^d component of many polymers may be independent of their surface chemical composition (LUNER; OH, 2001). This behaviour results in a contribution, given by the γ^d component, of approximately 80 - 90 % of the total surface free energy. All membranes predominantly exhibited an electron-donor character (γ). The predominant Lifshitz-van der Waals(γ^d) behaviour is likely due to the intra and intermolecular interactions between electron donating and accepting sites (Lewis neutralisation) and the lower hydroxyl content after organic solvent pretreatment. This behaviour is consistent with the contact angle results, indicating that the chemical surface was modified by pretreatment with organic solvent.

4.3.1.3 Impedance Spectroscopy - Dielectric behaviour of KCl in the membrane system

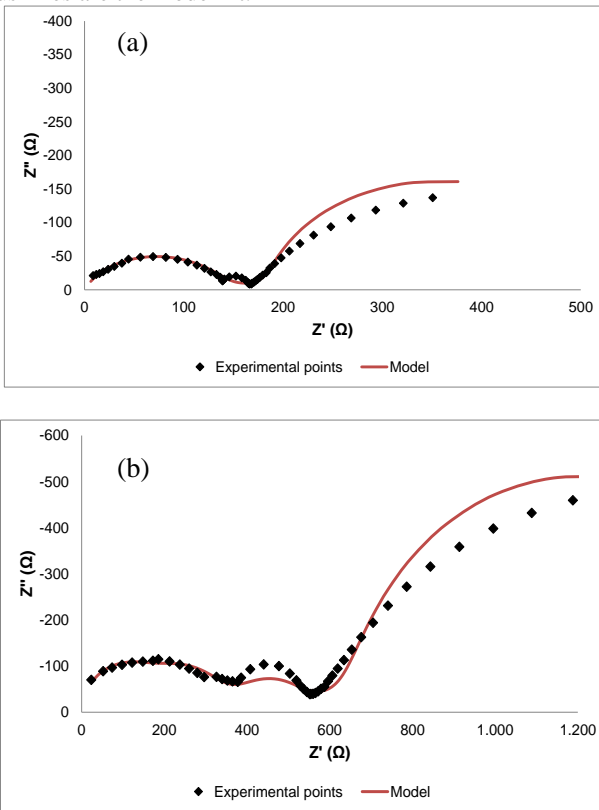
The result of the adjustments on Nyquist diagram for the obtained data on the measurements with pH 7 for the new membranes can be observed at Figure 6, where it can also be verified that the proposed model fits well to the experimental results.

The impedance measurements as function of frequency for nanofiltration membranes, generates three arcs in the Nyquist diagram. This means that there are three relaxation processes in this system. The measurement system is comprised by the solution and the two membrane layers (active layer and non-woven base). The same behaviour was observed by Montalvillo et al. (2011).

The 1st arc in the Nyquist diagram is related with high frequencies, 10^7 Hz to 10^4 Hz, which occur due to the vibration of the ions K^+ and Cl^- in the solution and in the non-woven layer of the membrane. The 2nd arc is associated with medium frequency, 10^4 Hz a 10^2 Hz, and is due to the reorganization of charges on the interface solution/active layer, i.e., it is due to the interfacial polarization on the interface between the active layer and the solution. It is assumed that the K^+ and Cl^- ions have less mobility within the pores, due to the charge distribution potential in which they are immersed. Thus, it cannot follow the applied electric field at high frequencies as do the ions of the free solution. This implicates in a phase difference between the solution inside and outside the pores. The 3rd arc is associated with the reorganization of the charges at the interface between the solution and the electrodes. This effect occurs at low frequencies, 10^2 Hz to 10^{-2} Hz.

For the reverse osmosis membranes, presents in the Figure 6 (c) and (d), it is possible to verify the occurrence of only two arcs, where the 1st, related to the KCl vibrations, presents much higher magnitude than those of the nanofiltration membranes. This behaviour may occur due to the smaller pore sizes and higher mass transport resistance caused by the accumulation of ions at the non-woven layer. As for the 2nd arc, since it appears as an outspread of the 3rd arc, it is possible to perform the deconvolution of the 2nd arc to calculate the required constants.

Figure 06: Nyquist diagram for KCl at pH 7 for new membranes (a) NF270; (b) NP030; (c) ORAK and (d) BW30. Symbols are experimental results and continuous lines are the model fit.



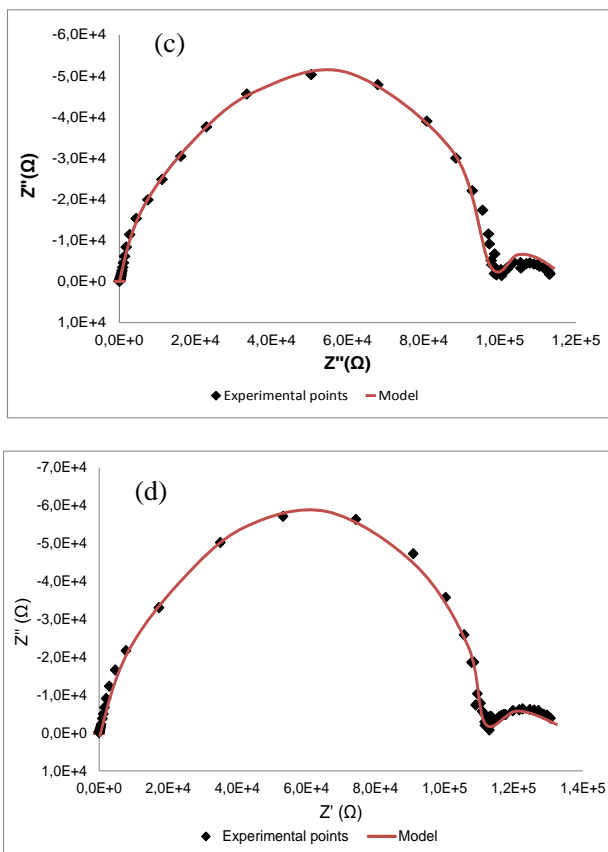


Figure 7 shows conductance and capacitance as a function of frequency, for each studied membrane and each pretreatment performed, are presented. It was verified that the higher the frequency, the higher is the membrane conductance. This behaviour can be noticed in all tested membranes.

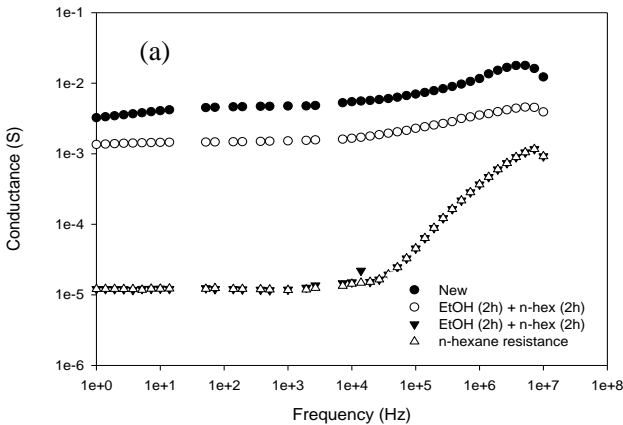
Besides, the harsher the pretreatment, the lower was the conductance of the membrane, i.e., when compared to new membranes, without any treatment, the membrane submitted to 24 h immersion in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane presented lower conductance. Also, when submitted to long-term permeation with *n*-hexane, membranes also presented low conductance. The conductance is a property related to the electric current flowing through a certain material. It is the inverse of the electric resistance. Therefore, it can be inferred that for lower

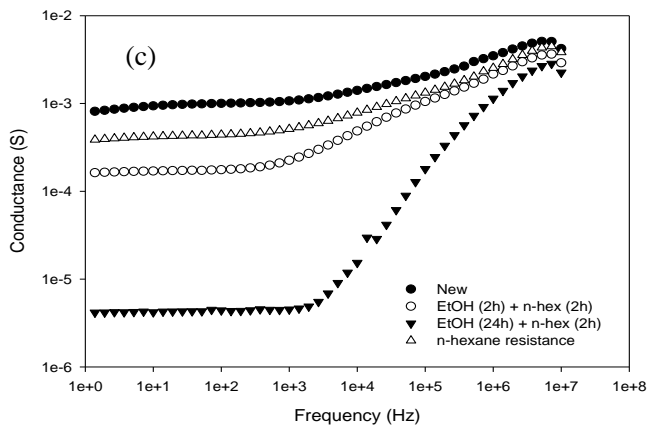
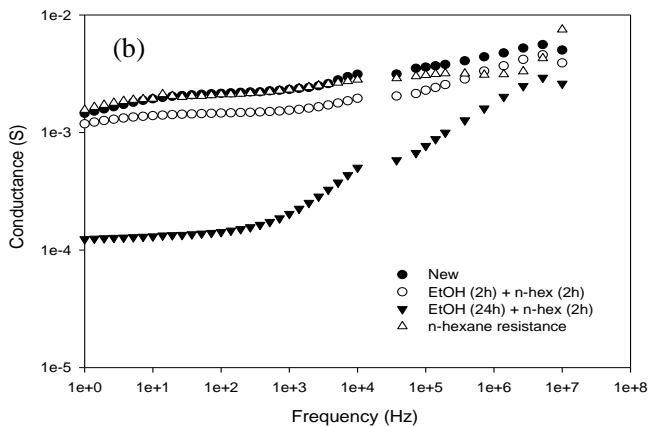
conductance, the higher the electric resistance. Thus, it is possible that the tested organic solvents in longer contact with the membranes help reducing their charges, increasing their resistance to current flow.

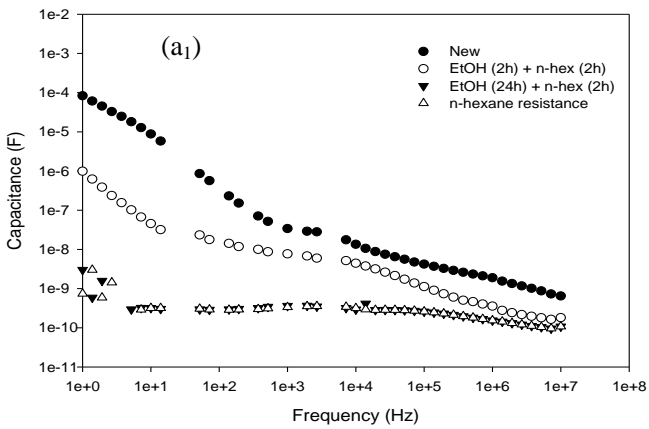
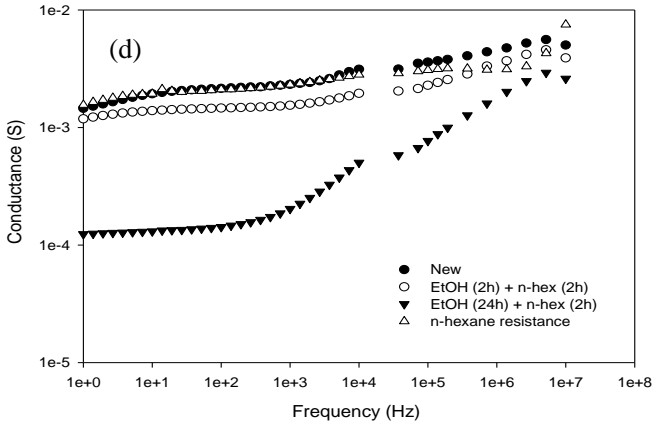
Regarding to the capacitance (Figure 7, a_1 , b_1 , c_1 and d_1), it is possible to observe its decrease as a function of frequency. The capacitance it is the ability of a body (capacitor) to store an electrical charge. It is determined by the amount of the electricity that can be stored in this body generated by the amount of voltage or alternated current that flows through it in a certain frequency.

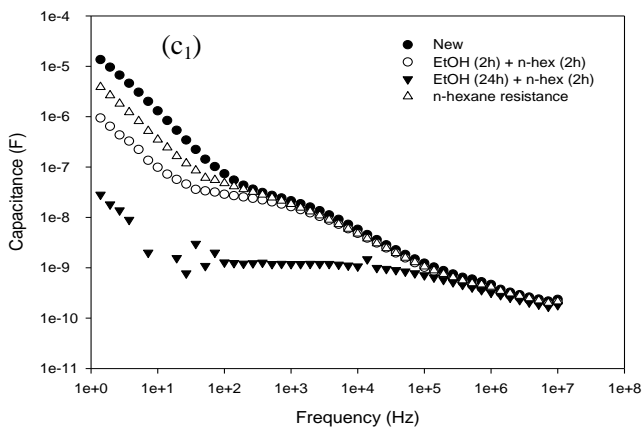
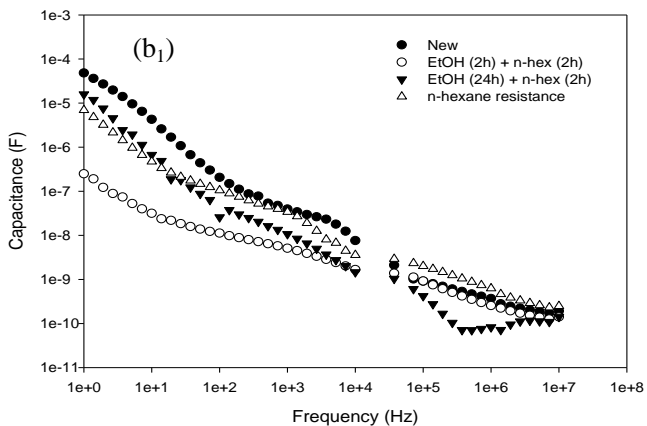
In low frequencies, the membranes NF270, NP030 and BW30, subjected to treatment for 2 h in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane, presented the lower values for capacitance. As frequency is increased, all membranes, including those submitted to different pretreatments, presented capacitance around 10^{-10} F.

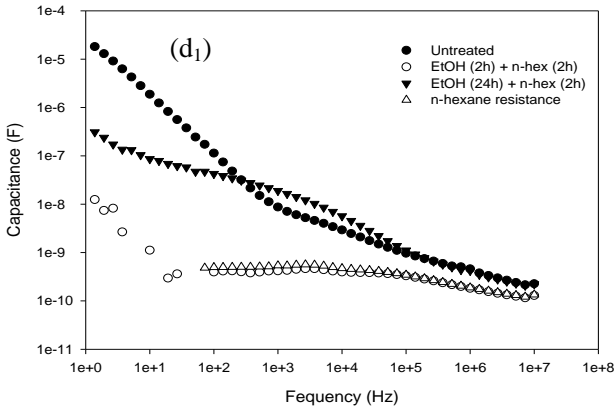
Figure 07: Frequency dependent of the conductance (a, b, c, d) and capacitance (a_1 , b_1 , c_1 , d_1) for the membranes (a) NF270, (b) NP030, (c))ORAK and (d) BW30.











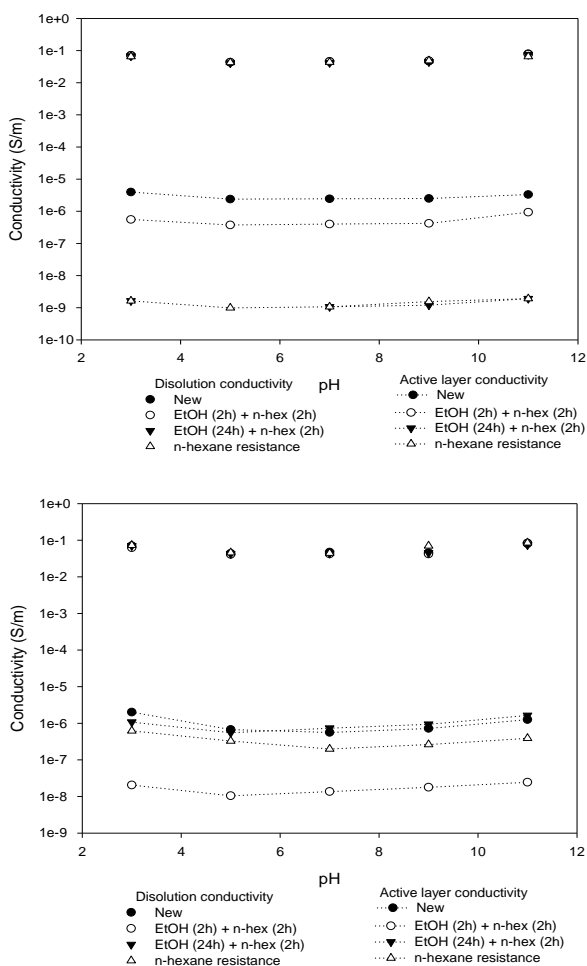
The conductance and capacitance are shown as a function of pH in Figure 8. A slight reduction can be noticed in all of them near pH 7. This behaviour can be better understood relating the conductivity of the active layer as a function of pH, according to Figure 9.

