

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS ENANTIOSELETIVAS DE POLISSULFONA COM LIPASE IMOBILIZADA

Jadison F. Souza, Eliane Ferrarini, Raúl Riveros¹ y Mara Zeni

Departamento de Física e Química (DEFQ), Universidade de Caxias do Sul (UCS),
Caxias do Sul, RS, Brazil. Correo electrónico: mzandrad@ucs.br

Recibido: Junio de 2007; Aceptado: Noviembre 2007

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo la preparación y caracterización de películas de polisulfona (fuente de alimentación) para la producción de membranas de los enantioselectivas, teniendo como objetivo el uso futuro en la separación de mezclas quirales. Las películas de polisulfona se han preparado por el proceso de la inversión de la fase, utilizando como disolvente cloroformo y como el agente coagulante agua, para el proceso de inversión. Se han preparado diversas películas con espesor variable y se han definido los parámetros para la inversión de la fase (concentración de las soluciones, el tiempo de evaporación del disolvente, la sequedad y el tratamiento térmico). Las películas se han caracterizado, teniendo como objetivo su uso en electrodiálisis (ED). Las películas de polisulfona son hidrófobas y presentan características de permselectividad y capacidad de intercambio iónico inferior a la de las membranas comerciales CMT[®] e CMV[®] de Selemion.

El diámetro de los poros de las películas es menor que 100 nm; siendo éstos caracterizados como películas mesoporosos.

Palabras clave: electrodiálisis; polisulfona; membrana ión-selectiva; inversión de fase; inmovilización; lipasa.

ABSTRACT

Preparation and characterization of polysulfone membranes to produce enantioselective membranes, in order to separate chiral compounds, is the subject of the present work. Polysulfone membranes were prepared by phase inversion, using chloroform as solvent and water as nonsolvent. Membranes with different thickness were prepared and phase inversion parameters such as (solution concentration, solvent evaporation time, drying

¹ *In Memoriam*

and thermal treatment) were investigated. Membranes were characterized, in order to use them in electro dialysis process (ED). Polysulfide membranes prepared by phase inversion are hydrophobic, when compared with Suleiman[®] CMT and CMV commercial membranes, present lower perm selectivity, lower ion exchange capability and higher resistance. Membranes pore diameter is lower than 100 nm; these membranes were characterized with mesoporous membranes.

Key words: electro dialysis, polysulfone, ion exchange membranes, phase inversion, immobilization, lipases.

INTRODUÇÃO

A maioria das membranas poliméricas são produzidas por inversão de fase que é o processo no qual uma solução polimérica é precipitada em um líquido coagulante (ou gel) não solvente [1]. Membranas poliméricas íon-seletivas são produzidas a partir de dois, três ou quatro componentes contidos em uma mistura, sendo: polímero, solvente, não solvente e em alguns casos um sal [2-4].

As características de performance (seletividade e fluxo) das membranas produzidas por inversão de fase dependem de alguns dos parâmetros como: concentração do polímero; tempo de evaporação antes da imersão no banho de precipitação; umidade; temperatura; composição da solução polimérica; composição e condições (temperatura) do banho de precipitação [4].

Membranas são utilizadas em vários processos de separação: separação de misturas de gases e vapores, líquidos miscíveis, dispersões sólido/líquido e líquido/líquido e sólidos e solutos dissolvidos em líquidos [5,6].

Os processos de separação com membranas apresentam uma série de vantagens em relação aos processos de separação tradicionais. São processos onde a separação ocorre, normalmente, sem que haja mudança de fase, economizando energia, e as propriedades das membranas podem ser ajustadas de acordo com a aplicação em questão [5,7].

A escolha do material utilizado é fator primordial no desenvolvimento de membranas e diversos são os fatores que deverão ser levados em consideração numa seleção: propriedades hidrofóbicas, propriedades hidrofílicas, resistência mecânica, resistência química, resistência térmica, capacidade de recuperação, estabilidade dimensional e custo [7].

Membranas de PSU estão sendo utilizadas como alternativa na substituição de membranas comerciais como a *Nafion*[®] em processos de eletrodialise, por apresentarem excelente estabilidade térmica e mecânica e alta resistência a hidrólise e agentes oxidantes [8].

