

Área: Engenharia de Alimentos

CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS PLANAS UTILIZADAS EM SEPARAÇÕES DE SOLVENTES LÍQUIDOS E PRESSURIZADOS DE ÓLEOS VEGETAIS

Rogério Marcos Dallago, Marco Di Luccio, José Vladimir de Oliveira,
Marcus Vinícius Tres*

*Laboratório de Termodinâmica Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos,
URI - Campus de Erechim*

**E-mail: mvtres@uricer.edu.br*

RESUMO

A caracterização de membranas comerciais utilizadas na separação de misturas óleo de soja refinado / n-butano e óleo de soja refinado / n-hexano foram estudadas neste trabalho utilizando diferentes membranas comerciais de ultrafiltração, com cortes que variam de 1 a 5 kDa. As membranas foram utilizadas na permeação das misturas óleo de soja refinado / n-butano nas razões mássicas de 1:3 (m/m) e 1:1 (m/m) em um módulo contínuo com fluxo tangencial e na permeação das misturas óleo de soja refinado / n-hexano, um módulo *dead-end* foi utilizado nas mesmas razões mássicas. As membranas foram caracterizadas por DSC (calorimetria diferencial exploratória), FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier), medição do ângulo de contacto (goniômetro), potencial zeta e MEV-EDS (microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raios-X), visando uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos neste processo de separação. Algumas membranas não apresentaram fluxo mensurável permeado para a mistura óleo de soja refinado / n-butano, fato este que pode estar relacionado à baixa hidrofobicidade das membranas. Ângulo de contato e medidas de potencial zeta apresentaram alterações na hidrofobicidade da superfície da membrana após a permeação. Espectros de FTIR mostraram que as membranas foram incrustadas pelo óleo, mesmo após a lavagem com solvente. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a permeação das misturas investigadas promovem algumas modificações na superfície das membranas nas condições experimentais investigadas. Também é mostrado que essas membranas poliméricas podem ser utilizadas em separações de óleos vegetais / solventes orgânicos de forma eficaz sem degradações.

Palavras-chave: Membranas poliméricas, caracterização de membranas, óleo de soja, solventes orgânicos.

1 INTRODUÇÃO

Separação utilizando membranas têm sido cada vez mais aplicadas na indústria de alimentos. O crescimento do número de estudos sobre a aplicação de processos utilizando a tecnologia de membranas no processamento de óleos vegetais tem sido observado nos últimos anos (MULDER, 2000; LIN et al., 2005). As vantagens dos processos de separação por membranas incluem a possibilidade de operação em temperaturas amenas, melhoramento da qualidade do produto, baixo consumo de energia, a possibilidade de fracionamento e concentração simultânea, fácil dimensionamento e operação do sistema (SUBRAMANIAN et al, 2004; SNAPE & NAKAGIMA, 1996; RIBEIRO et al., 2006; OCHOA et al., 2001, WU & LEE, 1999). Uma das principais limitações para a implementação desta tecnologia no processamento de óleos vegetais são encontrar membranas estáveis ao óleo e solventes orgânicos (CHERYAN, 2005).

Membranas poliméricas apresentam algumas desvantagens que limitam suas aplicações industriais, pois estas podem se deteriorar com o tempo quando utilizadas em ambientes desfavoráveis (TSUI & CHERYAN, 2004). Algumas classes de polímeros utilizados na fabricação de membranas exibem uma excelente resistência a solventes orgânicos. Membranas de poli(sulfona), poli(étersulfona), poli(amidas) e outros tipos de polímeros apresentam usos promissores nas separações de óleos vegetais de solventes orgânicos. Poli(sulfona) (PSU) é um dos mais populares materiais termoplásticos utilizados na fabricação de vários tipos de membranas de MF e UF. Este polímero fornece estabilidade estrutural e química o que aumenta a robustez de tais membranas. PSU, no entanto, é hidrofóbica, o que torna estas membranas mais suscetíveis à incrustação de solutos hidrofóbicos (ROUX et al., 2006). Poli(étersulfona) (PES) é um plástico de engenharia, que apresenta muitas características interessantes, tais como alta resistência mecânica e temperatura, boa resistência ao envelhecimento térmico e facilidade de processamento (MING-LIANG et al., 2005) . Poli(amidas) aromáticas (APA) são consideradas materiais de alta performance devido às suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas, que as tornam úteis para inúmeras tecnologias (CASSIDY, 1980; YANG, 1989; FINK, 2008; ALLEN et al, 1989).

A aplicação de membranas poliméricas no processamento de óleos vegetais têm sido considerada em vários estudos na literatura (LIN et al., 2005; SUBRAMANIAN et al., 2004; SNAPE & NAKAGIMA, 1996; RIBEIRO et al., 2006; OCHOA et al., 2001, WU & LEE, 1999; TRES et al., 2009). No entanto, estudos sistemáticos sobre a caracterização de membranas poliméricas após a permeação dos solutos orgânicos e solventes ainda são escassos na literatura.

Em um trabalho prévio de nosso grupo, um método para a separação de óleo de soja e n-butano pressurizado utilizando membranas poliméricas foi desenvolvido (TRES et al., 2009). O objetivo do presente estudo foi caracterizar as membranas utilizadas nas separações de óleo de soja refinado / n-butano e óleo de soja refinado / n-hexano utilizando diferentes métodos (DSC, FTIR, ângulo de contato, potencial zeta e MEV-EDS) para verificar se houve modificações nas superfícies das membranas durante o processo de permeação

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

Cinco métodos para caracterização foram utilizados nas membranas. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um calorímetro Perkin Elmer (DSC 7). As análises foram conduzidas na faixa de temperatura entre 0 e 300 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min para se medir a Tg e se estimar a flexibilidade das cadeias poliméricas.