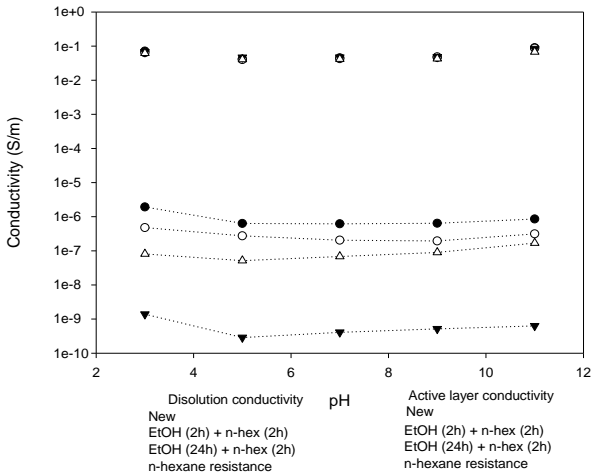
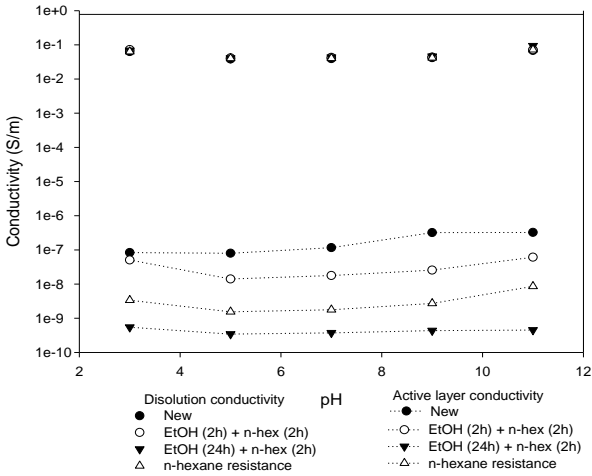
Figure 8 presents the conductivity for the solution and for the active layer as a function of pH for each membrane and its respective treatments. It can be clearly noticed that the confined solution on the active layers has lower conductivity than the free solution. The solution conductivity at the active layer is around four orders of magnitude less than that for the free solution for the membranes new and pretreated in ethanol for 2 h followed by 2 h in *n*-hexane. An even higher difference can be seen between the conductivity of the confined solution at the active layer and the free solution (around 7-8 times lower) for the membranes conditioned with 24 h immersion in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane and for those submitted to *n*-hexane for 8 h. Montalvillo et al. (2011) have found the same behaviour in their study performed with a commercial nanofiltration membrane comprised by polyamide.

Besides, the conductivity within the pores of the active layer decreases with the increase of pH until a minimum, then increases as the pH is increased. This behaviour occurs due to the fact that the pH, potential of hydrogenation, measures the amount of existent H^+ and OH^- ions at the solution. If pH is lower than 7, there is a massive presence of H^+ cations, making them primarily responsible for the electric current. On the other hand, if pH is higher than 7, there a larger concentration of OH^- anions, making them the main electric current generators. Thus, the higher values for conductivity were obtained at the opposite extremes of

pH scale. As the ionic mobility of H^+ is higher than OH^- , the conductivity for lower values of pH is slightly higher than on its opposite extreme. When pH is around 7, there is a higher balance between the ions H^+ and OH^- in the solution, indicating a sharp decrease on free ions capable of conducting electricity, which explains the reduction of conductivity.

Figure 8: Conductivity of free and confined solution as a function of the pH for tested conditions on each membrane: (a) NF270; (b) NP030; (c) ORAK; (d) BW30.





The values of conductivity for the solution within membrane pores for pH 7 are presented in Table 6. Conductivity was calculated considering cylindrical and slit pores, according to Equations 12, 13 and 14. It can be observed that the solution conductivity behaviour within the pores was almost the same presented by the conductivity obtained at the active layer of the membrane, i.e., for pH around neutral, conductivity is lower. Besides, new and submitted to lighter

pretreatment (2 h ethanol + 2 h *n*-hexane) membranes presented the higher conductivities within the pores. Meanwhile, the membrane conditioned for 24 h in ethanol, along with the membrane used for long-term *n*-hexane permeation (8 h), presented lower values for the pore confined solution conductivity. Still, it can be verified that slit pores allowed higher conductivity for the solution when compared to cylindrical pores. Studies performed by Montalvillo et al. (2014) also demonstrated higher conductivity for the pore confined solution when slit-shaped pore model were used in the calculation. The same authors also affirms that it is only the consequence of the higher geometrical restriction acting on the cylindrical pores that substantially reduces the capacity of the ions to react to an external field. Nanofiltration membranes showed higher conductivity to solution within the pores due to larger pore size in comparison with reverse osmosis membranes, which are dense.

After the pretreatments a decrease in the solution conductivity within the pores was observed. This behaviour is more expressive for the membranes that were submitted to the pretreatment in EtOH (24 h) and for those that remained permeating *n*-hexane for long periods. It is possible that long periods in contact with an organic solvent could change the membrane charge or modify the interactions between membranes and solvents, as shown for the contact angles and surface free energy results.

Table: 6 Conductivity inside the membrane pores for both geometries (cylindrical and slit) for all studied membranes and pretreatment in pH 7.0. κ_m has been evaluated for $\Delta x = 90$ nm.

	$\mathbf{K_{p,cyl} (S/m)}$			
	NF270	NP030	ORAK	BW30
New	5.830×10^{-07}	4.113×10^{-07}	9.427×10^{-08}	4.339×10^{-07}
EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	1.349×10^{-07}	4.611×10^{-07}	1.411×10^{-08}	1.529×10^{-07}
EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	4.537×10^{-10}	1.994×10^{-08}	3.718×10^{-08}	4.288×10^{-10}
<i>n</i> -hexane resistance	4.355×10^{-10}	8.937×10^{-07}	1.339×10^{-09}	5.405×10^{-08}
	$\mathbf{K_{p,slit} (S/m)}$			
	NF270	NP030	ORAK	BW30
New	5.29×10^{-4}	1.21×10^{-4}	2.51×10^{-5}	1.33×10^{-4}
EtOH (2h) + <i>n</i> -hex (2h)	8.48×10^{-5}	8.48×10^{-5}	3.76×10^{-6}	4.34×10^{-5}
EtOH (24h) + <i>n</i> -hex (2h)	2.83×10^{-7}	3.61×10^{-6}	9.91×10^{-8}	1.08×10^{-7}
<i>n</i> -hexane resistance	2.14×10^{-7}	1.47×10^{-4}	3.57×10^{-7}	1.37×10^{-5}

No study with membranes in non-aqueous systems was found to compare the results shown in the present paper with literature data. It is noticed that the longer the membrane remained in contact with organic solvents the lower was the conductivity of solution within the pores. This fact may lead one to believe that the organic solvent alters the electrical and dielectrical characteristics of the membranes, reducing the mobility of the ions of the solution and even of the ions related to the membrane charges, thus reducing the conductivity of the solution in study.

4.4 Conclusions

The effect of pretreatment with ethanol (2 or 24 h) followed by *n*-hexane (2 h) and the long-term permeation (8 h) with *n*-hexane on physico-chemical and morphological properties of four commercial membranes was evaluated to investigate the stability of different nanofiltration and reverse osmosis membranes. Transport of organic solvent has certain interactions with the polymeric materials, weakening the structures and inducing a structural reorganization. This is confirmed by contact angle increase and surface free energy decrease for all membranes after both pretreatment (2 h and 24 h ethanol) and long term permeation with *n*-hexane (8 h). In addition, the values of W_{water} decreased, meaning that it is easier to break the adhesion between the surfaces (water/membrane). The AFM analysis showed changes in membranes topography mainly in the reverse osmosis membranes. This behaviour complies with the membrane roughness. The conductivity of the solution inside the pores has been successfully determined, considering slit and cylindrical pore geometries, and also for the active layer. The solution conductivity had an expressive reduction after both pretreatment and long term permeation assays. In summary, using the above characterisation measurements it was possible to evaluate the membranes changes after organic solvent exposure that should expand the available information to be used as predictive tools to develop new membrane materials. Moreover, the studied membranes showed changes in their chemical, morphological and electrical properties, which could improve the filtration of apolar feed.

4.5 References

ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 13 - 21, 2010.

BARBOSA, E.F.; SILVA, L.P. Nanoscale characterization of synthetic polymeric porous membranes: Scrutinizing their stiffness, roughness, and chemical composition. **Journal of Membrane Science**.v.407-408, p.128-135, 2012.

BENEDETTI, S.; PRUDÊNCIO, E.S.; MANDARINO, J.M.G.; REZZADORI, K.; PETRUS, J.C.C. Concentration of soybean isoflavones by nanofiltration and the effects of thermal treatments on the concentrate. **Food Research International**.v.50, p.625-632, 2013.

BUONOMENNA, M.G.; GOLEMMEA, G.; JANSEN, J.C.; CHOI, S.H. Asymmetric PEEKWC membranes for treatment of organic solvent solutions. **Journal of Membrane Science**, v.368, p.144-149, 2011.

CAMELINI C. M.; REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; PRONER, M.C.; FOGAÇA, L.; AZAMBUJA A.A.; GIACHINI, A. J.; ROSSI, M.J.; PETRUS, J.C.C. Nanofiltration of polysaccharides from *Agaricus subrufescens*. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 97, p. 9993-10002, 2013.

CARVALHO, A. L.; MAUGERI, F.; SILVA, V.; HERNÁNDEZ, A.; PALACIO, L.; PRADANOS, P. AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clavulanate. **Journal of Material Science**.v.46, p.3356-3369, 2011.

CLINT, J.H.; WICKS, A.C. Adhesion under water: surface energy considerations. **International Journal of Adhesion and Adhesives**.v.21, p.267-273, 2001.

FIRMAN, L.R.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C.L. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.431, p.187-196, 2013.

HAINES, P.J. **Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems**, Chapman and Hall, New York, USA, 1995.

HILAL, N.; AL-ZOUBI, H.; DARWISH, N.A.; MOHAMMAD, A.W.; ARADI, M.A. A comprehensive review of nanofiltration membranes: treatment, pretreatment, modeling, and atomic force microscopy. **Desalination**, v. 170, p. 281-308, 2004.

HURWITZ, G.; GUILLEN, G.R.; HOEK, E.M.V. Probing polyamide membrane surface charge, zeta potential, wettability, and hydrophilicity with contact angle measurements. *Journal of Membrane Science*.V.349, p.349-357, 2010.

KIM, Y.; RANA, D., MATSUURA, T.; CHUNG, W. Influence of surface modifying macromolecules on the surface properties of poly(ether sulfone) ultra-filtration membranes. **Journal of Membrane Science**.v.338, p. 84-91, 2009.

KIM, J. F.; SILVA, A. M. F.; VALTCHEVA, I.B.; A.G. LIVINGSTON. When the membrane is not enough: A simplified membrane cascade using Organic Solvent Nanofiltration (OSN). **Separation and Purification Technology**. v. 116, p. 277-286, 2013.

KITA, Y. Dielectric-relaxation in distributed dielectric layers, **Journal of Applied Physical**. v.55 p.3747-3755, 1984.

KONRADI, R., **Weak Polyacid Brushes: Synthesis, Swelling Behavior, Complex Formation**, University of Freiburg, Germany, 2005, 268 p.

LI, Q.; PAN, X.; QU, Z.; ZHAO, X.; JIN, Y.; DAI, H.; YANG, B.; WANG, X. Understanding the dependence of contact angles of commercially RO membranes on external conditions and surface features. **Desalination**, v.309, p.38-45, 2013.

LUNER, P. E.; OH, E. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 181, p.31-48, 2001.

MARCHETTI, P.; BUTTÉ, A.; LIVINGSTON, A.G. NF in organic solvent/water mixtures: Role of preferential solvation. ***Journal of Membrane Science***.v.444, p.101-115, 2013.

MONTALVILLO, M.; SILVA, V.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Dielectric properties of electrolyte solutions in polymeric nanofiltration membranes.***Desalination and Water Treatment***.v.27, p.25-30, 2011.

MONTALVILLO, M.; SILVA, V.; PALACIO, L.; CALVO, J.L.; CARMONA, F.J.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Charge and dielectric characterization of nanofiltration membranes by impedance spectroscopy. ***Journal of Membrane Science***.v.454, p.163-173, 2014.

OTHMAN, R.; MOHAMMAD, A. W.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production.***Journal of Membrane Science***, v. 348, p.287-297, 2010.

PALENCIA, M.; RIVAS, B.L.; PEREIRA, E.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Study of polymer-metal ion-membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration, ***Journal of Membrane Science***. v.336, p.128-139, 2009.

RAFE, A.; RAZAVI, S.M.A. Water and hexane permeate flux through UF polysulfone amide membrane. ***Desalination***.v.236, p.39-45, 2009.

SACHIT, D.E.; VEENSTRA, J.N. Analysis of reverse osmosis membrane performance during desalination of simulated brackish surface waters.***Journal of Membrane Science***. v. 453, p.136-154, 2014.
SILVA, V.; MARTÍN, A.; MARTÍNEZ, F.; MALFEITO, J.; PRÁDANOS, P.; PALACIO, L.; HERNÁNDEZ, A. Electrical characterization of NF membranes. A modified model with charge variation along the pores.***Chemical Engineering Science***, v..66, p.2898-2911, 2011.

SUBRAMANI, A.; HUANG, X.F.; HOEK, E.M.V. Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes, **Journal of Colloid and Interface Science**.v.336, p.13-20, 2009.

TRES, M.V. **Separação de misturas óleo de soja/n-butano e óleo de soja/n-hexano utilizando membranas cerâmicas e poliméricas do tipo fibra oca**. 2012. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, URI, Erechim.

VAN DER BRUGGEN, B.; GEENS, J.; VANDECASTEELE, C. Fluxes and rejections for nanofiltration with solvent stable polymeric membranes in water, ethanol and n-hexane.**Chemical Engineering Science**.v.57, p.2511- 2518, 2002.

VANDEZANDE, P.; GEVERSB, L.E.M.; VANKELEKOM, I.F.J. Solvent resistant nanofiltration: separating on molecular level (critical review). **Chemical Society Reviews**, v.37, p.365-405, 2008.

VAN OSS, C.J.; GOOD, R.J.; CHAUDHURY, N.K. Interfacial Lifschitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems.**Chemical Reviews**.88 (1988) 927-941.

ZAN, H.W.; CHOU, C. W.; YEN, K.H. Surface energy and adhesion energy of solution-based, patterning in organic thin film transistors, **Thin Solid Films**. V.516, p. 2231-2236, 2008.

ZHAO, Y.; YUAN, Q. Effect of membrane pretreatment on performance of solvent resistant nanofiltration membranes in methanol solutions.**Journal of Membrane Science**, v.280, p.195-201, 2006.

WONG, P.C.Y.; KWON, Y.N.; CRIDDLE, C.S. Use of atomic force microscopy and fractal geometry to characterize the roughness of nano, micro, and ultrafiltration membranes, **Journal of Membrane Science**. v.340, p. 117-132, 2009.

WESOŁOWSKA, K.; KOTER, S.; BODZEK, M. Modelling of nanofiltration in softening water, **Desalination**.v.162, p.137-151, 2004.

YOSHIDA, W.; COHEN., Y. Topological AFM characterization of graft polymerized silica membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 215, p. 249-264, 2003.

YUSO, M.V.M.; CUBERES, M.P.B.; ROMERO, V.; NEVESC, L.; COELHO, CRESPO, J. G.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; BENAVENTE, J. Modification of a Nafion membrane by n-dodecyltrimethylammonium cation inclusion for potential application in DMFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, p. 4023-4029, 2014.

CAPÍTULO 5: AVALIAÇÃO DA PERMEAÇÃO DE MISTURAS DE ÓLEOS VEGETAIS E *n*-HEXANO ATRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA.

Este capítulo descreve o estudo da permeação de misturas de óleos vegetais e *n*-hexano utilizando membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa. Este estudo atende ao seguinte objetivo específico da presente tese (seção 1.2): avaliar o desempenho de membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa na dessolventização de misturas de óleos comestíveis (óleo de mamona e óleo de macaúba)/*n*-hexano. Neste estudo foi investigado o desempenho de membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa na permeação de misturas sintéticas de óleos vegetais (mamona e macaúba) e *n*-hexano. O desempenho foi avaliado em função do fluxo permeado e da retenção de óleo. Os melhores resultados para a retenção ($\approx 60\%$) e fluxo de permeado foram obtidos com misturas de óleo de rícino e *n*-hexano, utilizando a membrana de nanofiltração NP030. Para o óleo de macaúba a melhor relação entre fluxo de permeado e retenção também foi encontrado por membrana NP030.

A seguir, está apresentado o trabalho completo realizado neste capítulo, no formato de artigo, o qual será submetido à revista da área.

EVALUATION OF PERMEATION OF VEGETAL OILS AND *n*-HEXANE MIXTURES THROUGH POLYMERIC COMMERCIAL NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES

Abstract

Membrane separation is an alternative technology to replace the conventional steps in the processing of vegetal oils. In this work, the performance of polymeric commercial nanofiltration and reverse osmosis membranes in the permeation of a vegetal oil (castor and macauba) oil/hexane mixture was investigated as a function of the permeate flux and oil retention. Synthetic castor and macauba oil mixtures with *n*-hexane were used in concentrations of 1:10 (oil/*n*-hexane). Membranes showed typical flux behaviour, compatible with other studies concerning oil/solvent mixtures permeation. Best results for retention ($\approx 60\%$) and permeate flux were obtained with castor oil mixtures using nanofiltration membrane NP030. For macauba oil the best relation between permeate flux and retention was also found for NP030 membrane. When using castor oil higher swelling and plasticization influence on membrane performance was observed.