Neste trabalho foram preparados filmes de polisulfona pelo processo de inversão de fase, estes filmes foram caracterizados visando a imobilização de lipase e utilização no processo de eletrodialise e suas características foram comparadas com membranas comerciais *Selemion*[®] CMV e CMT produzidas pela *Asahi Glass Co.* Os filmes produzidos serão utilizados para imobilização de lipase, produzindo assim, membranas enantioselectivas.

EXPERIMENTAL

1. Materiais. Polisulfona (PSU) M_w : 35.000 g/mol fornecida pela *Sigma-Aldrich*, membranas *Selemion*[®] CMV e CMT fornecidas pela *Asahi Glass Company*, clorofórmio P.a. fornecido pela *Merck*.

2. Preparação das membranas de PSU por inversão de fase. Foram preparadas soluções de PSU em clorofórmio à 10%. Diferentes volumes desta solução (4 mL (PSU4), 3 mL (PSU3) e 2 mL (PSU2)) foram vertidos em placas de *Petry* com diâmetro de 9,5 cm. A temperatura do ambiente foi mantida à $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e a umidade à $65 \pm 2\%$. O tempo de evaporação do solvente foi controlado em relação ao volume de solução (30, 20 e 15 minutos), respectivamente. Após este período, as placas foram submersas em um banho de água destilada à $20 \pm 5^\circ\text{C}$ para a inversão de fase e formação do filme polimérico. O tempo de permanência das placas no banho foi idêntico ao utilizado para a evaporação do solvente. As membranas foram retiradas do banho e secas com papel absorvente e colocados em estufa *Fanem* à 80°C , permanecendo sob aquecimento por 8 horas. O tratamento térmico foi realizado na mesma estufa durante 2 horas com temperatura de 150°C .

A espessura das membranas foi controlada utilizando um micrômetro *Mututoyo* com precisão de 0,001 mm.

3. Capacidade de adsorção de água. A capacidade de adsorção de água foi determinada de acordo com procedimento descrito por *Krol*. A membranas foi mergulhada durante 8 horas em uma solução de NaCl com concentração 0,5 M, após a membrana ficou submerso durante 2 dias em água deionizada a $25 \pm 5^\circ\text{C}$. As membranas foram retiradas da água e secas com um papel absorvente e a massa da membrana molhada foi determinada. A

amostra foi seca em estufa a 80°C até massa constante. A capacidade de adsorção de água foi calculada de acordo com a equação:

$$\text{Absorção de água} = \left(\frac{\text{massa do filme molhado(g)} - \text{massa do filmeseco(g)}}{\text{massa do filme seco(g)}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

4. Capacidade de Troca Iônica. A capacidade de troca iônica dos filmes foi determinada por titulação. Os filmes foram imersos em solução de HCl 1 M por 24 h, lavados com água deionizada para remover o excesso de ácido e colocados em solução de NaCl 2 M por 5 min. para troca dos prótons por íons sódio. Para garantir a completa troca iônica, a solução de NaCl foi renovada por 2 vezes. As soluções foram reunidas e tituladas com NaOH 0,001 M.

5. Seletividade a permeação (permeseletividade). A seletividade das membranas de PSU foi determinada para um estado de potencial estático, isto é, sem a utilização de corrente no sistema.

O sistema é formado por duas celas separadas pela membrana. Dois eletrodos de prata, cloreto de prata foram colocados nos compartimentos para medir a diferença de potencial através da membrana. Em um dos compartimentos foi adicionada uma solução de KCl 0,1 M e no outro foi adicionada uma solução de KCl 0,5 M, a temperatura foi mantida a 25°C. A permeseletividade da membrana (α) é: a razão entre a diferença de potencial medido (ΔV_{med}) e a diferença de potencial calculada para uma membrana 100% permeseletiva (ΔV_{calc}).

$$\Delta V_{\text{calc}} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{C_2 \cdot \gamma_2}{C_1 \cdot \gamma_1} \quad (2)$$

Antes de realizar o experimento as membranas foram imersas em uma solução de KCl com concentração 0,1 M durante 24 horas. A diferença de potencial foi determinada após o sistema adquirir o estado estacionário.