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum 100) na faixa entre 4000–650 cm⁻¹. Medidas de ângulo de contato foram efetuadas em um goniômetro Dataphysics (OCA15EC) com volume de gota de 15 µL. Uma estimativa das modificações nas cargas elétricas da superfície das membranas foi realizada em um medidor de potencial Zeta Anton Paar (SurPASS) nos pHs entre 3,0 a 10,0. Os potenciais Zeta foram calculados a partir das medidas dos potenciais das correntes pela equação de Helmholtz-Smoluchowski. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com análises de raios X (MEV-EDS) (Quanta 200, FEI Company e INCA Penta FETx3, Oxford Instruments, respectivamente)

foram realizadas para monitorar a morfologia e observar modificações na estrutura das membranas. Previamente às análises de microscopia, as membranas eram fraturadas em nitrogênio líquido. As membranas eram depositadas em um disco de aço inox sobre uma fita dupla face e foram submetidas a um revestimento com um filme de ouro (300 Å). Todas as membranas foram limpas com n-pentano, n-butano e secas antes das análises.

Tabela 1 Especificações dos fabricantes sobre as membranas utilizadas neste trabalho.

Classe ^a	Fabricante	Material da membrana	Nome comercial	MWCO ^b ou retenção	Faixa de pH (25°C)	Fluxo de água (L/m ² h)
UF	GE-Osmonics	Poli(amida) composta	Sepa GE	1 kDa	2 – 11	30,6 (a 27,6 bar)
UF	GE-Osmonics	Poli(amida) / Poli(sulfona)	Sepa GH	1 kDa	2 – 11	34 (a 10,3 bar)
UF	GE-Osmonics	Poli(amida) / Poli(sulfona)	Sepa GK	2 kDa	2 – 11	28,9 (a 5,2 bar)
UF	GE-Osmonics	Poli(amida) / Poli(sulfona)	Sepa GM	4 kDa	2 – 11	34 (a 2,8 bar)
UF	GE-Osmonics	Poli (étersulfona)	Sepa PT	5 kDa	-	153 (a 3,4 bar)

^a UF: ultrafiltração.

^b Molecular weight cut-off: massa molar de corte.

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

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 et al., 1993).

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR para a membrana Sepa GE e Sepa PT antes da permeação da mistura óleo de soja/solventes orgânicos. Para fins quantitativos os resultados foram obtidos utilizando a mesma massa da amostra.

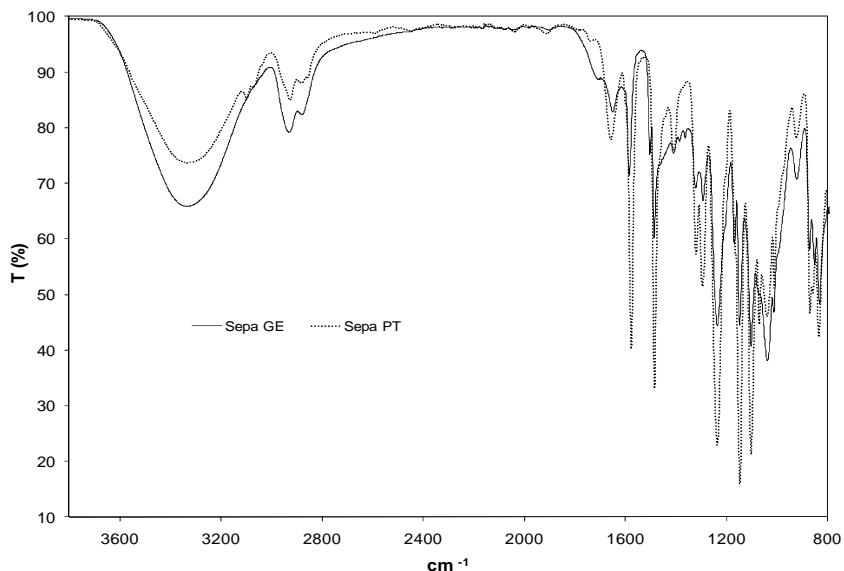


Figura 1 Espectros de infravermelho para as membranas Sepa GE e Sepa PT novas.

De acordo com informações fornecidas pelos fabricantes as membranas Sepa GE e Sepa PT são fabricadas com os polímeros poli(amida) e poli(étersulfona), respectivamente (Tabela 1).

Os espectros de ambas as membranas apresentam uma banda em 3300 cm^{-1} , que se refere ao estiramento do grupo NH da ligação peptídica típico de poli(amidas), e bandas entre 1000 e 1400 cm^{-1} , referindo-se aos grupos sulfônicos ($\text{S} = \text{O}$, $\text{O} = \text{S} = \text{O}$) de poli(sulfona) e característicos de poli(étersulfona) (KONAR et al., 1993; SILVESTEIN e WEBSTER, 2000). Esso mesmo espectro foi observado para as outras membranas de composição mista (poli(amida) / poli(sulfona)) usadas neste estudo, apenas com pequenas variações na intensidade dos sinais. Os resultados sugerem que todas as membranas, incluindo aquelas identificadas pelo fabricante como poli(amida) (Sepa GE) e poli(étersulfona) (Sepa PT) tem uma composição mista de poli(amida) / poli(sulfona) ou poli(étersulfona). Comparativamente, esta proporcionalidade pode ser estimada a partir da variação das intensidades nas bandas observadas nas faixas acima mencionados (Figuras 2 e 3).