5.1 Introduction

Raw materials, such as macauba and castor oil, with high oil content, can be drawn by the combination of mechanical pressing with extraction by organic solvents. However, there is the inconvenience of solvent removal, usually *n*-hexane, for oil recovery and solvent recycling.

The solvent removal step is the most critical process, due to economic, environmental and safety implications. Currently, the solvent separation from oil/solvent mixtures occurs using a process of distillation and subsequent condensation for the solvent reuse. Nevertheless, this procedure involves high-energy costs and eventual loss of oil quality due to heating demand, which could be minimized with the use of membranes for partial desolventization of the mixture. Hence, many recent studies in the membrane technology application of fats and oils have focused on the recovery of solvents (COUTINHO et al., 2009; KOSEOGLU; ENGELGAU, 1990).

Membrane technology, as unit operation, is an alternative to traditional processes for solvent recovery and oil refining which are

widespread in the industry, including food industry. Membrane advantages are related to clean technologies, such as low energy consumption, security and reduction in water consumption (OCHOA et al., 2001). Nevertheless, progresses in this field are slow, mainly due to high availability of commercial membranes produced for aqueous systems. In non-aqueous systems, these membranes present low permeate flux, and sometimes low physico-chemical stability, promoting limitations to application of this technology in these systems and suggesting the need for more research in this area.

Thus, a conditioning step is considered essential in the permeation of organic solvents in polymeric membranes developed for aqueous solutions. Among its major effects, pretreatment can cause a clustering effect in hydrophilic and hydrophobic sites in the membrane superficial layer, removing preservatives and wetting of the surface and pores increasing the permeate flux without affecting expressively the retention (VAN DER BRUGGEN; GEENS; VANDECASTEELE, 2002, GARCÍA et al., 2006).

In the present study, commercial nanofiltration and reverse osmosis polymeric membranes were evaluated in the desolventization of mixtures of vegetal oils (castor oil and macauba oil) and *n*-hexane. The membrane performance was evaluated by the permeate flux measurement and oil retention.

5.2 Materials and methods

5.2.1. Oils and solvents

Raw macauba oil, obtained through kernel mechanical extraction, was purchased from Cocal Special Oils Ltd. (Abaeté, Minas Gerais, Brazil). Castor oil was purchased from Lafan, São Paulo, Brazil. Both oils were stored in 1 L amber glass flasks, in inert atmosphere (N_2) at approximately $-18\text{ }^\circ\text{C}$, to minimize degradation.

Solvents used for membrane pretreatment and permeate flux determinations were: ethanol and *n*-hexane (> 99 %, Vetec, São Paulo, Brazil).

5.2.2. Membranes

Four commercial membranes were studied, two nanofiltration (NF) and two reverse osmosis (RO). The main characteristics of each membrane, according to manufacturer description, are shown in Table 1.

Table 1: Characteristics of commercial membranes.

Membrane	NF270	NP030	BW30	ORAK
Manufacturer	Dow Filmtech	Microdyn Nadir	Dow Filmtech	Osmonics
Material	Poly(amide) ^d	Polyethersulfone	Poly(amide) ^d	Poly(amide)
MWCO ^e (Da)	200-300	400	-	-
P max (bar)	41	40	41	27
T max (°C)	45	95	45	50
pH range	2-11	0-14	2-11	4-11
Rejection (%)	> 97 ^a	80-97 ^b	99.5 ^c	99 ^c

^a Rejection in MgSO₄ (25 °C; 4.8 bar)

^b Rejection in Na₂SO₄ (20°C; 40 bar)

^c Rejection in NaCl (25 °C; 15.5 bar)

^d Polyamide Thin film composite

^e MMCO: molar mass cut-off

5.2.3 Membrane conditioning

Firstly, all membranes were immersed in distilled water for 24 h to eliminate possible manufacturing residues that can affect the permeation of solvent. For the assays with macauba oil, two pretreatments were used: ethanol (2 or 24 h) followed by *n*-hexane (2 h); while for assays with castor oil just one pretreatment was tested: ethanol (2 h) followed by *n*-hexane (2 h). The pretreatments were defined after preliminary tests with different solvent combinations.

5.2.4 Permeation of oil/*n*-hexane mixtures

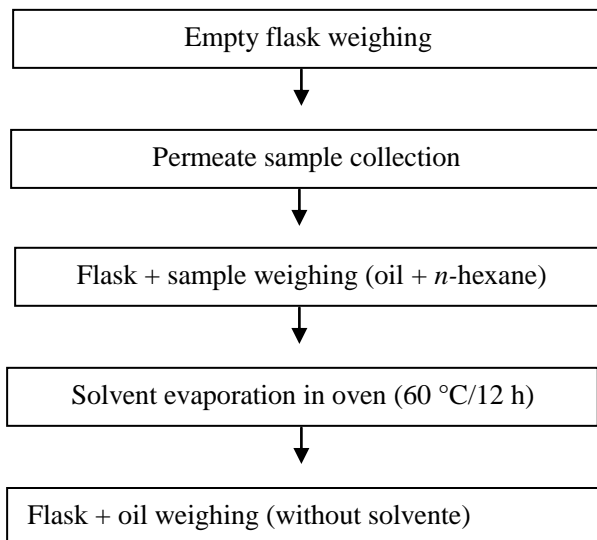
The assays were conducted in a dead-end filtration cell working in batch, 120 mL volumetric capacity, coupled with a manometer (1-40 bar) and a nitrogen cylinder for pressurization (99.99 %, White Martins, Brazil). The membrane was supported on a sintered porous stainless-steel disc. The effective membrane filtration area was $2.624 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Mixtures of oil and *n*-hexane at a concentration of 1:10 (m:m - castor oil or macauba oil: *n*-hexane) were used. This mixture was stirred for at least 30 min previously to the assays. To minimize the fouling phenomena the oil/hexane feed solution was stirred with a magnetic bar (400 rpm) placed over the membrane surface during the filtration. The temperature was maintained at 25 °C during all the experiments. Transmembrane pressures for the membranes were 15 bar for nanofiltration membranes and 20 bar for reverse osmosis membrane for the both oils used. During each experiment, samples of permeate flux were collected every 5 minutes during the first 60 minutes and two more

samples at 75 min and 90 min. Permeate fluxes were collected in amber flasks with stopper and cap, as described in Figure 1.

Figure 1: Permeate sample collection scheme to macauba or castor oil / *n*-hexane mixtures permeation assays.

Figure 1: Permeate sample collection scheme to macauba or castor oil / *n*-hexane mixtures permeation assays.



The permeate mass flux (J) ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) during the filtration was calculated using the Equation 1:

$$J = \frac{m_p}{t \cdot a_p} \quad (1)$$

where m_p (kg) is the mass of permeate collected in the time interval t (h) and a_p (m^2) is the membrane surface area of permeation.

After the final weighing, oil retention (%) was calculated for each membrane in each pretreatment, as described elsewhere (PAGLIERO et al., 2011; TSUI; CHERYAN, 2004), through the Equation 2:

$$R(\%) = 1 - \frac{C_P}{C_R} \quad (2)$$

5.3 Results and discussion

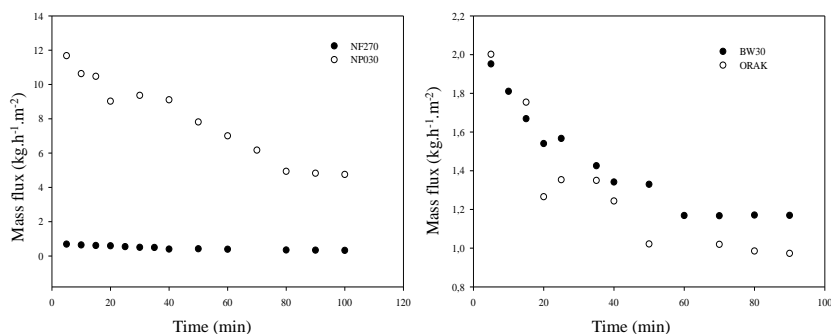
5.3.1 Castor oil / *n*-hexane mixtures permeation

Permeate fluxes versus time are presented in Figure 2 for each membrane pretreated ethanol (2 h) followed by *n*-hexane (2 h). A severe decline in flux values can be observed in NP030, ORAK and BW30 membranes, which later stabilises during the process. In accordance with the results obtained by Firman et al. (2013), it was also verified that the membrane is quickly fouled in the first 20 min. This behaviour implies that the membrane resistance changes during the initial permeation process, possibly due to concentration polarisation phenomenon and development of an oil gel-layer on the membrane surface and can be also in part attributed to permeation operational mode. As it was mentioned in Section 5.2.3 the stirred dead-end cell was operated in batch mode operation, so the oil concentration in the permeation cell increases with operation time, leading to a gradual increase in the feed concentration and decrease of permeate flux. Similar behaviours were reported by Araki (2010), Manjula, Nabetani and Subramanian (2011) and Pagliero et al. (2011) in polymeric ultrafiltration and nanofiltration membranes. On the other hand, the membrane NF270 presented almost constant flow during the process. This behaviour could be related to the hydrophilicity of this membrane, which is the highest between the studied membranes.

Also, it can be observed that the highest permeate flux was obtained in NP030, with overall flux around $8.5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, followed by ORAK ($1.5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$); BW30 ($1.3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) and NF270 ($0.5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Direct comparisons with literature data are difficult, as the membranes used are from different manufacturers, pore sizes and pore size distribution.

Although NP030 presents the highest average flux between tested membranes, it also presented the more drastic flux reduction during permeation (about 2.5 times). After 80 min of permeation it does not show flux stabilisation. This behaviour can be explicated due to its higher MMCO and its porous structures. The reduction in the permeate flux may be consequence of mass transfer limiting phenomena, as the concentration polarization effects or the occurrence of fouling (PAGLIERO et al., 2007).

Figure 2: Castor oil permeate flux for the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30 pretreated with ethanol (2 h) + *n*-hexane (2 h).



Higher fluxes were expected for the NF membranes, due to its higher MMCO, as showed by NP030. However, NF270 presented lower fluxes in castor oil / *n*-hexane mixture permeation than the reverse osmosis membranes. This behaviour can be related to the higher hydrophilic character of this membrane. This way, at the beginning of the mixture permeation, the polarity gradient between membrane and mixture can lead to a fast formation of fouling layer, and consequently, low fluxes. Furthermore, this behaviour can demonstrate that in non-aqueous systems, permeability is not only function of MMCO, yet also strongly dependent on hydrophilic/hydrophobic character of the membranes used and the solvent polarity. Thus, this characteristics can determine the permeate flux through the membrane (FIRMAN et al., 2013). Still, improvements in permeate fluxes can be obtained using higher temperatures, causing a decrease in viscosity, as reported by Pagliero et al. (2011) and Firman et al. (2013).

The performance of the membranes was also evaluated based on oil retention capacity. Values for castor oil retention for each membrane are summarised in Table 2.

Higher retention observed for ORAK is consistent with its MMCO. On the other hand, BW30 (RO) presented lower oil retentions than NP030 (NF). For NF270, lower fluxes and retentions were found. The best balance between permeate flux and oil retention was found for NP030, indicating reasonable performance and stable behaviour during the experiments. In the study performed by Darvishmanesh et al. (2011), which soaked NF membranes for 24 h in solvents before micelles

permeation, overall fluxes of $0.55 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and 38 % oil retention were obtained for SOLSEP NF030306, a hydrophobic membrane.

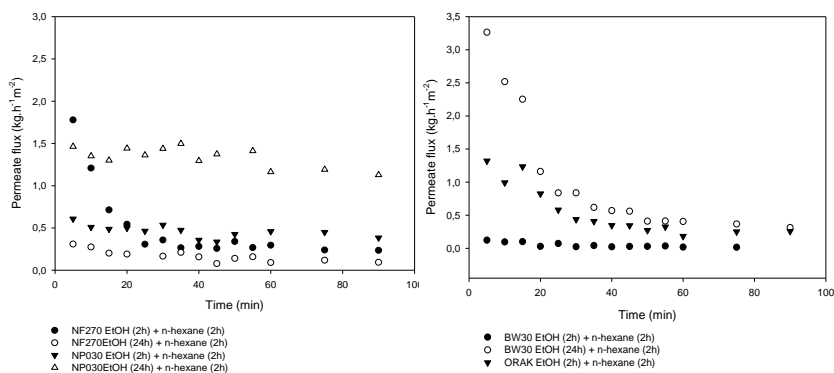
Table 2: Castor oil retention for each membrane.

Membrane	Retention (%)
NF270	46.5
NP030	55.9
BW30	49.2
ORAK	59.0

5.3.2 Permeation of macauba oil / *n*-hexane mixtures

Permeate fluxes as a function of time can be observed in Figure 3, for each membrane in both pretreatments (ethanol 2 h or 24 h followed by *n*-hexane 2 h). In the same way as for castor oil curves, macauba oil/*n*-hexane mixtures presented a flux reduction at the first 20 minutes followed by a deceleration on the decrease rate and a tendency to stabilisation, also reported elsewhere (MANJULA; NABETANI; SUBRAMANI, 2011). In most cases, the stabilisation can be observed after 60 minutes of permeation. The initial reduction can be related to the generation of a polarized layer at membrane surface. Pagliero et al. (2011) also report the phenomena of concentration polarisation and generation of the gel layer at membranes surface as the responsible for flux reduction at the beginning of sunflower oil and *n*-hexane mixtures filtration with polymeric membranes.

Figure 3: Macauba oil permeate flux for the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30 pretreated with ethanol (2 h) + *n*-hexane (2 h) and ethanol (24 h) + *n*-hexane (2 h).



Initial reductions on permeate fluxes were more expressive for NF270 (EtOH 2 h + *n*-hexane 2 h) and BW30 (EtOH 24 h + *n*-hexane 2 h), around 3.5 and 3 folds, respectively. This behaviour may be associated with the occurrence of fouling, probably caused by phospholipids (gums) that were not completely removed with the conventional degumming process (PAGLIERO et al., 2007).

Permeate fluxes did not present clear correlation with the pretreatment time in ethanol. For NP030 and BW30, the pretreatment of 24 h in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane promoted highest permeate flux. However, membranes NF270 and ORAK, when submitted to the pretreatment of 2 h in ethanol followed by 2 h in *n*-hexane, presented the highest fluxes.

Nanofiltration membranes, NF270 and NP030, presented fluxes around $1.5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ using different pretreatments: EtOH 2 h + *n*-hexane 2 h and EtOH 24 h + *n*-hexane 2 h, respectively. However, the membrane NP030 showed a decrease in permeate flux (around 3.5 fold), while the membrane NF270 showed a constant permeate flux during the process.

For the reverse osmosis membrane BW30, after 20 minutes the permeate flux (around $1.0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) is almost the same for both pretreatments, 2 h and 24 h in ethanol. ORAK presented the lowest permeate fluxes, and no permeation was observed when pretreated in 24 h ethanol followed by 2 h *n*-hexane.

The studied membranes were also evaluated based on oil retention. Retention measurements of macauba oil in *n*-hexane are summarised in Table 3.

Table 3: Macauba oil overall retention for each membrane.

Membrane	Pretreatment	Overall retention (%)
NF270	EtOH 2 h + <i>n</i> -hexane 2 h	-26.2
	EtOH 24 h + <i>n</i> -hexane 2 h	-29.1
NP030	EtOH 2 h + <i>n</i> -hexane 2 h	-9.5
	EtOH 24 h + <i>n</i> -hexane 2 h	23.4
BW30	EtOH 2 h + <i>n</i> -hexane 2 h	14.5
	EtOH 24 h + <i>n</i> -hexane 2 h	-22.3
ORAK	EtOH 2 h + <i>n</i> -hexane 2 h	-40.1
	EtOH 24 h + <i>n</i> -hexane 2 h	np ^a

^ano permeation

In general, for all membranes and pretreatments lower retention of macauba oil was observed. Membranes NP030 and BW30 presented the highest retention, around 25 % and 15 %, respectively. Furthermore, in many cases, the macauba oil retention obtained was negative. This means that, in these membranes, the selectivity barrier is against *n*-hexane permeation, instead to the oil. Similar results were reported by Tres et al. (2009), on the permeation of mixtures of soy oil and *n*-hexane in UF commercial polymeric membranes. According to these authors, negative retentions can also be promoted by membrane plasticisation. Due to the increase in oil concentration on the filtration cell and the system pressure, the concentration of oil on the membrane surface also increases possibly intensifying the plasticisation and swelling effects. When these phenomena take place, it is hard to predict the mass transport through the membrane, since its comprising material also seems to exert great influence on permeation.

5.4 Conclusions

Studied membranes showed flux behaviour and intensity compatible with other reported data on literature. Permeate fluxes showed no correlation with membranes MMCO for any of the tested oils, since higher fluxes were found to NP030, ORAK and BW30. This

endorses the need of specific studies for each membrane in non-aqueous systems, due to the wide range of factors affecting the permeation of organic solvents through polymeric membranes. Regarding the castor oil, retentions up to 60 % were observed, whilst for macauba oil, retentions were lower and in many cases, negatives, probably due to the occurrence of swelling and plasticisation. NP030 presented the best equilibrium between the permeate flux and retention for both tested oils, indicating potential for industrial use on the partial desolventization of vegetal oils.