6. Porosidade. A porosidade das membranas de PSU foi determinada por porosimetria de mercúrio em um porosímetro *Autopore IV* modelo 9500 da *Micrometics Instruments Corp.* O volume máximo de intrusão de mercúrio foi de 100 mL por grama de amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As membranas obtidas pelo processo de inversão de fase PSU2, PSU3 e PSU4 apresentaram espessura igual a 34 ± 3 , 48 ± 4 e 54 ± 6 μm , respectivamente, espessura muito

inferior a apresentada pelas membranas comerciais CMV ($123 \pm 2 \mu\text{m}$) e CMT ($214 \pm 1 \mu\text{m}$). Apresentam uma capacidade de adsorção de água muito baixa, como pode ser observado na tabela 1. Essa baixa adsorção de água se deve à hidrofobicidade do polímero. As apresentam absorção de água muito inferior à apresentada por membranas de polissulfona sulfonadas [8].

Tabela 1: Características das membranas de polissulfona e das membranas de eletrodialise Selemion[®] CMV e CMT.

Amostra	Espessura μm	Absorção de água %	Permesseletividade %	Capacidade de Troca iônica mmol.g^{-1}
Filme 4 mL	54 (± 6)	2,6 ($\pm 0,4$)	25,5 ($\pm 4,5$)	0,16 ($\pm 0,08$)
Filme 3 mL	48 (± 4)	0,19 ($\pm 0,80$)	57 (± 17)	0,2 ($\pm 0,1$)
Filme 2 mL	34 (± 3)	0 (± 0)	48 (± 14)	0,74 ($\pm 0,53$)
Membrana CMV	123 (± 2)	12,5 ($\pm 3,0$)	91,6 ($\pm 2,4$)	2,21 ($\pm 0,20$)
Membrana CMT	214 (± 1)	18,6 ($\pm 1,7$)	97,9 ($\pm 0,9$)	1,37 ($\pm 0,42$)

As membranas comerciais apresentam uma adsorção de água mais elevada, sendo de $12,5 \pm 3,1\%$ para a membrana CMV e $18,6 \pm 1,7\%$ para a membrana CMT. A capacidade de adsorção de água máxima, obtido nas membranas de PSU foi de $2,6 \pm 0,43\%$ para a membrana de maior espessura ($54 \pm 6 \mu\text{m}$).

A permesseletividade é um parâmetro importante para caracterizar membranas de eletrodialise. Ela determina a capacidade de permeação de uma solução de KCl em um sistema com potencial estático (sem a presença de corrente).

As membranas CMV e CMT apresentaram permesseletividade acima de 90%, valor superior ao apresentado pelas membranas de PSU. O membrana PSU3 foi a que apresentou a maior permesseletividade ($57,7 \pm 16,7\%$),

Mesmo com valor inferior ao das membranas comerciais, estas membranas possuem capacidade para serem utilizados como membranas de eletrodialise no processo de separação de misturas quirais, pois segundo Wang *et. al.* a seletividade da membrana utilizada para reconhecimento quiral está relacionada ao seletor quiral incorporado à matriz polimérica [9].

As membranas de PSU obtidas por inversão de fase apresentam uma capacidade de troca iônica inferior à membranas comerciais utilizadas em eletrodialise. Este resultado já era esperado, visto que as membranas comerciais apresentam uma resina de troca iônica imobilizada no substrato polimérico, enquanto nas membranas de PSU essa capacidade é originada pelos grupos sulfônicos livres na superfície do polímero.

Também pode ser observado, que a membrana com menor espessura (PSU2) é o que apresenta a maior capacidade de troca iônica; e esta propriedade diminui com o aumento na espessura. A capacidade de troca iônica da membrana PSU2 foi de $0,74 \pm 0,53 \text{ mmol.g}^{-1}$ valor próximo ao encontrado em membranas de polisulfona sulfonadas, utilizadas para a condução de prótons e transporte de metanol [8].