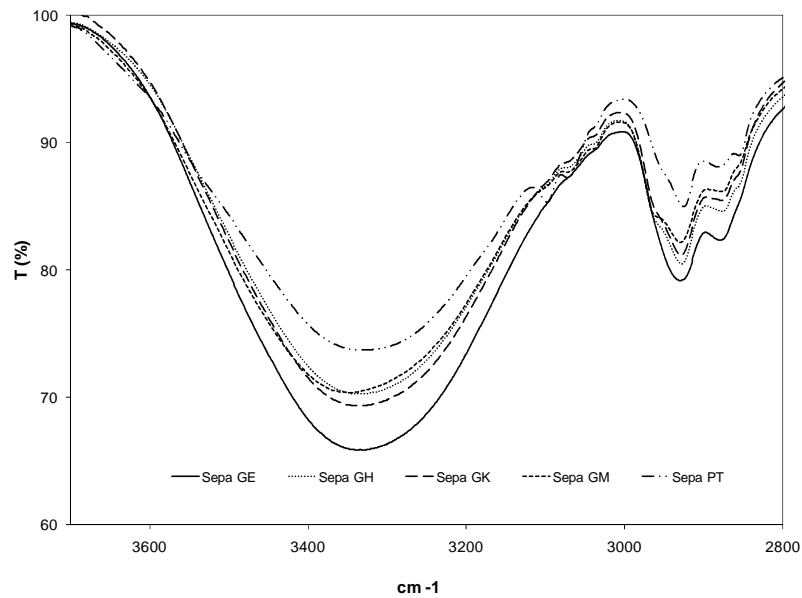


Figura 2 Espectros de infravermelho das membranas comerciais na região em torno de 3300 cm^{-1} , característica da poli(amida).

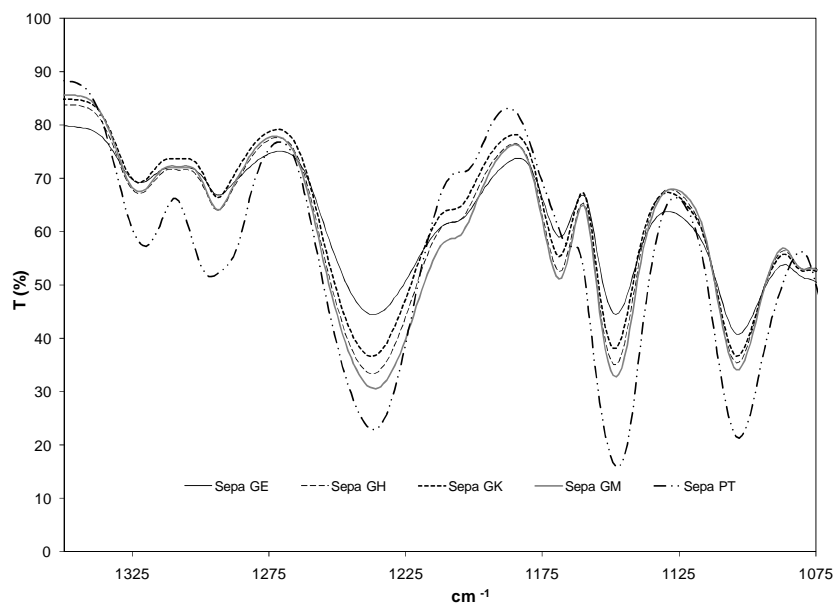


Figura 3 Espectros de infravermelho das membranas comerciais obtidos entre 1075 e 1350 cm^{-1} , uma região de alongamento dos grupos sulfônicos, característicos de poli(sulfona) e poli(étersulfona).

A membrana Sepa GE apresenta o espectro com a maior intensidade de banda em 3300 cm^{-1} , entre todas as membranas investigadas. Na ausência de dados quantitativos do fabricante, este resultado foi usado para identificar esta membrana como aquela com o maior nível de poli(amida) em sua composição. Considerando os valores das intensidades observadas para este alongamento dos grupos, o conteúdo de poli(amida) segue a tendência: Sepa GE > GK > GH ~ GM > PT. A tendência oposta (PT > GM > GH > GK > GE) foi observada para a intensidade das bandas na região entre 1075 e 1350 cm^{-1} , referindo-se aos grupos sulfônicos, característicos da poli(sulfonas) e poli(étersulfonas). Estas observações estão correlacionadas com a hidrofobicidade da membrana e será discutido posteriormente com os resultados de ângulo de contato.

A Figura 4 apresenta os espectros de FTIR obtidos entre 650-3700 cm^{-1} para membrana (Sepa GE), antes da permeação (nova) e após a separação das misturas de óleo de soja em n-butano e n-hexano.