5.5 References

- ARAKI, M.S.; COUTINHO, C.M.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. Solvent permeability in commercial ultrafiltration polymeric membranes and evaluation of the structural and chemical stability towards hexane. **Separation and Purification Technology**, v. 71, p. 13 - 21, 2010.
- COUTINHO, C.M.; CHIU, M.C.; BASSO, R.C.; RIBEIRO, A.P.B.; GONÇALVES, L.A.G.; VIOTTO, L.A. State of art of the application of membrane technology to vegetal oils: A review. **Food Research International**, v.42, p.536-550, 2009.
- DARVISHMANESH, S.; ROBBERECHT, T.; DEGRÈVE, J.; VAN DER BRUGGEN, B. Performance of nanofiltration membranes for solvent purification in the oil industry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**.v.88, p.1255–1261, 2011.
- FIRMAN, L.R.; OCHOA, N.A.; MARCHESE, J.; PAGLIERO, C.L. Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v.431, p.187-196, 2013.
- GARCÍA, A.; ÁLVAREZ, S.; RIERA, F.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfone membranes: Effect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections. **Journal of Food Engineering**, 74: 516–522, 2006.
- KOSEOGLU, S.S.; ENGELGAU, D.E. Membrane applications and research in the edible oil industry. **Journal of American Oil Chemists' Society**.67, 239-249, 1990.

MANJULA, S.; NABETANI, H.; SUBRAMANIAN, R. Flux behavior in a hydrophobic dense membrane with undiluted and hexane-diluted vegetal oils, **Journal of Membrane Science**, 2011.

OCHOA, N.; PAGLIERO, C.; MARCHESE, J.; MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetal oils. Degumming by polymeric membranes. **Separation and Purification Technology**, 23, 417-422, 2001.

PAGLIERO, C.; MATTEA, M.; OCHOA, N.; MARCHESE, J. Fouling of polymeric membranes during degumming of crude sunflower and soybean oil. **Journal of Food Engineering**. v. 78, p. 194-197, 2007.

PAGLIERO, C.; OCHOA, N. A.; MARTINO, P.; MARCHESE, J. Separation of Sunflower Oil from Hexane by Use of Composite Polymeric Membranes. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.88, p.1813-1819, 2011.

TRES, M.V.; MOHR, S.; CORAZZA, M.L.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, J.V. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 333, p.141-146, 2009.

TSUI, E.; CHERYAN, M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, **Journal of Membrane Science**, 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. **Chemical Engineering Science**. v.57, p. 2511- 2518, 2002.

CAPÍTULO VI: EFEITO DO CO₂ SUB E SUPERCRÍTICO EM MEMBRANAS POLIMÉRICAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA.

Este capítulo refere-se ao estudo do efeito do CO₂ denso em membranas de nanofiltração e osmose inversa. As análises de caracterização deste capítulo foram realizadas durante o estágio de doutorado (PDEE/CAPES n° 12948-12-8) realizado na Universidad de Valladolid (Valladolid/España). Este estudo atende aos seguintes objetivos específicos da presente tese, de acordo com a seção 1.2: determinar o efeito da exposição de membranas de nanofiltração e osmose inversa ao CO₂ denso por 8 h usando diferentes técnicas de caracterização (fluxo de permeado, ângulo de contato e energia livre de superfície, MEV, AFM e TGA). Este estudo permitiu verificar que tipo de alterações as membranas poliméricas podem sofrer ao serem submetidas ao CO₂ denso. Neste sentido foi possível verificar que o CO₂ interage com o material da membrana, enfraquecendo a estrutura da matriz polimérica e induzindo a uma reorganização desta. Os maiores fluxos permeados foram encontrados para condições supercríticas, provavelmente devido a maior hidrofobicidade decorrente de interações de grupos polares do CO₂. Além disso, foram encontrados aumentos na rugosidade e nos ângulos de contato para todas as membranas estudadas após a exposição ao CO₂. A energia livre de superfície sofreu um decréscimo, bem como a componente polar, indicando que a exposição de membranas poliméricas hidrofílicas a sistemas com CO₂ denso causa alterações de polaridade da camada ativa. A análise termogravimétrica indicou que não houve alteração das características térmicas das membranas em estudo após a permeação de CO₂. As condições supercríticas demonstraram maior influência nas alterações estruturais e morfológicas das membranas e as análises de caracterização permitiram a observação de alterações importantes na superfície destas, muitas delas favorecendo a permeação de compostos apolares. As alterações ocorridas não indicaram sinais intensos de degradação da membrana, sugerindo potencial de utilização da tecnologia de membranas em sistemas com CO₂ denso. A seguir, está apresentado o trabalho completo realizado neste capítulo, no formato de artigo, o qual foi submetido à revista *Journal of Membrane Science*.

EFFECT OF SUPERCRITICAL AND SUBCRITICAL CO₂ ON COMMERCIAL POLYMERIC REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION MEMBRANES

Abstract

Coupling supercritical CO₂ extraction with membrane separation can lead to energy savings. However, exposure of polymeric membranes to dense CO₂ may cause physicochemical and/or morphological changes in the membranes, which can affect process performance. Thus, the aim of the present work was to study the performance of four commercial membranes upon CO₂ subcritical and supercritical static processes and characterized by different methods. The membranes were tested up to 8 h in static process, using two different conditions (180 bar/40 °C – supercritical and 80 bar/ 20 °C – subcritical). The possible changes in membrane characteristics were investigated by atomic force microscopy (AFM), contact angle and surface free energy, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electronic microscopy (SEM). Changes in membrane roughness and in contact angles were observed for all membranes after CO₂ sub and supercritical. Moreover, the surface free energy and the polar component showed a decrease after CO₂ exposure, suggesting an increase in surface hydrophobicity of membranes associated mainly with CO₂ and polymer interaction. TGA results did not change after CO₂ exposure. Supercritical condition revealed to cause important changes in the membranes due to the higher solubility of CO₂ in polymeric matrix at this condition.

6.1 Introduction

Membrane technology has been recognised as a useful tool in many industrial applications such as water purification, gas and vapour separation, and fuel cells (KIM; LEE, 2013). This technology is known due to the simple scale up, low energy demand compared with energy intensive conventional processes and can be carried out under moderate pressure and temperature conditions (BAKER, 2009).

More recently, membrane technology offered a suitable option for continuous regeneration of supercritical fluids. One of the main issues in high-pressure applications is the recovery of the supercritical fluid, which represents the major part of the operational costs (SHANNON et al., 2008). Furthermore, the use of dense CO₂ has become a great alternative to replace organic solvents in the extraction of

solute molecules, due to CO₂ tuneable dissolving power (SARMENTO et al, 2008, AKIN; TEMELLI, 2012^a).

Coupling membrane separation with CO₂ supercritical extraction is a relatively new technology, an attempt to separate the extracted components from CO₂, with benefits in terms of low energy consumption and compact process design compared with other technologies. Moreover, the use of a membrane can lead to a reduction in pressure losses and recompression costs (KIM; LEE, 2013).

Detailed studies about the use of commercial polymeric membranes in supercritical CO₂ systems are still limited, although there are some instances of applications of this approach using commercial thin film membranes with supercritical CO₂ (CARLSON; BOLZAN; MACHADO, 2005, PATIL et al., 2006, AKIN; TEMELLI, 2012^a). Studies report that different membranes made of polyvinyl alcohol (PVA) and a polyamide copolymer (IPC) were available with a good CO₂ permeability and offers possibilities for efficient regeneration of carbon dioxide while maintaining supercritical conditions (PATIL et al., 2006). Sarmiento et al. (2008) verified that the polymeric membranes used (DL, HL - Osmonics and NF - Dowfilmtec) showed a good mechanical resistance and good permeability values for pure supercritical CO₂ and for its mixture with cocoa extract. The polyphenol retention index for these membranes were all greater than 90% when submitted to a pressure differential of 10 bar. Also, for the long-chain polyphenols, the retention was maxima. Nevertheless, thin film polyamide membranes were not considered stable under supercritical conditions by Akin and Temelli, (2012^b), especially upon the application of depressurization, due the stability of the membranes. The membrane structure was affected due to compaction, resulting in a lower CO₂ flux and higher oleic acid retention at higher transmembrane pressures.

The main motivation behind the research on membrane properties and stability has been the strong interaction of CO₂ with polymer materials at high pressures and better understanding on how such interactions would improve membrane performance. These interactions can lead to phenomena as the swelling of the polymeric matrix, plasticisation or the dissolution of membrane material and subsequent loss of morphological structure, causing changes in separation properties and /or mechanical resistance under pressure (PATIL et al., 2006; ZHOU et al., 2014^a). Therefore studies in this field can promote benefits to different industries and stimulate the development of new membranes for use with supercritical CO₂.

In this context, the aim of this study was to investigate the effect of supercritical and subcritical CO₂ on morphological and physicochemical changes in four commercial membranes (NF270, NP030 – nanofiltration; ORAK and BW30 – reverse osmosis) under two static subcritical and supercritical CO₂ conditions. For assessing the membrane performance, the CO₂ flux was determined.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Material specifications

Four commercial membranes were studied, 2 nanofiltration (NF) and 2 reverse osmosis (RO). The main characteristics of each membrane, according to manufacturer's description, are shown in Table 1. The solvent consisted of commercial CO₂ (99.95% - White Martins, Brazil).

Table 1: Tested membranes characteristics.

Membrane	NF270	NP030	BW30	ORAK
Manufacturer	Dow Filmtech	Microdyn Nadir	Dow Filmtech	Osmonics
Material	Poly(amide) ^d	Polyethersulfone	Poly(amide) ^d	Poly(amide)
MWCO ^e (Da)	200-300	400	-	-
P max (bar)	41	40	41	27
T max (°C)	45	95	45	50
pH range	2-11	0-14	2-11	4-11
Rejection (%)	> 97 ^a	80-97 ^b	99.5 ^c	99 ^c

^a Rejection in MgSO₄ (25 °C; 4,8 bar)

^b Rejection in Na₂SO₄ (20°C; 40 bar)

^c Rejection in NaCl (25 °C; 15.5 bar)

^d TFC: *Thin film composite*

^e MMCO: molar mass cut-off

6.2.2 Membrane CO₂ subcritical and supercritical static processing

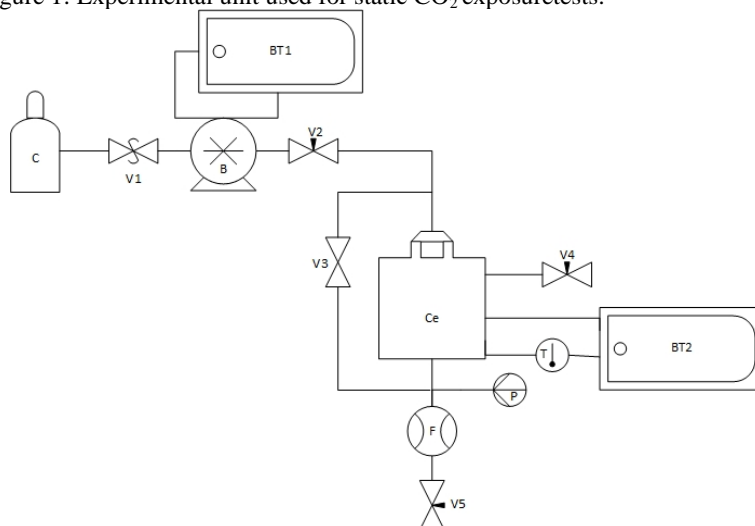
Assays to determine the effect of the contact of polymeric membranes with pure CO₂ were performed in static mode, i.e., the operating system was filled with CO₂ and let stand for 8 hours at different pressure and temperature conditions, according to Table 2.

Table 2: Process parameters used in the assays of membrane exposure to dense CO₂.

Pressure (bar)	Temperature (°C)	
180	40	Supercritical
80	20	Subcritical

The schematic diagram of the static supercritical system is presented in Figure 1. The system was pressurised using a syringe pump (Model D260, Teledyne ISCO Inc., Lincoln, NE). A dead-end type stainless steel membrane module (Ce) was used to accommodate flat sheet membranes. The effective membrane filtration area was $2.624 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. CO₂ flux was controlled by the pump controller to maintain the pressure system constant. The latter was monitored by a pressure gauge (P) (Novus, Model HUBA-511, Switzerland). The module bottom had two micrometric valves (V₄ and V₅) (Hoke, model 1315G4Y, USA) used to depressurise the system at the end of process. A flow meter (F) (Quantim, model QMBM4L1A3A1B3A1KB1B1A1CA, USA) was used to monitor the CO₂ flow.

Figure 1: Experimental unit used for static CO₂ exposure tests.



(C) gas cylinder; (B) syringe pump; BT₁ and BT₂ temperature-controlled bath; (V₁-V₅) valves; (P) Pressure gauge; (Ce) stainless steel membrane module; (F) flow meter; (T) temperature sensors.

Initially the internal pump chamber was filled with solvent (CO₂). The valve V₂ was slowly opened (1 bar·s⁻¹) until the system reached the working pressure. Valve V₃ remained opened during system pressurization to promote equal pressure on both sides of the membrane; therefore, avoiding mechanical damages to it, closing V₃ after the work pressure is stable. Cell (Ce₁) temperature was adjusted by a thermostatic bath (BT₂) connected to the cell's jacket and controlled by a temperature sensor (thermopar). Then, the CO₂ permeate flux was measured closing the valve V₃ to build up the transmembrane pressure by adjusting the micrometric valve (V₅). The pressure differential between the upstream and downstream was monitored by a pressure gauge (P) and it was used ΔP=10 bar. The permeate flux was monitored for 45 min. Thereafter the valve V₅ was closed and the system remained for 8 h in contact with CO₂ in static mode. At the end of the 8 h contact period, the permeate flux was measured again, using the same conditions stated of the beginning of the assay. Then, the valve V₂ was closed to isolate the system whilst the valve V₅ was slowly opened to depressurize the system (1 bar·s⁻¹).

6.2.3 Membrane Characterisation

6.2.3.1 Atomic force microscopy – AFM

Images of the membranes were obtained by atomic force microscopy (AFM) using a Nanoscope IIIA Multimode (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA). The Tapping Mode technique was used according Carvalho et al. (2011) methodology. In this measurement mode, the cantilever where the tip is located oscillates with its natural frequency and the sample topography is obtained from the subsequent changes in the oscillation amplitude. Quantitative roughness analysis was performed using Nanoscope Software, also according to the same authors. The surface roughness was studied by image statistical analysis with areas between (1 × 1) μm² and (5 × 5) μm² for different explored areas, using the Equation 1:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2} \quad (1)$$

where R_q is the root-mean-square roughness, Z_m is the mean value of the tip-to-surface distance, Z_i over a reference baseline (Z).

6.2.3.2 Contact Angle and Surface Free Energy

The contact angle measurements were carried out by a goniometer (FTA 200, Virginia, USA) both for new and treated membranes. The contact angle was measured from digital pictures by using an “ad hoc” software of analysis. A drop of three different standard liquids, deionised water, formamide and diiodomethane, with 5 μL , 4 μL and 0.8 μL , respectively, was added by a motor-driven syringe at room temperature. The average value of the angles from both sides of each drop is counted as one measurement. Four measurements were carried out for each sample. The presented data correspond to the final average value.

For more direct quantitative information on the surfaces of the new and treated membranes, surface energies and surface energy components were calculated from contact angles. The Good–van Oss theory (VAN OSS; GOOD; CHAUDHURY, 1988) was used to calculate the acid-base components of solid surface free energies (CLINT; WICKS, 2001). In this approach, the work of adhesion of a liquid phase (W) onto a solid substrate can be expressed according to Equation 2:

$$W = \gamma_{li}^{tot} (1 + \cos \theta_i) = 2(\sqrt{\gamma_{li}^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_{li}^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_{li}^- \gamma_s^+}) \quad (2)$$

where $\gamma_{li}^d, \gamma_{li}^-, \gamma_{li}^+, \gamma_s^d, \gamma_s^-, \gamma_s^+$, are dispersive, basic and acidic components of the surface free energy of the liquid and the solid, respectively. The total liquid surface free energy was $\gamma_{li}^{tot} = \gamma_{li}^d + 2\sqrt{\gamma_{li}^+ \gamma_{li}^-}$. The equations described by Equation 2 can be solved to evaluate the three variables corresponding to the three components of the free energy surface for the solid.