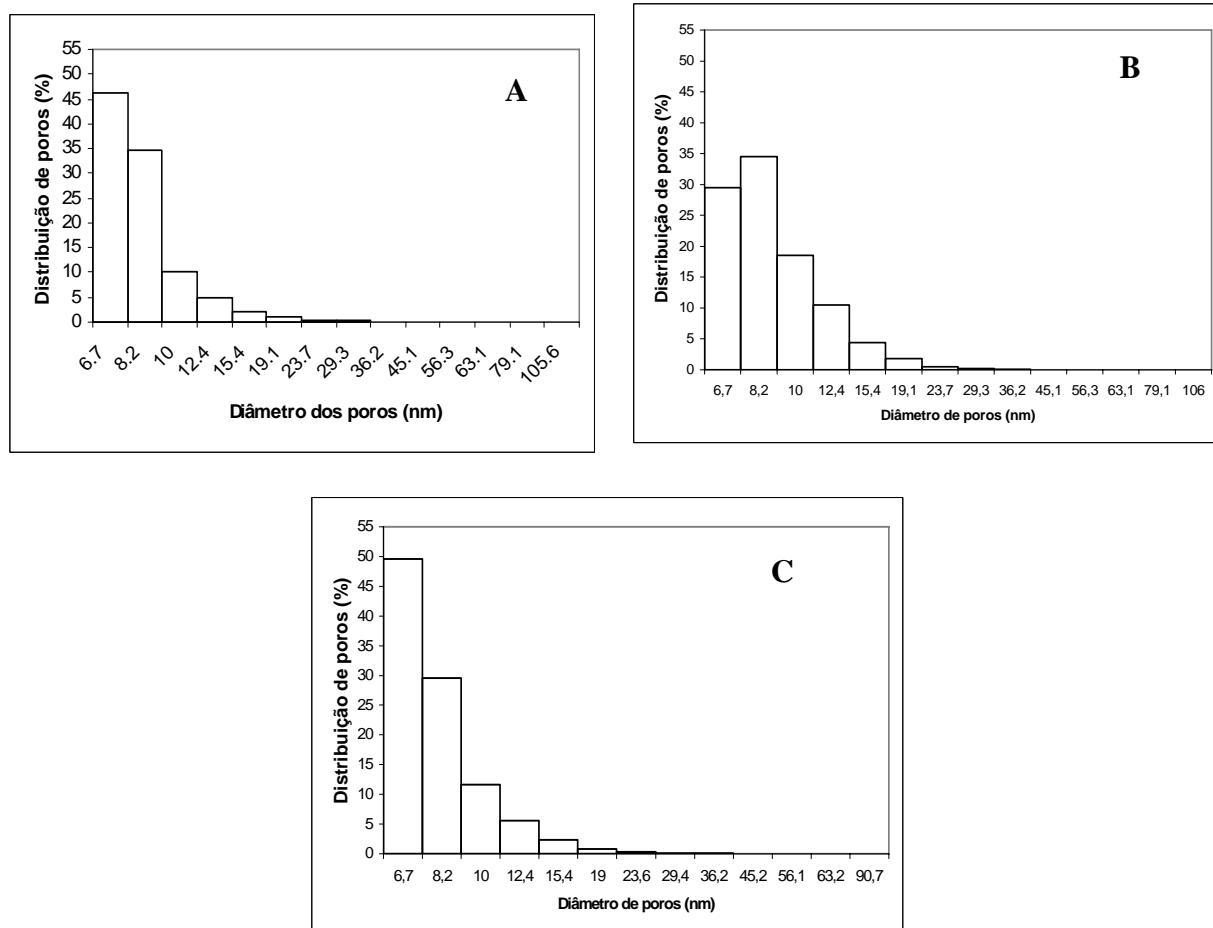


Figura 1. Distribuição de poros para as membranas de PSU; A) PSU2, B) PSU3 e C) PSU4.

As membranas de PSU apresentam poros com diâmetro menor que 100 nm, conforme pode ser observado na figura 1, este diâmetro de poros está na faixa de porosidade obtida em membranas de ultrafiltração (100 a 5 nm).

As membranas produzidas neste trabalho possuem tamanhos de poros semelhantes a membranas comerciais de PSU Diaflo PM10 e PM 30, que foram analisadas por microscopia de força atômica (AFM) e apresentaram poros com diâmetro de 7,7 a 25,7 nm para a membrana PM 10 e 16,7 a 62,7 nm para a membrana PM 30 [10].