Pode-se observar que os espectros das membranas utilizadas na separação de óleo apresentam a presença de uma banda característica do grupo carbonila ($\text{C} = \text{O}$) na região entre 1750 e 1650 cm^{-1} , indicando a presença de óleo residual na membrana após o ensaio de separação, mesmo após várias lavagens com solvente. A intensidade desta banda pode ser utilizada quantitativamente para estimar a quantidade de óleo incorporado na membrana, após os ensaios (GOBURDHUN et al., 2001). O sistema de membranas avaliado para a separação óleo/n-butano apresentou maior intensidade de sinal quando comparado com o sistema onde a alimentação era feita com óleo/ n-hexano. Esta tendência pode estar ligada à pequena diferença de polaridade entre os dois solventes. n-hexano tem uma polarizabilidade de 11,9 $\text{C m}^2 \text{V}^{-1}$, maior do que a do n-butano (8.2), o que significa maior suscetibilidade à ocorrência de um momento de dipolo transitório induzido quando submetidos a um campo elétrico ou a ação de uma molécula polar (LIDE, 1996). Esta hipótese é reforçada pela tendência observada para a intensidade das bandas entre 1750 e 1650 cm^{-1} , (óleo/n-butano > óleo/n-hexano), o que sugere que a incrustação na membrana pelo óleo foi maior quando a alimentação era uma mistura de óleo/n-butano. A maior solubilidade mútua de óleo/n-hexano reduz a quantidade de óleo residual incorporado a membrana, um comportamento relacionado com a regra de Traube (SHAW, 1992).

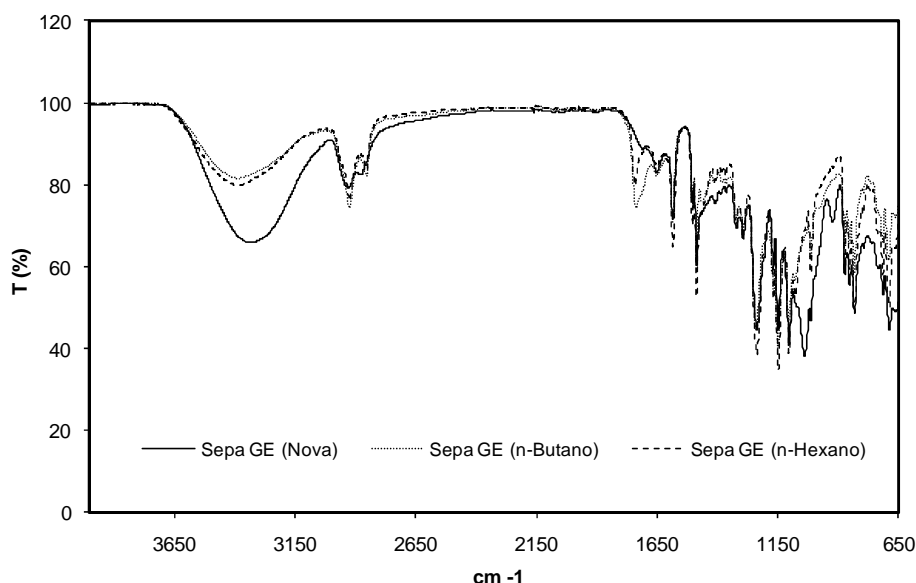


Figura 4 Espectros de infravermelho da membrana Sepa GE antes da permeação (nova) e após a separação das misturas de óleo de soja em n-butano e n-hexano.

2.2.2 ÂNGULO DE CONTATO E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

É reconhecido que uma superfície sólida é completamente molhada quando o ângulo de contato (θ) é igual a 0° e que o líquido não molha essa superfície quando $\theta > 90^\circ$ (GESSER, 2000). Dentro desta região, quanto maior o ângulo de contato, maior a hidrofobicidade do material. Resultados para este parâmetro, bem como a temperatura de transição vítrea, calculado a partir da análise de DSC são apresentados na Tabela 2.

Os resultados de ângulo de contato estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR, para as membranas novas, identificadas pelo fabricante como uma mistura de poli(amida) / poli(sulfona) (Sepa GH, Sepa GK e Sepa GM). O aumento do ângulo de contato (GK > GH > GM) segue o aumento na intensidade das bandas de sulfona do FTIR (1075 e 1350 cm^{-1}), sugerindo também que o conteúdo de poli(sulfona) / poli(étersulfona) é maior para a Sepa GM do que para a Sepa GK, que por sua vez tem um maior teor de polímero hidrofóbico que a Sepa GH. O aumento no teor de poli(sulfona) / poli(étersulfona) em relação à poli(amida) pode ser a causa do aumento na hidrofobicidade de superfície.

Tabela 2 Ângulo de contato e temperaturas de transição vítrea das membranas comerciais antes e após os experimentos de permeação.

Membrana	Ângulo de contato (°) ^a	Transição vítrea (T _g , °C) ^b
Sepa GE (Nova)	73,0 ± 0,5	160,15 ± 0,3
Sepa GE (n- Butano)	82,7 ± 0,7	162,83 ± 0,7
Sepa GH (Nova)	62,0 ± 1,1	160,92 ± 0,2
Sepa GH (n-Butano)	80,2 ± 0,5	157,49 ± 1,2
Sepa GK (Nova)	71,0 ± 1,4	169,81 ± 0,6
Sepa GK (n-Butano)	77,8 ± 1,3	158,97 ± 1,5
Sepa GM (Nova)	58,6 ± 1,7	166,48 ± 0,2
Sepa GM (n-Butano)	71,3 ± 0,3	166,72 ± 0,4

^a Volume da gota: 15 µL.

^b Temperatura de varredura de 0 a 300 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Após a permeação, o aumento do ângulo de contato de todas as membranas pode ser observado, mostrando que há um aumento em sua hidrofobicidade. Este aumento no ângulo de contato pode ser atribuído à incrustação da membrana pelo óleo de soja ou mesmo pela plastificação da superfície com o óleo. Esse comportamento também foi sugerido pelos resultados de FTIR (Figura 4). O aumento no ângulo de contato observado entre as membranas novas e as membranas utilizadas variou de 9,6% (Sepa GK) a 29% (Sepa GH). O aumento do ângulo de contato após a permeação não parece seguir uma tendência clara baseada na hidrofobicidade da membrana, justamente pelos diferentes níveis de incrustação e/ou plastificação.