It is actually difficult to measure the contact angle accurately, since the process of wetting when the liquid spreads on a surface is affected by some factors as the viscosity of the fluid, the roughness and heterogeneity of the surface, the temperature of both the fluid and the substrate, the volume of the drop deposited and the specific interactions of the fluid and the surface (Palencia et al., 2009). Therefore, it is only possible to measure an apparent contact angle, which is not actually that to be used in Equation 3. On a rough surface, the apparent contact angle is related to the ideal contact angle by the Wenzel’s equation (BOUSSU et al., 2005; PALENCIA et al., 2009).

$$\cos \theta_{app} = \phi_r \cos \theta \quad (3)$$

where θ_{app} is the apparent contact angle, θ is the actual Young's contact angle and ϕ_r is the ratio between the actual area, A_r , and the projected area, A_g , according to Equation 4:

$$\phi_r = \frac{A_r}{A_g} \quad (4)$$

6.2.3.3 Environmental scanning electron microscopy (ESEM)

Membrane samples were dried in desiccators for 24 h before the ESEM analysis to remove any residual solvent. The samples were analysed in a FEI Quanta 200 FEG (FEI Company, Model Quanta 200 FEG, USA). Cross-section samples were obtained from the fracture in liquid nitrogen.

6.2.3.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed in a thermal analysis instrument (Q500, New Castle, USA). Disc samples cut from films with weights between 5 and 15 mg were tested. When running dynamic scans, High Resolution (HiRes) mode was used, where the heating rate is automatically adjusted in response to changes in the rate of weight loss, which results in improved resolution (HAINES, 1995), with an initial heating rate of 10 °C/min under a nitrogen flux.

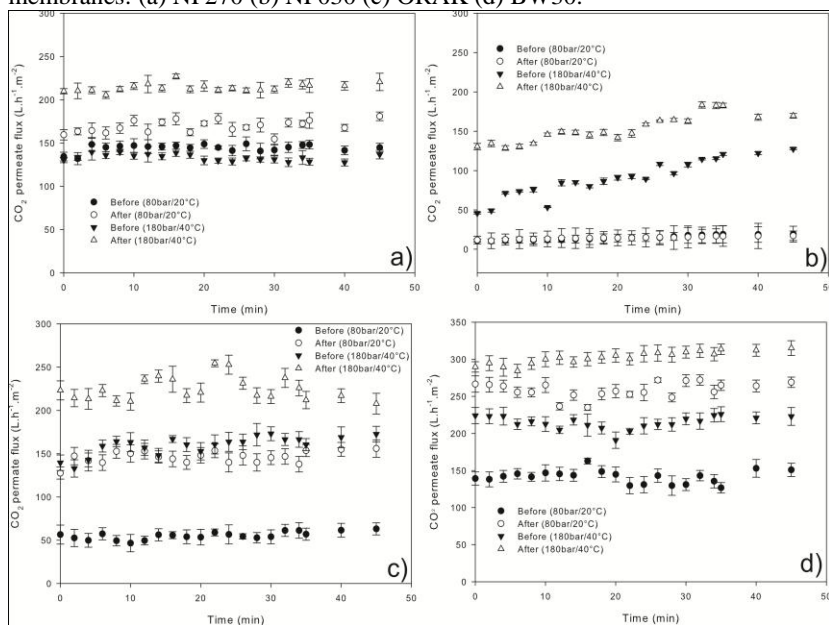
6.3 Results and Discussion

6.3.1 Pure CO₂ permeate flux

Figure 2 presents the curves for pure CO₂ permeation with time. In general, independently on the membrane or its comprising material, permeate flux was generally higher under supercritical condition. Higher fluxes obtained after CO₂ exposure suggests that the polymeric matrix is changing, which is probably due to swelling and/or plasticisation of the polymer by the CO₂. When CO₂ is subjected to higher pressures and temperatures, its capacity of interacting with the polymer gets stronger,

which may lead to more severe changes in membranes structures, resulting in more pronounced swelling or plasticisation of the polymer, as a result for the higher mobility of the polymeric chain (ZHOU et al., 2014^a, ZHOU et al., 2014^b). Since the membranes were comprised of polyamide (NF270, ORAK and BW30) they present a high number of hydroxyl groups in its structure. Thus, hydrogen bonding can result in a relatively higher mobility on the polymeric chain, especially in harsher conditions of pressure and temperature (AKIN; TEMELLI, 2012b), increasing the permeate flux, as observed in these assays. In less severe conditions (subcritical), it is necessary further relaxation of the polymeric matrix, thus longer time to observe expressive increases in flux, justifying the lower fluxes for this condition.

Figure 2: Pure CO₂ permeate flux before and after CO₂ exposure for the membranes: (a) NF270 (b) NP030 (c) ORAK (d) BW30.



For NP030, permeate fluxes were lower than the others membranes in both tested conditions. For this membrane, in subcritical condition, there were practically no differences before and after CO₂ exposure, whereas in supercritical condition, a tendency to flux increasing during permeation time can be observed. This increase in the permeate flux can be related to the solubilisation of dense CO₂ in the

polymeric matrix, causing swelling (SAUCEAU et al., 2011), which does not occur in subcritical conditions. Also, according to Kim and Lee (2013), some polymers, like polyethersulfone, hold a small free volume in the polymeric chain, and thus, presents lower permeate fluxes to gases, which corroborates with the results found in the present work.

Averages permeate fluxes for each membrane is shown in Table 3. It can be verified that, after the membrane exposure to CO₂ for 8 h, an increase in permeate flux, around 1.6-fold, occurred for all membranes in comparison with the initial flux, for both conditions, with exception the membrane NP030 in subcritical condition.

Table 3: Average permeate fluxes for each membrane in all tested conditions (sub and supercritical), before and after CO₂ exposure.

		Permeate flux^a(L·h⁻¹·m⁻²)			
		NF270	NP030	ORAK	BW30
Before	Subcritical	126 ± 5	14 ± 3	71 ± 4	162 ± 9
	Supercritical	130 ± 3	90 ± 13	151 ± 13	216 ± 10
After	Subcritical	160 ± 9	14 ± 2	130 ± 7	247 ± 12
	Supercritical	210 ± 9	153 ± 12	244 ± 15	303 ± 8

^a Average permeate flux obtained during 45 min of permeation

As mentioned earlier, the use of high pressure also eases the diffusion and solubility of CO₂ through the polymeric matrix, causing expansion and swelling of the polymeric material. Consequently, it promotes the plasticisation of the membrane and changes in physical and mechanical properties, leading to the occurrence of higher fluxes at the end of the 8 h period. Another reason for the relatively higher flux could be the higher surface hydrophobicity arising from dense CO₂ polar group interactions. Higher hydrophobicity on the top surface could lead to higher dissolution rates of CO₂, resulting in higher flux when compared with its new form. This fact is consistent with the increase in contact angles observed after the CO₂ exposure, which will be commented in section 6.3.3.2.

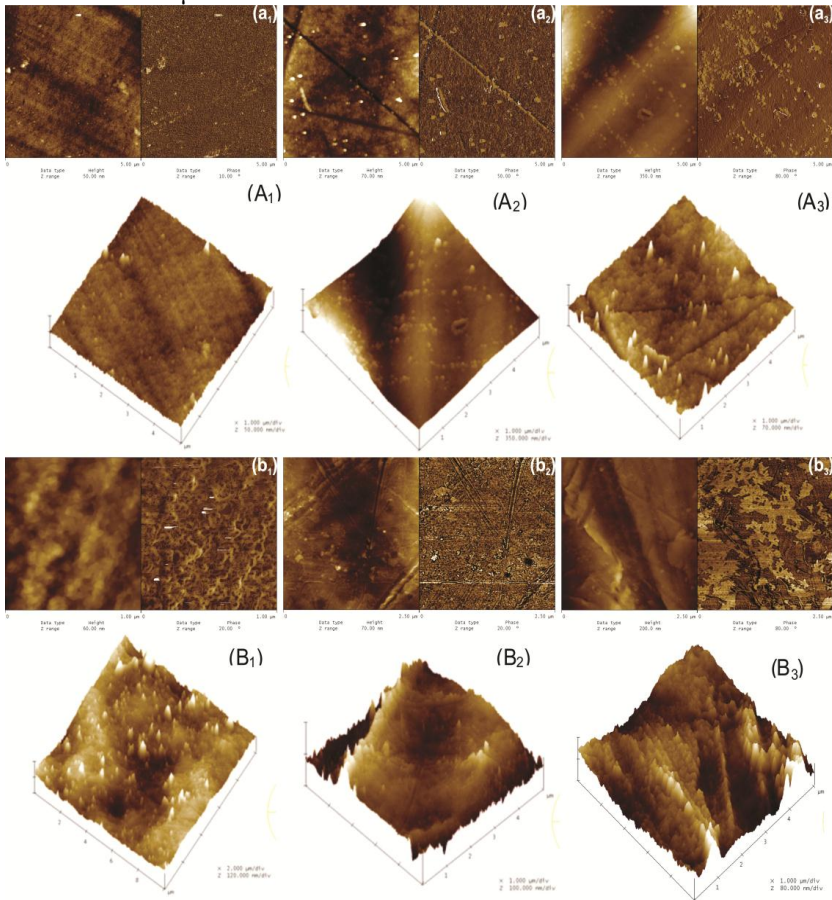
6.3.2 Membrane Characterisation

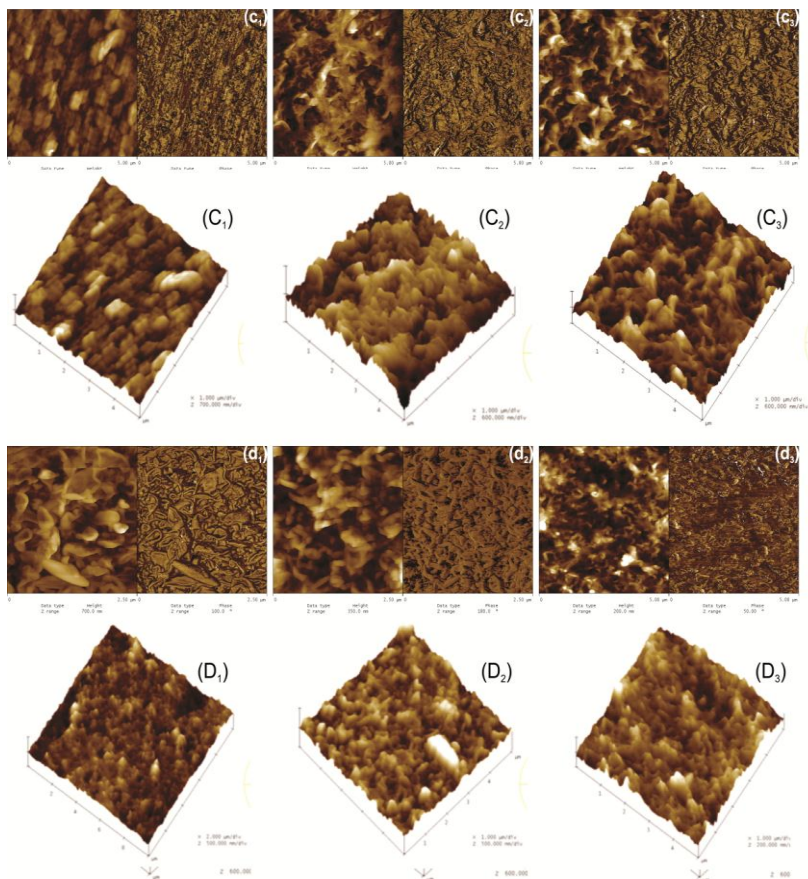
6.3.2.1 Atomic force microscopy – AFM

Atomic Force Microscopy (AFM) was performed to analyse the surface topology of the commercial membranes before and after CO₂ exposure. The micrographs are presented in Figure 3. The valleys are characterised by the darkest coloration and, depending on the type of membrane, they can be considered as the pores, or internodular domains for dense membranes. The brightest spots represent the elevations. It can be verified that before the CO₂ exposure, the studied membranes presented a heterogeneous topology, with some organisation patterns for each membrane in a nanometric level. These distinct profiles are a direct result of membrane composition and polymeric arrangement. For example, membranes NF270 and NP030 exhibit a surface with an active layer, more regular and smooth, whilst ORAK and BW30 surfaces are more irregular and rough. These results also corroborate with roughness measurements presented in Table 4.

In general, the possible reason for such differences is that the reverse osmosis membranes used in this work are comprised of polyamide thin film, obtained by different kinds of reactions and configurations of the aromatic ring substituents (ortho-, meta-, or para-) of monomers (KWAK et al., 1999). This way, the highest roughness occurs for these membranes due to the higher distance between meta-oriented amines monomers (m-PDA), which results in a lack of hydrogen bonds and in the formation of irregular polymers when compared, for instance, with NF270, comprised by piperazine based polyamide (TANG et al., 2006). These results are consistent with studies performed by Tang et al. (2006) and Akin and Temelli (2011).

Figure 3: AFM images of: NF270 (a_1, A_1) new; (a_2, A_2) subcritical; (a_3, A_3) Supercritical; NP030 (b_1, B_1) new; (b_2, B_2) subcritical; (b_3, B_3) Supercritical; ORAK (c_1, C_1) new; (c_2, C_2) subcritical; (b_3, B_3) Supercritical; BW30 (d_1, D_1) new; (d_2, D_2) subcritical; (d_3, D_3) Supercritical. a, b, c and d are the AFM images for surfaces with areas of $5 \mu\text{m}^2$ and A, B, C and D are the 3D AFM images for surface area of $5 \mu\text{m}^2$.





Still according to Figure 3 and Table 4, it is possible to verify that the influence of CO_2 on all membranes' surfaces is evident, and more expressive in membranes subjected to supercritical conditions. As commented earlier in this paper, in pressure and temperature conditions above the critical point (74 bar and 31 °C), the solubility of the CO_2 increases, thus, the amount of CO_2 dissolved in the polymer is higher, which can lead to the swelling of the polymeric matrix and consequently to the increase of free volume of the polymer chains. Patil et al. (2006) reported that the swelling of the polymeric chain could occur due to interactions between CO_2 and polar groups from the polymeric material of the membrane.

Koros (1985) indicated that the carbonyl groups had the strongest effect on plasticisation of the polymer network. CO₂ also has the potential to induce hydrogen-bonding interactions. Reverchon and Cardea (2007) reported that due to greater segmental mobility of the polymer, caused by the swelling or plasticisation, results in membrane's structural changes. According to Ronova et al. (2012), the swelling of the polymeric matrix leads to a reduction in glass transition temperature and a reduction in the energy barrier on the polymer, i.e., the polymer with more free volume needs less energy for segmental mobility, causing rearrangements in the matrix and increase in roughness. Assays for determining the T_g from the studied membranes were performed. However, results found were not satisfactory. This way it cannot be stated that the structural changes occurred only due to the swelling of the polymer. Also, according to Ronova et al. (2012), structural changes due to swelling and plasticisation of the polymer can lead to leaching of polymeric material from the active layer due to detachment or degradation, which may lead to increase in roughness.

Table 4: Membrane roughness calculated from different surface areas and roughness factor for each studied condition.

Membranes		Rq (nm)		Φ_r
		(5×5) μm	(1×1) μm	
NF270	New	4.5	2.5	1.040
	80 bar/20 °C	8.7	4.5	1.047
	180 bar/40 °C	45.0	7.7	1.048
NP030	New	15.5	3.1	1.021
	80 bar/20 °C	17.7	4.7	1.022
	180 bar/40 °C	63.7	5.2	1.051
ORAK	New	73.1	37.0	1.053
	80 bar/20 °C	92.6	48.5	1.398
	180 bar/40 °C	103.5	56.0	1.318
BW30	New	45.3	21.0	1.382
	80 bar/20 °C	51.7	29.8	1.752
	180 bar/40 °C	62.3	38.5	1.925

In Table 4, it is also observed that the scanned area plays a significant role: the larger the scanned area, the higher the roughness. The phenomenon of increasing roughness with increasing scan area can be related to the dependency of the roughness on the spatial wavelength of the scanned area or the frequency. For a small surface area, only the

roughness of the higher frequencies is measured. When a larger surface area is scanned, the roughness caused by additional lower frequencies also has to be taken into account. This results in a higher roughness value when a larger surface area is scanned. Another explanation for this behaviour may be related to the scan size change. It is possible to get a different surface topography, resulting in a different roughness.

It is known that the roughness of the active layer affects the contact angle or wettability of the membrane, since there is a direct correlation between the surface roughness and the contact angle, as shown in Equation 3. This means that membranes with lower roughness will present lower contact angles (more hydrophilic) and rougher membranes, usually hold higher contact angles (more hydrophobic) (RAHIMPOUR et al., 2010). Therefore, in next section, the changes in the contact angles after the exposure to sub and supercritical CO₂ will be discussed, highlighting the morphological modification in the active layer surface, not only in terms of this, but also regarding to membrane hydrophobicity.

6.3.2.2 Contact Angle

The contact angle measurements provide information on the hydrophobicity and hydrophilicity of membranes surface. The Young's and apparent contact angles, for each membrane and condition are given in Table 5. As mentioned before, these results can be improved by taking into account the roughness of the membrane surface that was measured by AFM. The roughness was obtained from scanned areas of 1.0 μm^2 because at this scale there is still resolution enough but macroscopic features, not attributable to the membrane, are not considered (RÁMON et al., 2008). The roughness and corresponding roughness factor (Φ_r) are shown in Table 5. These Φ_r factors were averaged from the values obtained from AFM images with nominal projected topographic area of 1.0 μm^2 .