Na tabela 2 são apresentadas algumas propriedades dos filmes de PSU, obtidas na porosimetria de mercúrio.

Conforme pode ser observado na tabela 2, a espessura das membranas de PSU tem forte influencia na porosidade e na área superficial. Membranas finas possuirão menor porosidade e menor área superficial e quanto maior a porosidade maior será a capacidade de permeação do filme ou membrana [9].

Tabela 2. Propriedades das membranas de PSU obtidas por porosimetria de mercúrio.

Membranas de PSU	PSU4	PSU3	PSU2
Porosidade (%)	85,65	68,16	58,18
Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	243,69	188,53	145,21
Diâmetro de poro médio (nm)	14,2	15,6	18,0
Variação do diâmetro dos poros (nm)	91 – 6,7	93 – 6,7	79 – 6,7
Quantidade de poros na faixa avaliada (%)	99,999	99,999	99,998

A porosidade das membranas de PSU é muito superior à obtida por *Glavchev et. al.* [4] para membranas de triacetato de celulose (12-22%) e está na faixa das membranas comerciais de PSU que é de 83% [5].

CONCLUSÕES

A produção de membranas poliméricas de PSU por inversão de fase requer um controle rigoroso de processo, pois são vários os fatores que poderão interferir nas características finas da membrana.

As membranas de PSU apresentaram características de permesseletividade e capacidade de troca iônica inferiores a membranas comerciais de eletrodialise *Selemion*[®] e membranas de PSU sulfonadas, devido a baixa quantidade de grupos trocadores de íons. Também são hidrofóbicas e apresentam alta resistência à passagem de corrente, fatores indesejados para utilização em ED.

O diâmetro médio de poros foi menor que 100 nm, tamanho de poros usual para membranas e ultrafiltração mesoporosas.

O tamanho de poros, a porosidade e a área superficial irão favorecer o processo de imobilização de enzimas sobre a membrana para torná-la enantiosseletiva.

Agradecimentos. Los autores agradecen las ayudas prestadas a las siguientes instituciones UCS, CAPES, FEQ/UNICAMP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Crosby J (Org.) “*Chirality in industry II: Developments in the manufacture and applications of optically active compounds*”. Chichester, England. John Wiley & Sons Ltd, 1997, p. 157-180
- [2] Van de Water LGA, Maschmeyer T “Mesoporous membranes – a brief overview of recent developments”, *Topics in Catalysis*, **29**, 67 (2004)
- [3] Mahendran R, Malaisamy R, Mohan D “Preparation, characterization and effect of annealing on performance of cellulose acetate/sulfonated polysulfone and cellulose acetate/epoxy resin blend ultrafiltration membranes”, *Eur. Polymer J*, **40**, 623 (2004)
- [4] Glavchev I, Nikolov RN, Valchev P “Determination of evaporation rates of mixed solvents with the formation of thin films for membranes”, *Polymer Testing*, **22**, 529 (2003)
- [5] Porter MC “*Handbook of industrial membrane technology*”. NUEVA Jersey, U.S.A.: Noyes Publications, 1990.
- [6] Nouzaki K, Nagata M, Arani J, Idemoto Y, Koura N, Yanagishita H, Negishi H, Kitamoto D, Ikegami T, Haraya K “Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment”, *Desalination*, **144**, 53 (2002)
- [7] Scott K “*Handbook of industrial membranes*”. Kidlington, UK. Elsevier Advanced Technology, 1995.
8. Park HB, Shin HS, Lee YM, Rhim JH “Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol transport”, *J. Membrane Sci.*, **247**, 103 (2005)
9. Wang J, Fu C, Lin T, Yu L, Zhu S “Preparation of chiral selective membranes for electro dialysis separation of racemic mixture”, *J. Membrane Sci.*, **276**, 193 (2006)
10. Howell WR, Hilal N, Lovitt RW, Williams PM “Atomic force microscope studies of membranes: surface pore structures of diaflo ultrafiltration membranes”, *J. Colloid & Interface Science*, **180**, 350 (1996)