Os valores da T_g (Tabela 2) encontrados para as membranas comerciais não estão de acordo com aqueles relatados para poli(amidas) alifáticas (30-82 °C) (BRANDRUP et al., 1999). No entanto, a T_g da poli(amida) aromática pode chegar até a 300 °C (WU e SHU, 2003). Relatos de T_g da poli(étersulfona) e poli(sulfona) são 227 e 186 °C, respectivamente (BRANDRUP et al., 1999). Uma vez que as membranas testadas neste trabalho são membranas compostas, comparações conclusivas são difíceis de estabelecer quando a composição quantitativa da membrana não é conhecida. Em alguns casos, apenas uma pequena diminuição na T_g é observada, o que sugere que a plastificação do polímero causada pelo óleo pode ocorrer.

2.2.3 POTENCIAL ZETA

O potencial zeta das membranas, antes e após o processo de separação em função do pH são apresentados nas Figuras 5 a 9. Todas as membranas apresentaram a mesma tendência, um aumento nas cargas negativas em relação ao pH, até um pH próximo de 10. Acima deste pH há uma estabilização da intensidade das cargas negativas presentes na superfície das membranas. As principais diferenças entre as membranas são em relação à região do pH isoelétrico e os valores de intensidade das cargas negativas presentes em sua superfície. Para a membrana Sepa PT nova o ponto isoelétrico situa-se entre o pH 4 e 5. Após os testes de separação, independentemente do solvente utilizado, o ponto isoelétrico diminui, bem como a intensidade da carga negativa na superfície. Ambas as mudanças podem ser relacionadas com a incrustação ou plastificação da membrana pelo óleo.

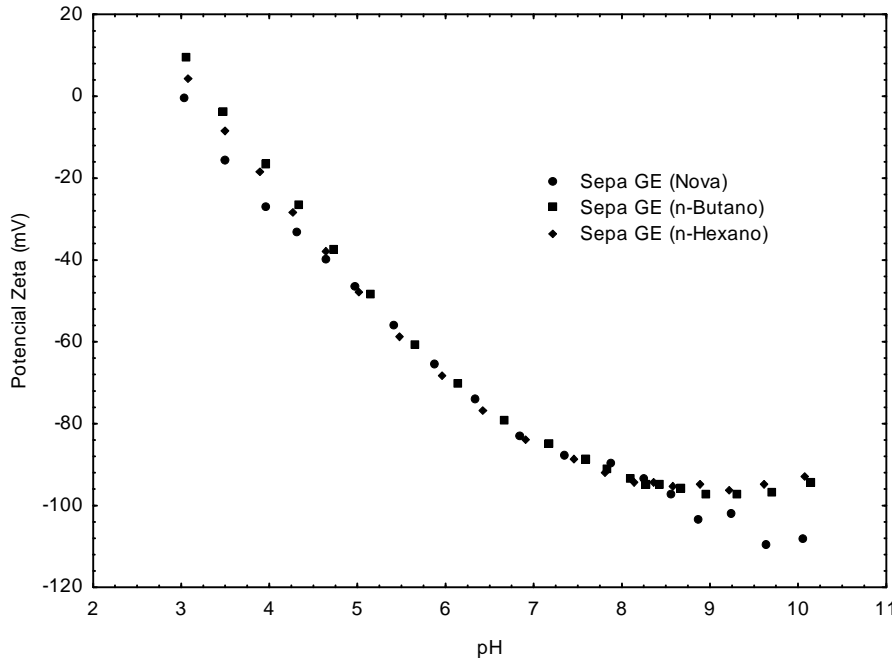


Figura 5 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GE antes e após as permeações.

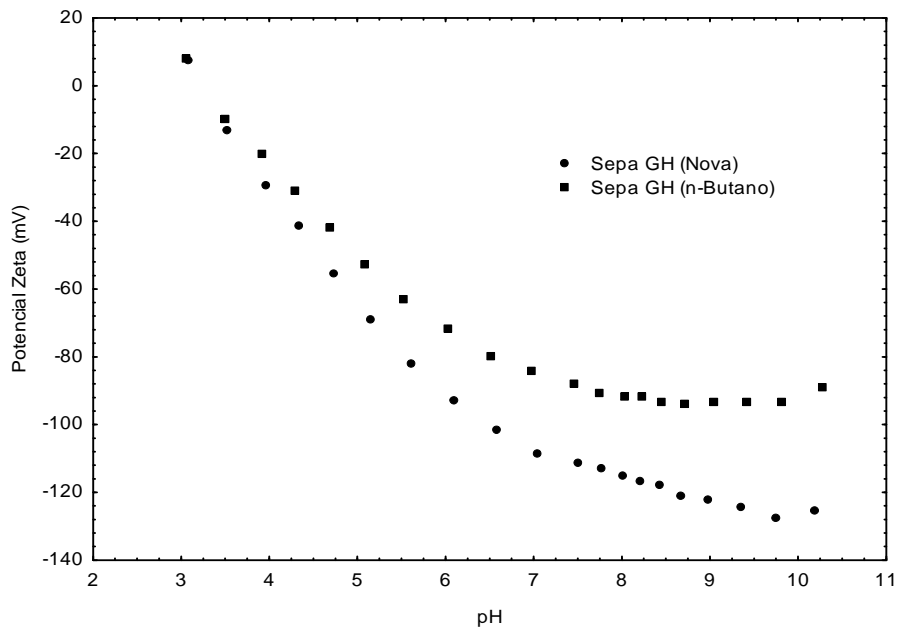


Figura 6 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GH antes e após as permeações.