The surface chemistry and structure represent directly affect the contact angle, whereas the changes in the active layer result in a variable contribution to the contact angle, i.e. the lower the roughness, the closer the apparent contact angle is to Young's contact angle. The increase in surface area due to roughness can influence the measurement and interpretation of contact angles due to the irregular interface formed (SUBRAMANI; HUANG; HOEK, 2009). In the present study, the Young contact angles increased after the roughness factor consideration. This occurs since the roughness factor, Φ_r , was always greater than 1.

The Wenzel's model predicts that the apparent contact angle when a liquid wets a surface ($\theta < 90^\circ$) will decrease if the surface becomes rough ($\theta_{\text{app}} < \theta_{\text{Young}}$). So, the Young angle showed an increase for all the membranes studied, especially for the reverse osmosis membranes and after contact with dense CO_2 .

Table 5: Young's and apparent contact angles for new membranes and for membranes submitted to dense CO₂.

	Apparent angle (θ_{app})			Young angle (θ_{Young})			
	New	80bar/ 20°C	180bar/ 40°C	New	80bar/ 20°C	180bar/ 40°C	
NF270	W	12.4 ± 0.9	33.2 ± 0.8	56.8 ± 1.2	20.1 ± 0.9	37.0 ± 0.8	58.5 ± 1.2
	F	13.1 ± 0.9	22.7 ± 0.7	26.1 ± 1.4	20.5 ± 0.9	28.2 ± 0.7	31.0 ± 1.4
	D	37.0 ± 1.8	33.9 ± 1.3	26.7 ± 1.2	39.8 ± 1.8	37.6 ± 1.3	31.5 ± 1.2
NP030	W	52.8 ± 1.3	69.1 ± 1.3	85.4 ± 2.4	53.7 ± 1.3	69.6 ± 1.3	85.6 ± 2.4
	F	53.6 ± 1.5	42.1 ± 1.4	59.1 ± 0.7	53.6 ± 1.5	43.5 ± 1.4	60.7 ± 0.7
	D	38.0 ± 3.1	18.2 ± 2.4	24.0 ± 1.9	54.5 ± 3.1	21.6 ± 2.4	29.6 ± 1.9
ORAK	W	48.0 ± 0.6	49.2 ± 0.8	53.2 ± 1.9	50.5 ± 0.6	62.1 ± 0.8	63.0 ± 1.9
	F	21.9 ± 0.3	29.5 ± 1.6	37.2 ± 1.2	28.2 ± 0.3	51.5 ± 1.6	52.8 ± 1.2
	D	23.1 ± 1.3	24.5 ± 3.1	34.3 ± 1.8	29.1 ± 0.3	49.4 ± 3.1	51.2 ± 1.8
BW30	W	34.9 ± 3.3	39.4 ± 1.9	67.6 ± 2.6	53.6 ± 3.3	63.8 ± 1.9	78.6 ± 2.6
	F	21.9 ± 3.4	38.9 ± 1.3	45.6 ± 1.3	47.8 ± 3.4	63.6 ± 1.3	68.7 ± 1.3
	D	18.9 ± 2.4	33.9 ± 2.3	39.4 ± 3.5	46.8 ± 2.4	61.7 ± 2.3	66.3 ± 3.4

W = water; F = formamide; D = diiodomethane

In general, higher contact angles with water indicate that the surface is more hydrophobic. Equivalently for liquids with low polarity, smaller angle values correspond to higher wettability (KONRADI, 2005). In this context, a reduction in contact angles was observed for the less polar liquid (diiodomethane) while it increases for formamide and significantly for water. This indicates an increase in hydrophobicity of the surface after CO₂ exposure.

The Young contact angle for NF270, NP030, ORAK and BW30 membranes increased 3-fold, 1.6-fold, 1.2-fold and 1.5-fold, respectively, after exposure to CO₂ in supercritical condition (180 bar/40 °C). After exposure to CO₂ supercritical (80 bar/20 °C), the membranes presented an increase of 1.2-fold. In general, for the supercritical condition, the increases in contact angle were higher. This behaviour highlights the higher solvation capacity in these conditions. According to Akin and Temelli (2012^a), the polar groups N-H and O-H, present in the polymeric material of the membranes, easily interacts with CO₂ and these changes in contact angle can be a good indicator of the interaction between these groups.

Table 6 presents surface free energy data and its components for the studied membranes. A reduction in the surface free energy with the CO₂ exposition for all membranes can be observed. The reverse osmosis membranes showed the greatest drop in surface energy after CO₂ exposure (1.4-folds). Also, for these membranes, only slight differences between the membranes exposed to subcritical and supercritical CO₂ could be detected.

Table 6: Work of adhesion (W), surface free energy data (γ_s^{total}) and its components: dispersive (γ_s^d), acid and basic (γ_s^+ and γ_s^-) and polar (γ_s^p) for each membrane.

		γ_s^{total}	γ^d	γ^p	γ^+	γ^-	W_{water}
NF270	New	53.28	39.71	13.57	0.89	51.98	145.13
	80 bar/20 °C	51.23	40.80	10.43	0.70	38.70	134.43
	180 bar/40 °C	51.09	43.59	7.50	1.22	14.19	115.47
NP030	New	35.62	31.73	3.89	0.11	35.28	117.33
	80 bar/20 °C	43.71	42.61	1.10	0.11	2.61	92.01
	180 bar/40 °C	49.77	47.30	2.47	0.18	8.65	91.99
ORAK	New	53.18	33.60	19.58	0.84	22.10	114.70
	80 bar/20 °C	39.52	34.61	4.91	0.28	21.24	109.04
	180 bar/40 °C	38.58	35.60	2.98	0.30	20.95	109.77
BW30	New	40.69	29.04	11.65	0.18	30.40	112.07
	80 bar/20 °C	29.24	18.50	10.74	0.02	28.95	96.53
	180 bar/40 °C	28.32	20.96	7.36	0.23	12.52	85.34

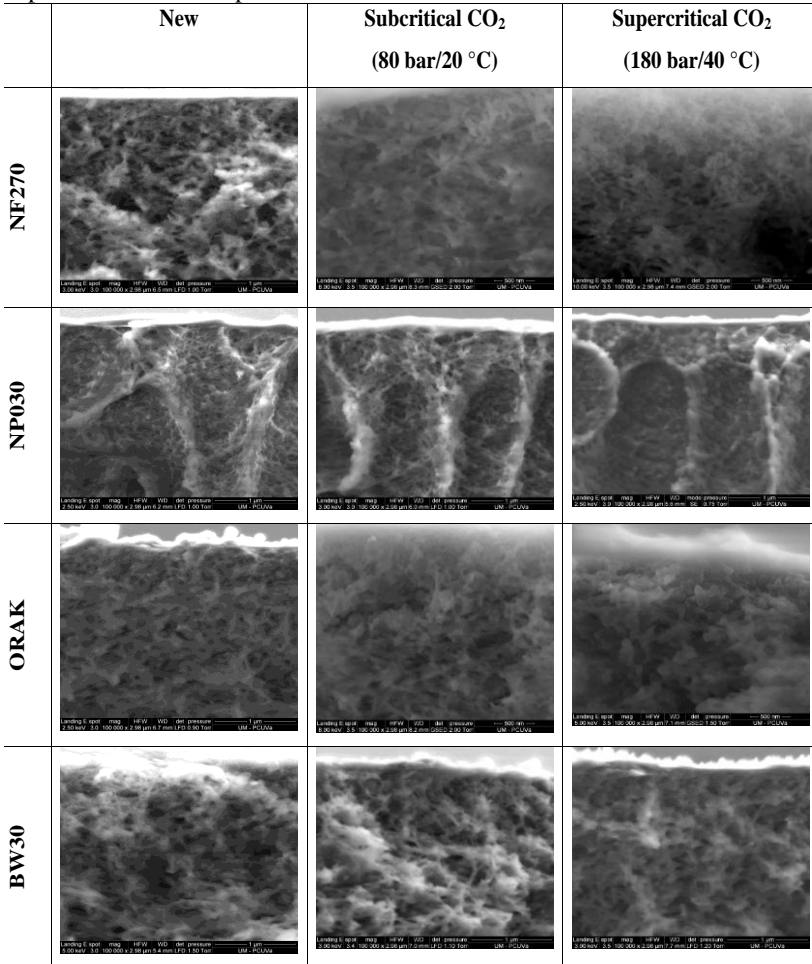
All the membranes presented higher γ^d value, which means that the membranes studied presented apolar properties (WANG et al, 2013). The polar component (γ^p) showed great reductions, mainly for reverseosmosis membranes. Moreover, all the membranes exhibited higher electron donor components (γ^-) and relatively lower electron acceptor components (γ^+), suggesting that the basic component is what controls the polar contribution of the surface free energy (BARGIR et al., 2009). This decrease in polar component agrees with the total surface free energy data, also suggesting a decrease in the hydrophilicity of the membranes after their exposition to CO₂.

The adhesion term can be defined as the attraction of a certain material for another, thus, the work of adhesion of water (W_{water}), shown in the present work, reflects the attraction of water and membrane. This can indicate that the lower the value for W_{water} , the less stable is the system. Therefore, for lower values of W_{water} , it is easier to break the adhesion between the surfaces (membrane active layer and water). In the present study, it can be verified that for all tested membranes, W_{water} decreases, confirming once again the decrease of the membrane hydrophilic character.

6.3.2.3 Environmental Scanning electron microscopy (ESEM)

Figure 4 shows the micrographs of the membranes NF270, NP030, ORAK and BW30, new and after exposition to sub and supercritical CO₂ for 8 h.

Figure 4: Photomicrographs of membrane cross-section, new and after CO₂ exposure in sub and supercritical conditions for 8 h.



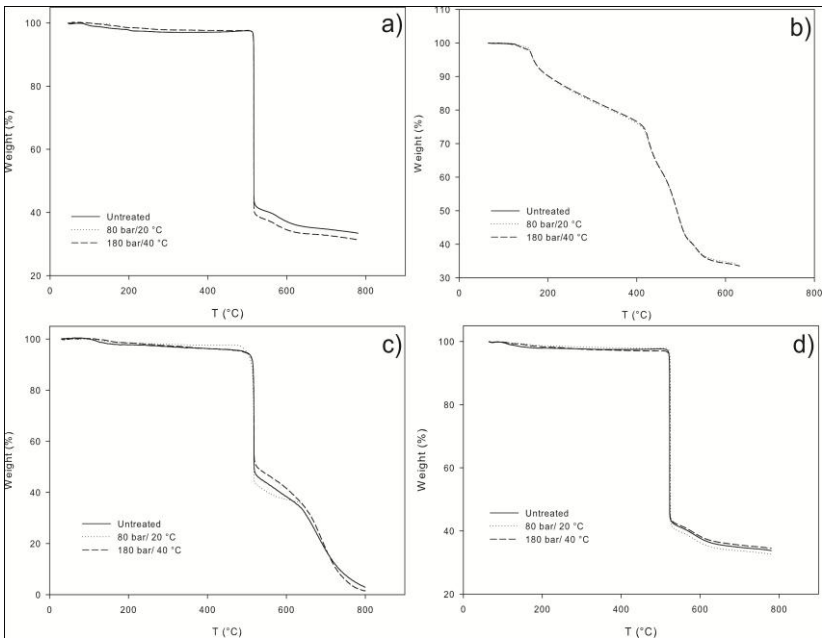
After CO₂ exposition for 8 h, some visual alterations were observed in the structure of the studied membranes. Magnifications of the skin layer by 100,000 times allowed the observation of changes from an interconnected to a globular structure, which resembled microcapsules, after CO₂ exposition for 8 h for all the polyamide based membranes (NF270, ORAK and BW30). These alterations were more visible in supercritical condition (180 bar/ 40°C). For NP030, the

formation of bead-like structures does not occur in subcritical condition. Nevertheless, they are expressive in supercritical condition. The distension of the polymeric chain and development of bead-like structure can occur due to solvent-polymer interactions, leading to swelling and plasticisation phenomena, as stated earlier in this work.

6.3.2.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis was performed to evaluate the thermal stability of the membranes after CO₂ exposure. Dynamic runs in Hi-Res mode, in a nitrogen atmosphere, showed an initial small loss (below 3 % in weight, from ambient temperature to approximately 500 °C) in the membranes NF270, ORAK and BW30. NP030 showed the same behaviour; however the initial weight loss goes only until 160 °C, according Figure 5. This small initial loss for all membranes can be attributed to absorbed or adsorbed water and residual solvent in the sample (MEADOR et al., 2003; TENA et al., 2012). NF270 and BW30 presented similar patterns with substantial losses and for these membranes, polymer degradation occurs at 517 °C. For ORAK, comprised of aromatic polyamide, two degradation stages were detected. The first stage occurred at 480 °C with about 50 % loss of material. The second stage was detected at 540 °C, resulting in 20 % weight loss. The final stage of weight loss is due to the thermal decomposition of the remaining aromatic polyimide segments, leaving a relatively high amount of carbonaceous residue (FUKATSU, 2002). NP030 showed a different behaviour from other membranes, which may be related to the type of polymer (polyethersulfone). This membrane also presents two degradation stages, one at around 160 °C, and other at 400 °C, with losses 20 and 40 % of its original weight, respectively. None or slight alterations were observed in thermogravimetric analysis after the membrane exposure to CO₂ sub and supercritical, i.e., the thermophysical properties of the polymers and consequently, of the studied membranes, are not affected by dense CO₂.

Figure 5: Thermogravimetric analysis for the membranes a) NF270, b) NP030, c) ORAK and d) BW30



6.4 Conclusions

The effect of dense CO₂ in sub and supercritical conditions on physicochemical and morphological properties of four commercial membranes was presented to investigate the stability of different nanofiltration and reverse osmosis membranes. CO₂ permeate flux increased after 8 h of exposure in sub and supercritical conditions. Transport of CO₂ under these conditions has certain interactions with the polymeric materials, weakening the polymeric matrix structure and inducing a structural reorganisation. Higher permeate flux was observed for the membranes submitted to supercritical CO₂, possibly due to higher surface hydrophobicity arising from CO₂ polar group interactions. Higher hydrophobicity on the top surface could lead to higher dissolution rates of CO₂ resulting in higher flux compared to the new membrane. This behaviour complies with the increase in flux, since the contact angle also has raised and surface free energy decreased. Furthermore, the polar component had a decrease while the apolar

component had an increase. The membrane roughness increases after CO₂ exposure, as shown by AFM analyses. The effect of supercritical CO₂ on membrane characteristics was more pronounced than the effect caused by subcritical CO₂. The thermal stability of the membranes did not change after exposure to dense CO₂. In general, the exposure to dense CO₂ cause changes in chemical and morphological properties, which could improve the filtration of non-aqueous feed streams.

6.5 References

AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ flux, temperature and processing time on physicochemical and morphological properties of commercial reverse osmosis membranes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 60, p. 81-88, 2011.

AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ pressure on polymer membranes, **Journal of Membrane Science**.v.399- 400, p.1-10, 2012^a.

AKIN, O.; TEMELLI, F. Performance characterization of polyamide reverse osmosis membranes upon supercritical CO₂ processing. **Journal of Supercritical Fluids**, v.66, p.150- 156, 2012^b.

BAKER R.W. **Membrane gas-separation: applications, In Membrane Operations**. KGaA: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co; p.167-1942009.

BARGIR, S.; DUNN, S.; JEFFERSON, B.; MACADAM, J.; PARSONS, S. The use of contact angle measurements to estimate the adhesion propensity of calcium carbonate to solid substrates in water, **Applied Surface Science**, v.255, p.4873-4879, 2009.

BOUSSU, K.; VAN DER BRUGGEN, B.; VOLODIN, A.; SNAUWAERT, J.; VAN HAESDONCK, C.; VANDECASTEELE, C. Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.286, p.632-638, 2005.

CARLSON, L.H.C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F., Separation of D-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 143 – 147, 2005.

CARVALHO, A. L.; MAUGERI, F.; SILVA, V.; HERNÁNDEZ, A.; PALACIO, L.; PRÁDANOS, P. AFM analysis of the surface of nanoporous membranes: application to the nanofiltration of potassium clavulanate. **Journal of Material Science**, v.46, p.3356-3369, 2011.

CLINT, J.H.; WICKS, A.C. Adhesion under water: surface energy considerations. **International Journal of Adhesion**.v.21, p.267-273, 2001.

FUKATSU, K. Thermal degradation behaviour of aromatic polyamide fiber blended with cotton fibre, **Polymer Degradation and Stability**, v.75, p.479-484.

HAINES, P.J. **Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems**, Chapman and Hall, New York, USA, 1995.

KIM, S.; LEE, Y.M. High performance polymer membranes for CO₂ separation, **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.2, p.238-244, 2013.

KONRAD, R. **Weak Polyacid Brushes: Synthesis, Swelling Behaviour, Complex Formation**, University of Freiburg, Germany, 2005, 268 p.

KOROS, W.J. Simplified analysis of gas/polymer selective solubility behavior, **Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, v.23, p.1611-1628, 1985.

KWAK, S.Y., JUNG, S.G., YOON, Y.S., IHM, D.W. Details of surface features in aromatic polyamide reverse osmosis membranes characterized by scanning electron and atomic force microscopy, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v.37, p.1429-1440, 1999.

MEADOR, M.A.B.; CUBON, V.A.; SCHEIMAN, D.A.; BENNETT, W.R. Effect of branching on rod-coil block polyimides as membrane materials for lithium polymer batteries, **Chemical Material**, v.15, p.3018-3025, 2003.

PALENCIA, M.; RIVAS, B.; PEREIRA, E.; HERNÁNDEZ, A.; PRÁDANOS, P. Study of polymer-metal ion-membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration, **Journal of Membrane Science**. v.336, p.128-139, 2009.

PATIL, V.E.; VAN DEN BROEKE, L.J.P.; VERCAUTEREN, F.F.; KEURENTJES, J.T.F. Permeation of supercritical carbon dioxide

through polymeric hollow fiber membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 271, p. 77 - 85, 2006.

RAHIMPOUR, A.; JAHANSHAHI, M.; MORTAZAVIAN, N.; MADAENI, S.S. Preparation and characterization of asymmetric polyethersulfone and thin-film composite polyamide nanofiltration membranes for water softening, **Applied Surface Science**, v.256, p.1657-1663, 2010.

RAMÓN, P.; RODRÍGUEZ, M.; AMIRFAZLI, A.; CABRERIZO, M. Aspects affecting the measurement of roughness factor of surfaces and its implications for wetting studies, **Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering. Aspects**, v.323, p. 83, 2008.

REVERCHON, E.; CARDEA S. Production of controlled polymeric foams by supercritical CO₂, **Journal of Supercritical Fluids**. v.40, p.,144-152, 2007.

RONOVA, I.A.; SINITSYNA, O.V.; ABRAMCHUK, S.S.; YU.A.N.; CHISCAS.; SAVA, I.; BRUMA, M. Study of porous structure of polyimide films resulting by using various methods. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 70, p.146-155, 2012.

SAUCEAU, M.; FAGES, J.; COMMON, A.; NIKITINE, C.; RODIER, E. New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. **Progress in Polymer Science**, v.36, p.749-766, 2011.

SHANNON, M.A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J.G.; MARINAS, B.J.; MAYES, A.M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature** v. 452, p.301-310, 2008.

SARMENTO, L.A.V.; MACHADO, R.A.F.; PETRUS, J.C.C.; TAMANINI, T.R.; BOLZAN, A. Extraction of polyphenols from cocoa seeds and concentration through polymeric membranes. **Journal of Supercritical Fluids**. V.45, p. 64-69, 2008.

SUBRAMANI, A.; HUANG, X.F.; HOEK, E.M.V. Direct observation of bacterial deposition onto clean and organic-fouled polyamide membranes, **Journal of Colloids and Interface Science**. v.336, p.13-20, 2009.

TANG, C.Y.; FU, Q.S.; ROBERTSON, A.P.; CRIDDLE C.S.; LECKIE, J.O. Use of reverse osmosis membranes to remove

perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater, **Environmental Science Technology**.v.40, p.7343-7349, 2006.

TENA, A.; MARCOS-FERNANDEZ, A.; LOZANO, A. E.; CAMPA, J. G.; de ABAJO, J. PALACIO, L.; PRADANOS, P.; HERNANDEZ, A. Thermally treated copoly(ether-imide)s made from bpda and aliphatic plus aromatic diamines. GAS separation properties with different aromatic diamimes, **Journal of Membrane Science**, v.387-388, p.54-65, 2012.

VAN OSS, C.J.; GOOD, R.J.; CHAUDHURY, N.K. Interfacial Lifschitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Review*, v.88, p. 927-941, 1988.

WANG, Q.; WANG, Z.; ZHU, C.; MEI, X.; WHU, Z. Assessment of SMP fouling by foulant-membrane interaction energy analysis, **Journal of Membrane Science**, v.446, p.154-163, 2013.

ZAN, H.W.; CHOU, C.; YEN, K. Surface energy and adhesion energy of solution-based, patterning in organic thin film transistors, **Thin Solid Films**, v.516, p. 2231-2236, 2008.

ZHOU, J.; TRAN, M.; HALDEMAN, A.T.; JIN, J.; WAGENER, E.H.; HUSSON, S.M. Perfluorocyclobutyl polymer thin-film composite membranes for CO₂ separations, **Journal of Membrane Science**, v. 450, p.478-486, 2014^a.

ZHOU, J.; HALDEMAN, A.T.; WAGENER, E.H.; HUSSON, S.M. CO₂ plasticization and physical aging of perfluorocyclobutyl polymer selective layers. **Journal of Membrane Science**. v.454 p.398-406, 2014^b.

CAPÍTULO VII: DESEMPENHO DE MEMBRANAS COMERCIAIS DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE INVERSA NA SEPARAÇÃO DE ÓLEO DE MACAÚBA E CO₂ DENSO.

Este capítulo apresenta a avaliação da separação de óleo de macaúba e CO₂ em condições sub e supercríticas. O estudo descrito neste capítulo atende aos seguintes objetivos específicos da presente tese, de acordo com a seção 1.2: avaliar a separação de misturas de óleo de macaúba e CO₂ em condições sub e supercríticas, utilizando membranas poliméricas comerciais de nanofiltração e osmose inversa. A associação de processos com membranas com CO₂ pode levar a economia de energia na etapa de recuperação de solventes. No entanto, a exposição de membranas poliméricas ao CO₂ denso pode causar alterações físico-químicas e/ou morfológicas nas membranas afetando positivamente o fluxo de permeado, porém em alguns casos negativamente na seletividade da membrana. Avaliou-se o desempenho de quatro membranas comerciais, sendo duas de nanofiltração e duas de osmose inversa, na separação de misturas de óleo de macaúba e CO₂ denso. As membranas de nanofiltração (NP030) e osmose inversa (ORAK) apresentaram elevadas retenções 95,5% e 85,5%, respectivamente, demonstrando a viabilidade do uso de membranas comerciais em sistemas com CO₂ denso.

Na sequência, é apresentado o trabalho completo realizado neste capítulo, no formato de artigo, o qual será submetido à revista da área.

PERFORMANCE OF COMMERCIAL POLYMERIC NANOFILTRATION AND REVERSE OSMOSIS MEMBRANES IN THE SEPARATION OF MACAUBA OIL FROM DENSE CO₂

Abstract

The association of membrane separation processes with extraction of vegetal oil with dense CO₂ can lead to energy savings in the solvent recovery step. However, the exposure of polymeric membranes to dense CO₂ may cause physico-chemical and/or morphological changes in the membranes, which can negatively affect process performance, mainly in the membrane selectivity. In this context, the aim of this study was the evaluation of the performance of four membranes (2 nanofiltration – NF; 2 reverse osmosis – RO) in the separation of macauba oil and dense CO₂ mixtures. ORAK (RO) and NP030 (NF) membranes showed high oil retentions; 95.5 % and 85.5 %, respectively. NP030 showed higher permeate flux than ORAK. No oil and CO₂ permeation was observed through the membranes NF70 (NF) and BW30 (RO). In the same way, in subcritical CO₂ conditions, no oil or CO₂ flux was detected. In summary, these results showed the feasibility of commercial membranes in systems with high pressures.

7.1 Introduction

Many membrane separation processes are well established and currently used in many industrial applications. These processes are easy to scale up and economically favourable over energy-intensive conventional processes (MULDER, 2006), since they can be carried out under moderate pressure and temperature conditions. Some of the most common membrane applications are water desalination (KIM; LEE, 2013), enzyme purification (DAS et al., 2012), separation of thermolabile substances (CAMELINI et al., 2013, BENEDETTI et al., 2013), concentration of whey, fruit juices and beverages clarification (REZZADORI et al., 2013).

Coupling supercritical fluid extraction and separation by membranes allows the integration of the extraction by the dense CO₂ and the selective separation by the membrane. This combination has been investigated for the fractionation of triacylglycerols (SARRADE; RIOS; CARLÉS, 1998), for the extraction of polyphenols (SARMENTO et al., 2004), for the separation of essential oils (SPRICIGO et al., 2001; CARLSON; BOLZAN; MACHADO, 2005)

and recently for fatty acids retention (AKIN; TEMELLI, 2012). Furthermore, one of the main issues in high pressure applications is the regeneration of the supercritical fluid, which represents most of the operational costs (SHANNON et al., 2008).

For a good performance in the applications mentioned above, stability is very important, mainly when polymeric membranes are employed in CO₂ extraction coupled to membrane systems (AKIN; TEMELLI, 2012). Interactions between CO₂ and polymer structure can adversely affect the membrane performance depending on the polymer material and processing conditions. These interactions can lead to phenomena as the swelling of the polymeric matrix, plasticisation or the dissolution of membrane material and subsequent loss of morphological structure, causing changes in separation properties and/or mechanical resistance under pressure (PATIL et al., 2006; ZHOU et al., 2014), mainly in the membrane selectivity.

In this sense, the aim of this study was to investigate the nanofiltration and reverse osmosis membranes performance in the permeation and retention of macauba oil using a continuous system in subcritical and supercritical conditions.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Material specifications

Four commercial membranes were studied, 2 nanofiltration (NF) and 2 reverse osmosis (RO). The main characteristics of each membrane, according to manufacturer's description, are shown in Table 1. Solvent used was commercial CO₂ (99,95% - White Martins, Brazil).

Raw macauba oil, obtained through kernel mechanical extraction, was purchased from Cocal Special Oils Ltd. (Abaeté, Minas Gerais, Brazil). Oil was stored in 1 L amber glass flasks, in inert atmosphere (N₂) at approximately -18 °C, to minimise degradation.

Table 1: Tested membranes characteristics.

Membrane	NF270	NP030	BW30	ORAK
Manufacturer	Dow Filmtech	Microdyn Nadir	Dow Filmtech	Osmonics
Material	Poly(amide) ^d	Polyethersulfone	Poly(amide) ^d	Poly(amide)
MWCO ^e (Da)	200-300	400	-	-
P max (bar)	41	40	41	27
T max (°C)	45	95	45	50
pH range	2-11	0-14	2-11	4-11
Rejection (%)	> 97 ^a	80-97 ^b	99.5 ^c	99 ^c

^a Rejection in MgSO₄ (25 °C; 4,8 bar)

^b Rejection in Na₂SO₄ (20°C; 40 bar)

^c Rejection in NaCl (25 °C; 15,5 bar)

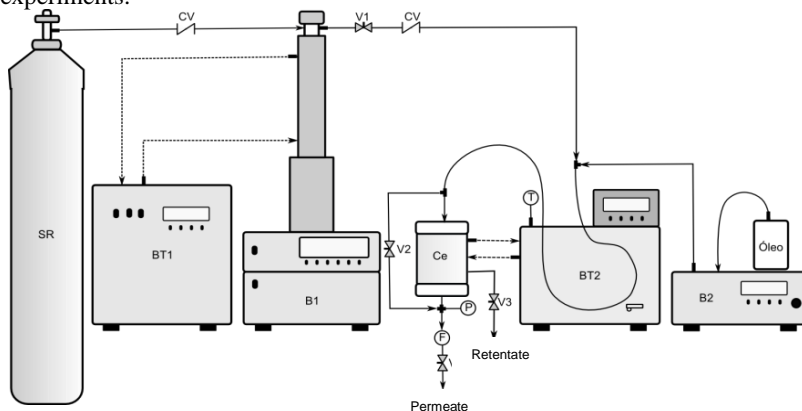
^d TFC: *Thin film composite*

^e MMCO: molar mass cut-off

7.2.2 Membrane and CO₂ supercritical continuous equipment

The schematic diagram of the permeation system is presented in Figure 1. The CO₂ was delivered to the cross-flow membrane module from a storage tank using a syringe pump B₁ (Model D260, Teledyne ISCO Inc., Lincoln, NE). The effective membrane filtration area was $2.624 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. CO₂ flux was controlled by the pump controller to maintain constant pressure at the feed side of the module. The pressure was monitored by a pressure gauge (P) (Novus, Model HUBA-511, Switzerland). A HPLC pump (AcuFlow, Model Series III HPLC, USA) was used to displace the macauba oil to the membrane module. The streams CO₂ and oil were mixed in a static mixer before reaching the thermostatic bath and the module. The feed flow rate of both streams was adjusted to reach the desired feed ratio of oil and CO₂. Two outlet exits of the module were connected to micrometric valves (V₃ and V₄) (Hoke, model 1315G4Y, USA) used to set up the system transmembrane pressure. A flow meter (F) (Quantim, model QMBM4L1A3A1B3A1KB1B1A1CA, USA) was used to monitor the CO₂ flow. The temperature of the mixture CO₂ and oil was controlled using a water bath (BT₂) (T).

Figure 1: Experimental unit used for CO₂-membrane separation coupled system experiments.



(SR) cylinder; (B₁) syringe pump for CO₂; (B₂) pump for oil; BT₁ and BT₂ temperature-controlled bath; (V₁-V₄) valves; (CV) back pressure valves; (P) pressure gauge; (Ce) stainless steel membrane module; (F) flow meter; (T) thermopar.

7.2.3 Procedures

Initially the internal pump chamber was filled with solvent (CO₂). The valve V₁ was slowly opened (1 bar·s⁻¹) until system reached the working pressure. Valve V₂ remained opened during system pressurisation to promote equal pressure on both sides of the membrane; therefore, avoiding mechanical damages. Cell (Ce₁) temperature was adjusted by a thermostatic bath (BT₂) connected to the cell's jacket and controlled by a thermopar. When the system has reached the working pressure, the pump B₂ was switched on for the oil transfer and the valve V₂ was closed. The transmembrane pressure was set up by adjusting the micrometric valves (V₃ and V₄). The pressure difference between the upstream and downstream was monitored by a pressure gauge (P) and set at 50 bar. The permeate flux was monitored for 45 min and permeate and retentate samples were collected using the valves V₄ and V₃, respectively. At the end of the process, the valve V₁ was closed to isolate the system whilst the valve V₃ was slowly opened to depressurise the system (1 bar·s⁻¹). Subcritical (80 bar / 20 °C) and supercritical (130 bar/ 40 °C) conditions were tested to verify membrane performance.

In order to verify the macauba oil feed concentration, samples of the retentate were collected at time intervals by the micrometer valve

(V₃) located just before the membrane. The macauba oil permeate flux was measured gravimetrically at time intervals by evaluation of the mass deposited in a collecting vial. The retention coefficient for the oil or fatty acids (%*R*) was calculated (Equation 1), according to Ribeiro et al. (2006):

$$\%R = [(c_f - c_p) \times 100] / c_f \quad (1)$$

where c_f and c_p are the concentrations of the solute in the feed and in the permeate, respectively.

A selectivity factor (β) previously defined by Sarrade, Rios and Carlés (1998) was used to compare membrane selectivity to each component of the oil. This factor is based on retentate and permeate compositions, according to Equation 2.

$$\beta = \% \chi_p / \% \chi_R \quad (2)$$

where $\% \chi_p$ is the mass percentage of component χ in the permeate and $\% \chi_R$ is the mass percentage of component χ in the retentate. If the selectivity factor was greater than one, then component χ will permeate or pass through the membrane readily. If β was less than one, component χ was significantly retained or rejected by the membrane.

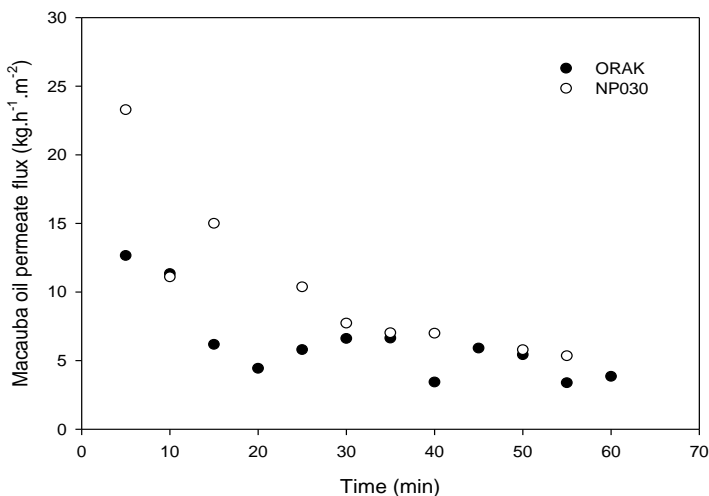
7.2.3 Chromatographic analyses

The fatty acid profile of the oil was determined by gas chromatography coupled to a mass selective detector (GC-MS) (Shimadzu, model GCQT8030, USA), with GC-MS Solutions software (version 4.11), using the following conditions: Column RTX-WAX 25 m x 0.25 mm x 0.25 μ m, injection split 1:50, injector temperature 250 °C, ionization source temperature 250 °C, interface temperature 250 °C and carrier gas flow (Helium/1.8 mL/min). Mixed pattern FAME C4-C24 (Supelco, Lot n.° LB-80955) was used and a Certified BCR-163 (Beef-fat pork blend), supplied by European Commission Joint Research Centre was used as reference material.

7.3 Results and Discussion

Figure 2 presents the permeate flux of macauba oil through the membranes NP030 and ORAK in supercritical condition (130 bar / 40 °C) and $\Delta P = 50$ bar. For both membranes, during the first 25 min of experiment, the macauba oil flux suffers a reduction of around 2-fold and reaches a stationary value. This reduction is probably due to compaction, concentration polarisation and fouling phenomena, which imply that the membrane resistance changes during the permeation process. At the end of the process a thin film of oil covering the membrane surface was observed, as seen in Figure 3. Furthermore, Akin and Temelli (2012) reported that the decrease in flux at high ΔP processing (50 bar) could be also related with the suppression of swelling behaviour by compaction of the polymer network.