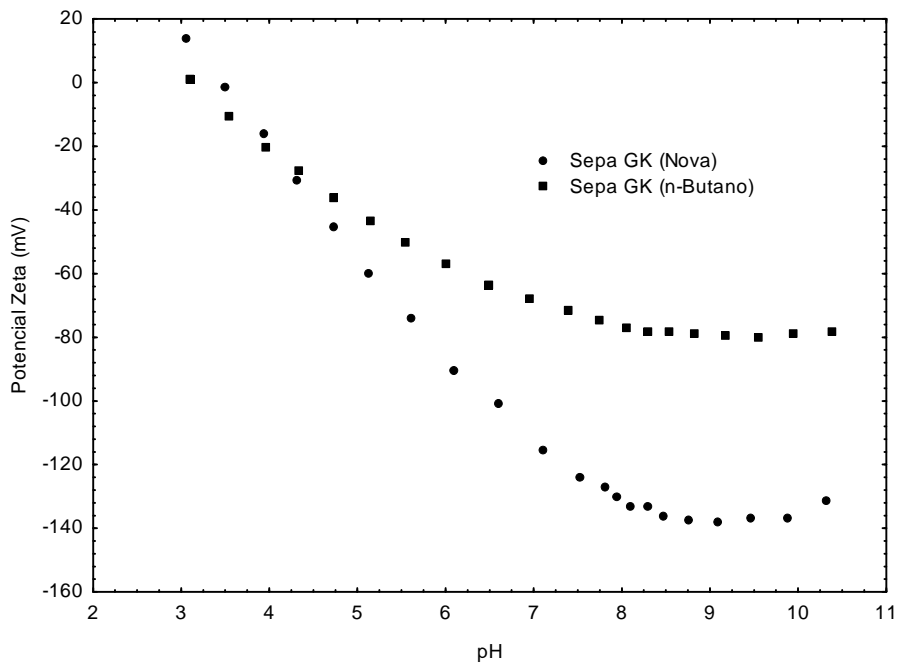


Figura 7 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GK antes e após as permeações.

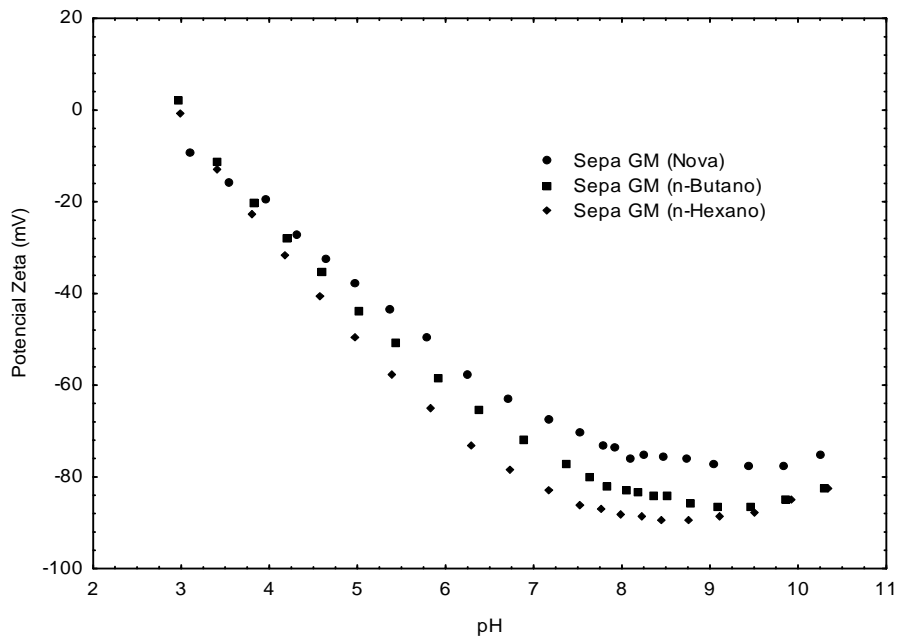


Figura 8 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa GM antes e após as permeações.

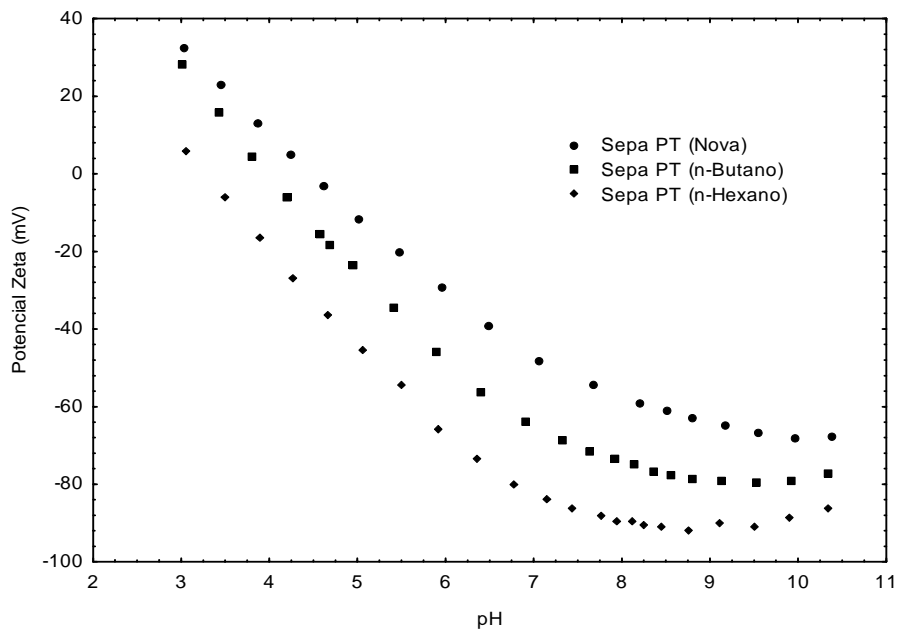


Figura 9 Resultados do potencial zeta da membrana Sepa PT antes e após as permeações.

Para Ernst et al. (2000), potenciais zeta de uma membrana de nanofiltração de poli(étersulfona) (PES 10, Celgard) foram determinados em uma única solução salina em diferentes concentrações. Valores de pH e os resultados foram comparados com as taxas de retenção dos eletrólitos no mesmo meio aquoso. Comportamento semelhante ao observado neste trabalho foi obtido por esses autores, onde um aumento das cargas negativas em relação ao pH, até um pH próximo a 9 foram verificadas.

Möckel et al. (1998) apresentam em seu trabalho que a superfície carregada de uma membrana plana de poli(sulfona) é ligeiramente positiva em $\text{pH} < 4$ e cada vez mais negativa com o aumento do pH até atingir um valor de -52 mV entre pH 8 e 10. O pH 4,0 é o ponto isoelétrico da superfície desta membrana de UF, neste sistema iônico em particular.

As medidas do potencial zeta para membranas de poli(amida) relatado por Hurwitz et al. (2010), revelou compressão de duas camadas com o aumento da força iônica e neutralização das cargas com a diminuição do pH.

2.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ANÁLISES DE RAIOS X (MEV-EDS)

A Figura 10 apresenta as micrografias das membranas Sepa GK, Sepa GM e Sepa PT novas e após a permeação das misturas binárias de óleo/n-butano. A morfologia das membranas observadas neste trabalho é consistente com os resultados obtidos por Kunita et al. (2005), onde observaram que a morfologia dessas três membranas são completamente distintas. A membrana Sepa PT (5 kDa) apresenta macro-vazios na sub-camada, o que diminui a resistência à permeação. Nenhuma das membranas estudadas apresentou importantes mudanças morfológicas resultantes do processo de separação, apesar da alta pressão e do longo tempo de operação empregado em alguns experimentos.

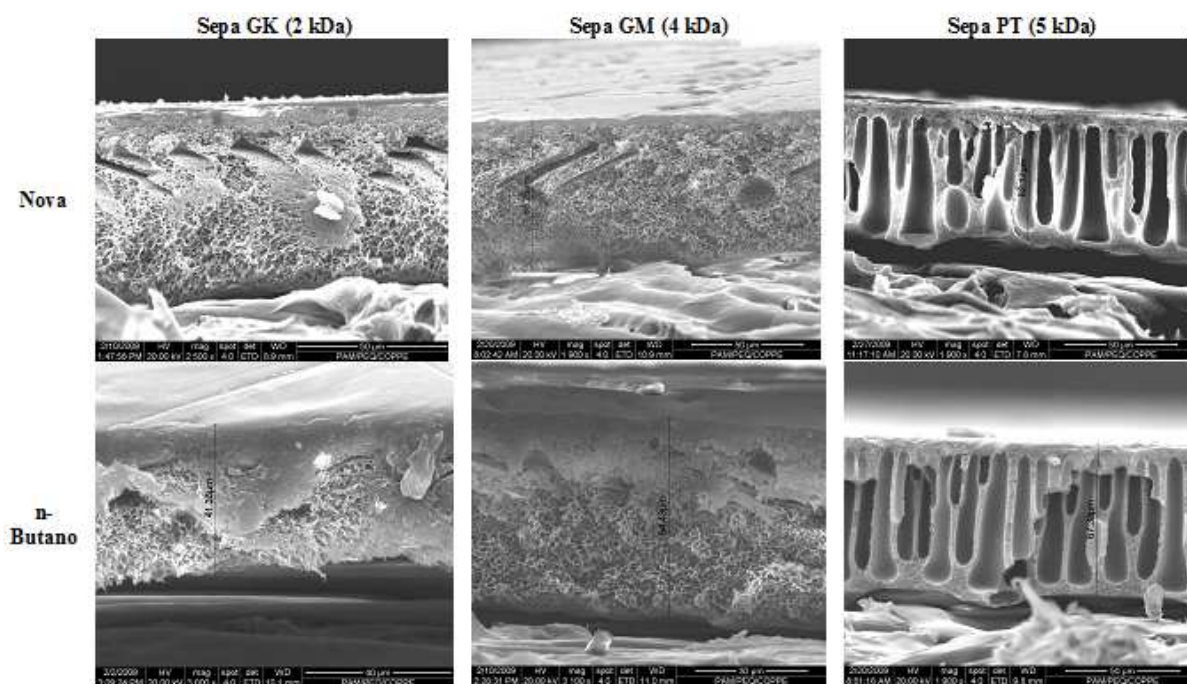


Figura 10 Micrografias eletrônicas das membranas Sepa GK, Sepa GM e Sepa PT, novas e após a permeação das misturas de óleo de soja refinado/n-butano.