Figure 2: Macauba oil permeate flux for the membranes NP030 and ORAK in supercritical condition (130 bar/ 40 °C) and $\Delta P = 50$ bar.

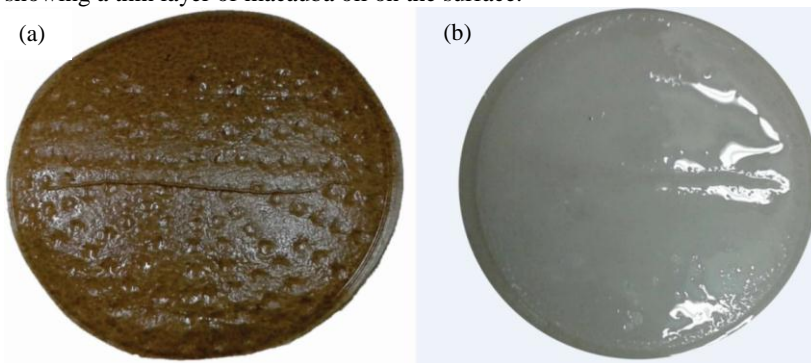


Nanofiltration membrane NP030 showed higher fluxes (average flux around $10.3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), while the average flux for the reverse osmosis membrane ORAK was $6.3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. This was expected since the NP030 membrane has higher molar mass cut-off (MMCO = 400 Da). After accomplished the filtration process, the permeate flux was showed

almost stable, with permeate flux around $5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ for both membranes.

Studies reported by Sarrade, Rios and Carlés (1998) described lower permeate flux, compared with the results obtained in this study, for β -carotene mass in sun flower oil mixtures and carrots seeds ($25\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and $41\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, respectively), using tubular multilayer composite membrane, comprising by organic top layer of Nafion. This membrane was considered by the authors as resistant enough to endure supercritical conditions. Contrastingly, Akin and Temelli (2012) have studied the membrane ORAK for oleic acid permeation in supercritical conditions. These authors found high permeate flux (near to $150 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) using $\Delta P = 40 \text{ bar}$, pressure and temperature of 120 bar and $40 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively.

Figure 3: Visual aspect of membranes of membranes ORAK (a) and NP030 (b), showing a thin layer of macauba oil on the surface.



Regarding the membranes NF270 and BW30, no oil permeation was observed. This may have occurred due to the polarity difference between the membrane surface and the mixture of oil and CO_2 . In this case both membranes are hydrophilic whilst the tested mixture is non-polar. This difference can cause a total pore blockage in the membranes. Wall and Braun (2012) also observed this behaviour in organic compounds in supercritical CO_2 permeation through a hydrophilic micro-porous TiO_2 -membrane. In the same way, Moura et al. (2007) have found permeate fluxes for modified triacylglycerols near to zero for the membrane BW30. The authors used a transmembrane pressure of 130 bar and temperature of $40 \text{ }^\circ\text{C}$ and pretreatment in the membranes in ethanol (4 h) followed by *n*-hexane (4 h).

In subcritical conditions, also no oil permeation was observed for all the membranes studied. In this condition the viscosity of the compressed liquids is higher than supercritical fluids, which is probably the reason for this behaviour. Furthermore, in supercritical conditions, CO₂ has a lower viscosity and higher diffusivity.

Macauba oil retention factors showed that there was no apparent damage in the structures of membranes NP030 and ORAK, since the high retentions were high. The retention factor for NP030 and ORAK was 85.5 % and 95.5 %, respectively. Other authors report a decrease in retention in the permeation of supercritical CO₂ and oil mixtures. For example, Spricigo et al. (2001) reported that a reverse osmosis membrane, in the presence of supercritical CO₂, may swell affecting its selective properties. The same authors reported that the retention of the nutmeg essential oil showed some fluctuations throughout the experiment period and when used transmembrane pressure at 30 bar, the nutmeg oil retention decreased. The average nutmeg essential oil retention was 96.4 %. Akin and Temelli (2012) reported that oleic acid retention of ORAK, using feed pressure of 120 bar, temperature at 40 °C and ΔP 40 bar was 77 %. At the end of the process (after 24 h), the authors observed an increase of 1.2-fold in the oleic acid retention. This behaviour was not observed in the present study.

Table 2 shows the fatty acid profile of the macauba kernel oil, showing the major fatty acids in the oil. These results are similar to other studies found elsewhere (AMARAL et al., 2011, NAVARRO-DÍAZ et al., 2013). It is noted that the kernel oil feed has a profile with amount of short chain fatty acid like lauric acid (C12:0) and the presence of unsaturated fatty acids as well (C18:1 and C18:2). Oleic acid and linoleic acid are present in larger quantities, 29.3 % and 26.0 %, respectively.

Table 2: Fatty acid composition of macauba kernel oil.

Fatty acid	(%)
C6:0 (caproic acid)	0.2
C8:0 (caprylic acid)	3.1
C10:0 (capric acid)	2.5
C12:0 (lauric acid)	19.5
C14:0 (myristic acid)	5.4
C16:0 (palmitic acid)	9.7
C18:0 (stearic acid)	3.4
C18:1 (oleic acid)	29.3
C18:2 (linoleic acid)	26.0
Total	99.0

Besides the oil retention, the performance of the membranes was also evaluated based on fatty acids separation capacity, since the macauba oil usually has a high degree of hydrolysis, and thus high content of free fatty acids. Table 3 present the fatty acids retention and the selectivity factor β for the membranes NP030 and BW30.

Table 3: Retention of fatty acids and selectivity factor β values for the membranes NP030 and ORAK in supercritical condition (130 bar/ 40 °C) and $\Delta P = 50$ bar.

	Fatty acids retention (%)		Selectivity factor (β)	
	NP030	ORAK	NP030	ORAK
C12:0 (lauric acid)	-8.9	-18.3	1.2	4.2
C14:0 (myristic acid)	1.3	6.5	0.6	0.9
C16:0 (palmitic acid)	100.0	21.0	0.01	0.8
C18:0 (stearic acid)	2.6	26.0	0.1	0.8
C18:1 (oleic acid)	1.4	7.8	1.0	0.9
C18:2 (linoleic acid)	2.5	4.3	1.0	0.9

In general, the membranes NP030 and ORAK offered low separation capacity for the fatty acids that compose the macauba kernel oil. Nevertheless, a total retention for the palmitic acid was observed using NP030. Although NP030 has a MMCO greater than palmitic molar mass, the total retention was observed showing the influence of the solvent and membrane polymer interactions. Furthermore, for both

membranes, negative retentions were observed for lauric acid (lower molar mass), i.e., this component permeates through the membranes, evidenced by the selectivity factor β , greater than one. Due this, lauric acid was found at low concentration in the retentate, whilst palmitic acid was found at low concentration in permeate samples.

7.4 Conclusions

The results presented in this work demonstrate the possibility of use of nanofiltration and reverse osmosis commercial polymeric membranes for the separation of macauba kernel oil and dense CO₂. The studied membranes showed a rapid reduction in the permeate flux at the beginning of the process and subsequent stabilisation tendency. Membranes NP030 and ORAK presented high oil retentions, 85.5 % and 95.5 %, respectively. In this context, it is also possible to use these membranes to regenerate CO₂ in supercritical conditions, since both presented good resistance to supercritical CO₂. Regarding the fatty acids fractionation; both membranes presented permeation of the component with the lower molecular mass (lauric acid); and NP030 showed total retention for palmitic acid. Thus, it is possible to use commercial polymeric membranes in supercritical systems for CO₂ regeneration and partial fatty acid fractioning. However, it is essential to select the correct membrane for each specific use.

7.5 References

- AKIN, O.; TEMELLI, F. Effect of supercritical CO₂ pressure on polymer membranes. **Journal of Membrane Science**, v.399- 400, p.1-10, 2012.
- AMARAL, F.P.; BROETTO, F.; BATISTELLA, C.B.; JORGE, S.M.A. Extraction and qualitative characterization of pulp and almonds oils of macauba fruits (*Acrocomia aculeate* (Jacq.) Lodd.ex Mart) collected in the region of botocatu SP , **Revista Energia na Agricultura**.v.26, p.12-20, 2011.
- BENEDETTI, S.; PRUDÊNCIO, E.S.; MANDARINO, J.M.G.; REZZADORI, K.; PETRUS, J.C.C. Concentration of soybean isoflavones by nanofiltration and the effects of thermal treatments on the concentrate. **Food Research International**.v.50, p.625-632, 2013.

CARLSON, L.H.C.; BOLZAN, A.; MACHADO, R.A.F. Separation of D-limonene from supercritical CO₂ by means of membranes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 34, p. 143-147, 2005.

CAMELINI C. M.; REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; PRONER, M.C.; FOGAÇA, L., AZAMBUJA A.A.; GIACHINI, A. J.; ROSSI, M.J.; PETRUS, J.C.C. Nanofiltration of polysaccharides from *Agaricus subrufescens*. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 97, p. 9993-10002, 2013.

DAS, R.; GHOSH, S.; BHATTACHARJEE, B. Enzyme membrane reactor in isolation of antioxidative peptides from oil industry waste: A comparison with non-peptidic antioxidants. **LWT - Food Science and Technology**, v.47, p.238-245, 2012.

KIM, S.; LEE, Y.M. High performance polymer membranes for CO₂ separation, **Current Opinion in Chemical Engineering**, v.2, p.238-244, 2013.

MOURA, J.M.L.N.; RIBEIRO, A.P.B.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Reator de membrana enzimático e fluidos supercríticos: associação de processos, *Quimica Nova*, v. 30, n.965-969, 2007.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. Center for membrane science and technology. University of Twente, Enschede, The Netherlands, p.564, 2000.

NAVARRO-DÍAZ, H.J.; GONZALEZ, S.L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J.V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **Journal of Supercritical Fluids**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2013.11.008>, 2013.

PATIL, V.E.; VAN DEN BROEKE, L.J.P.; VERCAUTEREN, F.F.; KEURENTJES, J.T.F. Permeation of supercritical carbon dioxide through polymeric hollow fiber membranes, **Journal of Membrane Science**, v. 271, p. 77 - 85, 2006.

REZZADORI, K.; PETRUS, R.R.; BENEDETTI, S.; CARMINATTI, C. A.; PETRUS, J.C.C. Effects of tangential microfiltration and pasteurisation on the rheological, microbiological, physico-chemical and

sensory characteristics of sugar cane juice. **International Journal of Food Science and Technology**, v.48, p. 1-9, 2013

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GONÇALVES, L.A.G.; PETRUS, J.C.C.; VIOTTO,

L.A. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes,

Journal of Membrane Science, v. 282, p. 328 - 336, 2006.

SARMENTO, L.A.V.; SPRICIGO, C.B.; PETRUS, J.C.C.; CARLSON, L.H.C.; MACHADO, R.A.F. Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils.

Journal of Membrane Science, v.237, p.71-76, 2004.

SARRADE, S.; RIOS, G. M.; CARLÉS, M. Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products. **Separation and Purification Technology**, v. 14, p. 19-25, 1998.

SHANNON, M.A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J.G.; MARINAS, B.J.; MAYES, A.M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature** v. 452, p.301-310, 2008.

SPRÍCIGO, C. B.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F.; CARLSON, L. H. C.; PETRUS, J.

C. C. Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse

osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**.v. 188, p. 173-178, 2001.

WALL, Y.; BRAUN, G. Sorption effects of co-solvents and dissolved organic compounds on supercritical CO₂ permeation through a microporous TiO₂-membrane. **Journal of Supercritical Fluids**, v.66, p.144-149, 2012.

ZHOU, J.; TRAN, M.; HALDEMAN, A.T.; JIN, J.; WAGENER, E.H.; HUSSON, S.M.

Perfluorocyclobutyl polymer thin-film composite membranes for CO₂ separations, **Journal of Membrane Science**, v. 450, p.478-486, 2014.

CAPÍTULO VIII: CONSIDERAÇÕES FINAIS

As membranas poliméricas comerciais testadas apresentaram alta permeabilidade ao *n*-hexano depois de um pré-tratamento adequado. Além disso, o fluxo de *n*-hexano se manteve constante mesmo após 8 h de filtração, sugerindo que para esse período de processo a membrana é estável à permeação do *n*-hexano. Ao mesmo tempo em que as membranas se mostraram estáveis à permeação de hexano, ocorreu a redução da hidrofiliçidade destas após a exposição a etanol e ao *n*-hexano.

Os pré-tratamentos realizados nas membranas elevaram a permeabilidade do hexano em até 3 vezes para as membranas ORAK e NF270 quando utilizado etanol 2 h como pré-tratamento. As membranas BW30 e NP030 foram menos influenciadas pelo tipo de pré-tratamento, apresentando aumentos de permeabilidade menos pronunciados. O tempo de condicionamento não afetou significativamente ($p > 0,05$) as membranas. Sendo assim, o condicionamento escolhido como mais adequado para a permeação de solvente orgânico foi a imersão da membrana em etanol por 2 h.

As medidas de ângulo de contato confirmaram a redução da hidrofiliçidade das membranas, apresentando aumento nos ângulos em todas as membranas após o condicionamento em diferentes solventes. Além disso, a energia livre de superfície, bem como a componente polar, sofreu um decréscimo após os pré-tratamentos. As análises de MEV e FTIR revelaram pequenas alterações devido ao efeito de agrupamento (*clustering*) e redução ou extinção de algumas bandas no espectro de infravermelho após o condicionamento com solventes orgânicos. Contudo, a correlação entre estes efeitos com o desempenho das membranas foi possível apenas em alguns casos, o que confirma que a eficiência de membranas poliméricas em sistemas não aquosos é influenciada por muitos fatores.

O uso de diferentes técnicas de caracterização para visualizar possíveis alterações da estrutura físico-química das membranas revelou que o transporte de solventes orgânicos é influenciado pelas interações entre o material polimérico e o solvente, muitas vezes causando a vulnerabilidade da estrutura da membrana e induzindo uma reorganização estrutural. Este comportamento foi confirmado pelo aumento do ângulo de contato e da diminuição da energia livre de superfície para todas as membranas, tanto após diferentes pré-tratamentos (2 h e 24 h em etanol), assim como nas membranas que foram submetidas a longos tempos de permeação com *n*-hexano (8 h).

Além disso, o trabalho de adesão da água também sofreu um decréscimo após o contato com solventes orgânicos, o que significa que a aderência entre as superfícies água/membrana diminuiu.

A análise AFM comprovou as alterações morfológicas das membranas, principalmente com relação à rugosidade, que aumentou após o contato das membranas com os solventes orgânicos. A alteração morfológica foi mais expressiva nas membranas de osmose inversa, BW30 e ORAK. A espectroscopia de impedância permitiu o cálculo da condutividade da solução na camada ativa, sendo esta influenciada pelo tipo de poro e também pelo tipo de pré-tratamento usado. Em pré-tratamentos de maior tempo de exposição da membrana ao solvente orgânico (24 h etanol) a condutividade da solução diminuiu claramente, indicando alteração das propriedades de carga da camada ativa da membrana.

A permeação de misturas de óleos vegetais e *n*-hexano mostrou-se dependente do tipo de óleo utilizado. Fluxos e retenções maiores foram obtidos com a membrana NP030 para os dois óleos testados (mamona e macaúba). Retenções de óleo de mamona de até 60 % foram encontradas utilizando-se a membrana NP030. Em algumas condições, quando utilizado óleo de macaúba foram encontradas retenções negativas, devido à ocorrência de inchamento ou plastificação na membrana.

O estudo de membranas em sistemas com CO₂ denso indicou que em condições supercríticas o fluxo de CO₂ foi maior, possivelmente devido à maior hidrofobicidade da superfície resultante de interações do CO₂ com grupos polares. Esse comportamento é corroborado pelo aumento do ângulo de contato, redução da energia livre de superfície e aumento da componente polar após a exposição ao CO₂. A análise de AFM indicou aumento da rugosidade das membranas, sendo esta mais expressiva em membranas de osmose inversa. Os resultados de termogravimetria mostram que não há degradação do material da membrana após a exposição ao CO₂ denso, reforçando a hipótese que as mudanças são voltadas à conformação das cadeias poliméricas e das misturas de polímeros na camada ativa. As análises de caracterização indicaram algumas alterações nas propriedades físico-químicas e morfológicas das membranas, as quais podem melhorar a permeação de compostos apolares, como, por exemplo, no fracionamento de óleos, e a permeação de CO₂, com fins de regeneração do mesmo.

A permeação de misturas de óleo de macaúba e CO₂ denso foi possível somente para as membranas NP030 e ORAK. Estas apresentaram retenções 85,5 % e 95,5 % para as membranas NP030 e

ORAK, respectivamente. Este resultado indicou que é possível o uso destas membranas na recuperação de CO₂ denso. Além disso, a análise cromatográfica das frações de permeado e retentado indicou que também é possível se alcançar um baixo grau de fracionamento dos triglicérides presentes no óleo.