3 CONCLUSÃO

Cinco membranas comerciais de ultrafiltração foram caracterizadas por DSC, FTIR, ângulo de contato, potencial zeta e MEV-EDS, antes e após a permeação de misturas de óleo de soja/solventes orgânicos.

A comparação dos valores de Tg foi difícil de obter, uma vez que as membranas testadas são membranas compostas, de composição desconhecida. As diferenças observadas entre as membranas novas e usadas sugerem que o fouling pelo óleo é um grande problema neste sistema, devido à deposição de óleo na superfície da membrana, mesmo após várias lavagens, e um baixo grau de plastificação da membrana formando polímeros causados pelo óleo.

Os resultados de FTIR sugerem que todas as membranas, incluindo aquelas identificadas pelo fabricante como poli(amida) (Sepa GE) e poli(étersulfona) (Sepa PT) tem uma composição mista de poli(amida) / poli(sulfona) ou poli(étersulfona). As medidas do

potencial zeta de todas as membranas apresentaram a mesma tendência, ou seja, um aumento de cargas negativas em relação ao pH.

Os resultados de ângulo de contato estão de acordo com os resultados obtidos por FTIR, para as membranas novas, identificadas pelo fabricante como uma mistura de poli(amida) / poli(sulfona) (Sepa GH, Sepa GK e Sepa GM). A análise por MEV-EDS mostraram que nenhuma das membranas estudadas apresentaram alterações morfológicas resultantes do processo de separação.

Os resultados obtidos neste trabalho com membranas comerciais de ultrafiltração, normalmente utilizadas para permeação de soluções aquosas podem ser usadas na permeação de misturas orgânicas sem degradação da membrana. O fouling na membrana também é uma questão em tais separações, uma vez que as caracterizações das membranas mostraram que vestígios de óleo podem ser encontrados na superfície da membrana, mesmo após inúmeras lavagens com solvente.

REFERÊNCIAS

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, 2nd. edition, 2000.

LIN, L., KÖSEOGLU, S. *Membrane Processing of Fats and Oils, Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Sons, Inc., 6th edition, 2005.

SUBRAMANIAN, R., NAKAJIMA, M., RAGHAVARAO, K.S.M.S., KIMURA, T. Processing vegetable oils using nonporous denser polymeric composite membranes, *Journal of American Oil Chemistry Society*, v. 81, p. 313–322, 2004.

SNAPE, J.B., NAJAJIMA, M. Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, *Journal of Food Engineering*, v. 30, p. 1–46, 2006.

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.

OCHOA, N., PAGLIERO, C., MARCHESE, J., MATTEA, M. Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes, *Separation and Purification Technology*, v. 22–23, p. 417–422, 2001.

WU, J.C., LEE, E. Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 154, p. 251–259, 1999.

- CHERYAN, M. Membrane technology in the vegetable oil industry, *Membrane Technology*, v. 2005, p. 5–7, 2005.
- TSUI, E., CHERYAN, M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol, *Journal of Membrane Science*, v. 237, p. 61–69, 2004.
- ROUX, S.P., JACOBS, E.P., VAN REENEN, A.J., MORKEL, C., MEINCKEN, M. Hydrophilisation of polysulphone ultrafiltration membranes by incorporation of branched PEO-block-PSU copolymers, *Journal of Membrane Science*, v. 276, p. 8–15, 2006.
- MING-LIANG, L., JIAN-QING, Z., WU, T., CHUN SHENG, P. Hydrophilic modification of poly(ethersulfone) ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles, *Applied Surface Science*, v. 249, p. 76–84, 2005.
- CASSIDY, P.E. *Thermally Stable Polymers*, Dekker, 1980.
- YANG, H.H. *Aromatic High-strength Fibers*, Wiley, 1989.
- FINK, J.K. *High Performance Polymers*, William Andrew Inc., 2008.
- ALLEN, G., BEVINGTON, B., EASTMOND, G.V., LEDWITH, A., RUSSO, S., SIGWALD, P. *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, v. 5, p. 373–383, 1989.
- 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.
- 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.
- SILVESTEIN, R.M., WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, LTC, 6^a. edição, 2000.
- GOBURDHUN, D., JHAUMEER-LAULLO, S.B., MUSRUCK, R. Evaluation of soybean oil quality during conventional frying by FTIR and some chemical indexes, *International Journal of Food Science & Nutrition*, v. 52, p. 31–42, 2001.
- LIDE, D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 77th edition, 1996.
- SHAW, D.J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 4th edition, 1992.
- GESSER, H.D. A demonstration of surface tension and contact angle, *Journal of Chemical Education*, v. 77, p. 58–59, 2000.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A. *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 4th edition, 1999.

WU, S., SHU, C. Synthesis and properties of soluble aromatic polyamides derived from 2,2-bis(4-carboxyphenoxy)-9,9-spirobifluorene, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 41, p. 1160–1166, 2003.

ERNST, M., BISMARCK, A., SPRINGER, J., JEKEL, M. Zeta-potential and rejection rates of a polyethersulfone nanofiltration membrane in single salt solutions, *Journal of Membrane Science*, v. 165, p. 251–259, 2000.

MÖCKEL, D., STAUDE, E., DAL-CIN, M., DARCOVICH, K., GUIVER, M. Tangential flow streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, v. 145, p. 211–222, 1998.

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.

KUNITA, M.H., RINALDI, A.W., GIROTTO, E.M., RADAVANOVIC, E., MUNIZ, E.C., RUBIRA, A.F. Grafting of glycidyl methacrylate onto polypropylene using supercritical carbon dioxide, *European Polymer Journal*, v. 41, p. 2176–2182, 2005.